

光催化 CO₂ 参与的 σ 键断裂羧基化反应研究进展

窦 谦^{a,b} 汪太民^{*,a} 李嗣锋^a
房丽晶^{a,b} 翟宏斌^{a,c} 程 斌^{*,a}

(^a 深圳职业技术学院 海洋生物医药研究院/博士后创新实践基地 广东深圳 518055)

(^b 中国科学院深圳先进技术研究院 生物医药与技术研究所 广东深圳 518055)

(^c 北京大学深圳研究生院 肿瘤化学基因组学国家重点实验室 广东深圳 518055)

摘要 二氧化碳(CO₂)作为温室气体的主要成分之一,也是目前最丰富的碳源之一. CO₂ 常常作为 C1 合成子,通过构建 C—C 键合成羧酸类化合物. 过渡金属催化的发展为 CO₂ 的转化和利用提供了有力的工具. 为了实现“双碳”战略目标,结合有机化学领域的研究热点,发展绿色、可持续的 CO₂ 转化和利用技术具有重要意义. 近年来,光催化合成技术的发展为 CO₂ 的转化和利用提供了新的契机. 系统阐述了光催化下 CO₂ 参与的 C—H、C—O、C—N 及 C—X 键的断键及羧基化反应.

关键词 光催化; CO₂; σ 键断裂; 羧基化

Recent Advances in Photocatalytic Carboxylation with CO₂ via σ -Bond Cleavage

Dou, Qian^{a,b} Wang, Taimin^{*,a} Li, Sifeng^a
Fang, Lijing^{a,b} Zhai, Hongbin^{a,c} Cheng, Bin^{*,a}

(^a Institute of Marine Biomedicine, Postdoctoral Innovation Practice Base, Shenzhen Polytechnic, Shenzhen, Guangdong 518055)

(^b Institute of Biomedicine and Biotechnology, Shenzhen Institute of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen, Guangdong 518055)

(^c State Key Laboratory of Chemical Oncogenomics, Peking University Shenzhen Graduate School, Shenzhen, Guangdong 518055)

Abstract Carbon dioxide (CO₂), as the main components of greenhouse gases, is one of the most abundant carbon sources at present. In organic chemistry, CO₂ is often used as C1 synthon to synthesize carboxylic acids by constructing C—C bond. Transition metal catalysis has developed as a powerful tool for the conversion and utilization of CO₂. In order to achieve the strategic goal of “double carbon”, it is of great significance to develop green and sustainable CO₂ conversion and utilization technology combined with contemporary hot topics in the field of organic chemistry. In recent years, the development of photocatalytic synthesis technology provided a new opportunity for the conversion and utilization of CO₂. The bond breaking of C—H bond, C—O bond, C—N and C—X bond and carboxylation reactions with CO₂ by photocatalysis strategy were systematically described.

Keywords photocatalysis; CO₂; σ -bond cleavage; carboxylation

* Corresponding authors. E-mail: wangtm@szpt.edu.cn; chengbin@szpt.edu.cn

Received June 2, 2022; revised July 13, 2022; published online August 10, 2022.

Project supported by the Innovation Platform for the Integration of Production and Education of Guangdong Provincial Education Department (No. 2021CJPT014), the Innovation Team of Guangdong Education Department (No. 2022KCXTD054), the Scientific Research Startup Fund for Shenzhen High-Caliber Personnel of Shenzhen Polytechnic (No. 6022310047k), the Shenzhen Science and Technology Innovation Committee (Nos. JSGG-20201103153800002, GJHZ20200731095412037, JCYJ20200109141808025) and the Post-doctoral Foundation Project of Shenzhen Polytechnic (No. 6021330006K).

广东省教育厅产教融合创新平台(No. 2021CJPT014)、广东省教育厅创新团队(No. 2022KCXTD054)、深圳职业技术学院深圳市高端人才科研启动(No. 6022310047k)、深圳市科技创新委员会(Nos. JSGG20201103153800002, GJHZ20200731095412037, JCYJ20200109141808025)及深圳职业技术学院博士后基金(No. 6021330006K)资助项目.

二氧化碳(CO_2)是空气中含量较多的一类气体,也是温室气体的主要成分之一.随着工业生产和经济社会的发展,二氧化碳的排放量逐渐增加,进而造成“温室效应”等严重的地球生态环境问题.2020年,我国率先提出“碳中和”与“碳达峰”的“双碳”战略目标,以减少二氧化碳的排放,缓解气候变暖等环境问题.因此,发展绿色、可持续及低碳经济是实现“双碳”战略目标的最佳途径.同时, CO_2 作为一种丰富、廉价无毒的C1合成子,它的利用和转化为实现“双碳”战略提供了新策略,并成为有机合成领域的一大研究热点^[1].

二氧化碳(CO_2)是碳原子的最高价态氧化物,具有很强的动力学和热力学稳定性,因此其化学反应活性较低.尽管如此,通过有机化学手段实现 CO_2 有效利用和转化的研究依旧被频频报道.羧酸及其衍生物是天然产物、药物分子和有机合成中间体中常见的结构单元^[2].以 CO_2 为羧基化试剂,通过C—C键构筑来实现羧酸化合物的合成是最直接有效的合成策略.研究初期,利用有机金属试剂如锌试剂和格氏试剂等强亲核试剂对 CO_2 直接亲核加成生成羧基化合物^[3].由于有机金属试剂反应活性高,对湿度敏感,使得此类反应的兼容性和可操作性较差.近年来,过渡金属催化技术的发展为 CO_2 参与的羧基化反应提供了有力的工具^[4].在过渡金属催化下,多种有机化合物如低活性的有机金属试剂、有机卤化物及碳氢化合物等可以与 CO_2 通过“氧化加成—还原消除”机理生成羧酸类化合物.然而,过渡金属催化的 CO_2 转化反应需要额外的有机配体以提高反应效率,有些需要高温高压等苛刻的反应条件,限制了其在工业生产和绿色发展中的应用.

光催化合成是利用光化学活性物质吸收光能后通过单电子转移(SET)或能量转移(ET)途径实现有机化合物可持续性转化的新方法^[5].具体地说,对于单电子转移过程,当光催化剂吸光后产生的激发态能提供电子或者接受电子,因此在某一特定的反应中光催化剂可作为单电子还原剂或者氧化剂.在光催化反应中,激发态的光催化剂与底物发生单电子转移过程产生自由基活性物种,进而实现多种有机反应.光催化反应大多在室温下进行,条件温和,底物适用范围广,并且以可再生的太阳光或者可见光为光源,充分体现出了绿色、可持续的特点.值得一提的是,光催化合成技术的发展为 CO_2 参与的羧基化反应带来了新的生机.在光催化下,利用温和的反应条件,可以实现 CO_2 高效高选择性转化,并且如将光催化与过渡金属催化巧妙结合,能实现一些具有挑战性的 CO_2 转化反应^[6].本文系统阐述了近年来光催化 CO_2 参与的羧基化反应进展,主要涉及 σ 键断键羧基化反应,并依据断键类型的不同进行分类阐述,包括

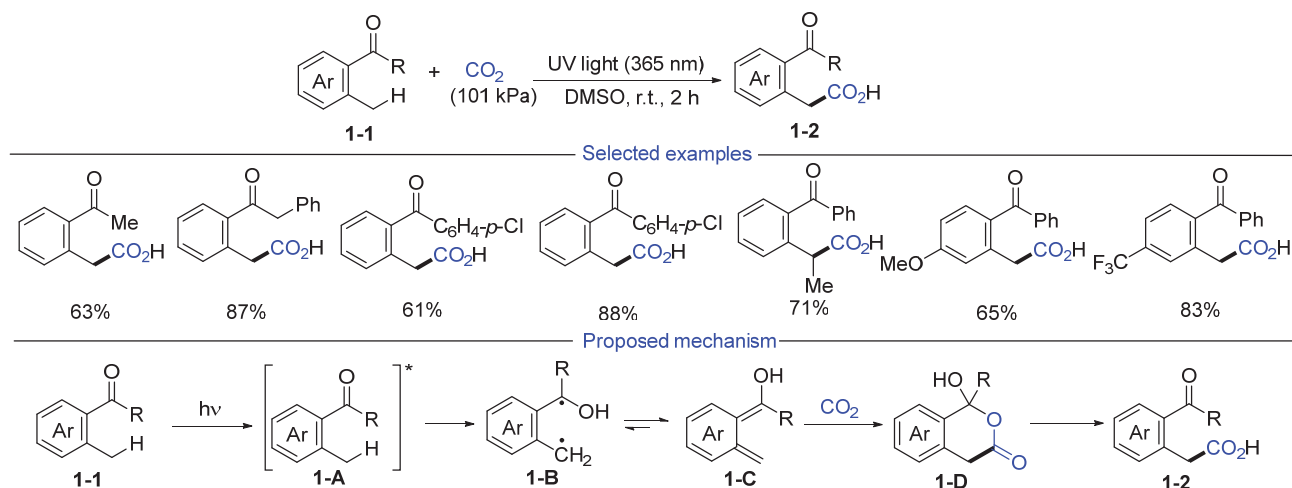
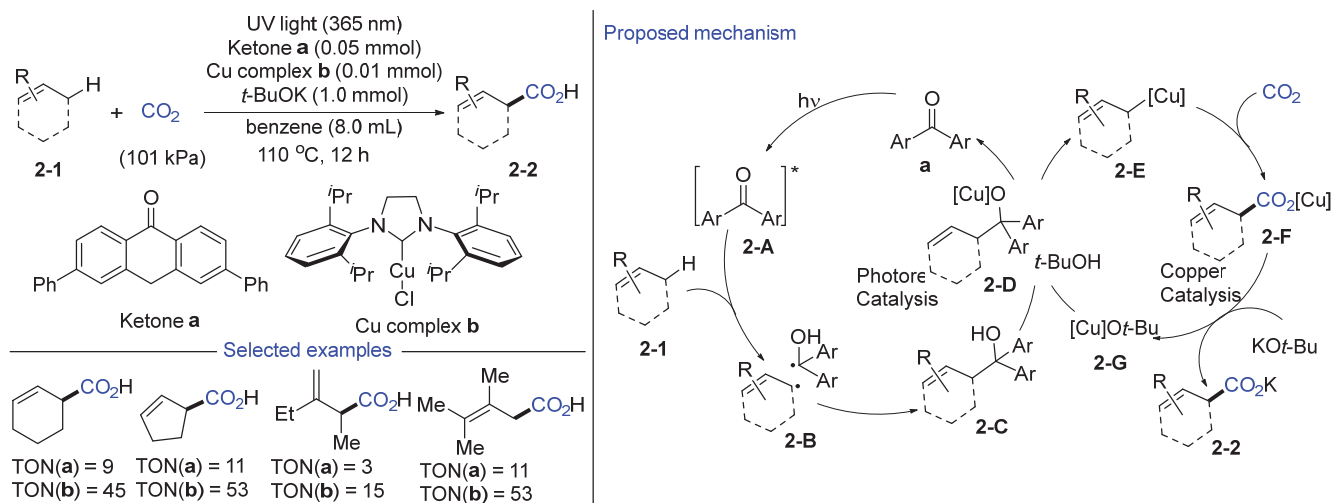
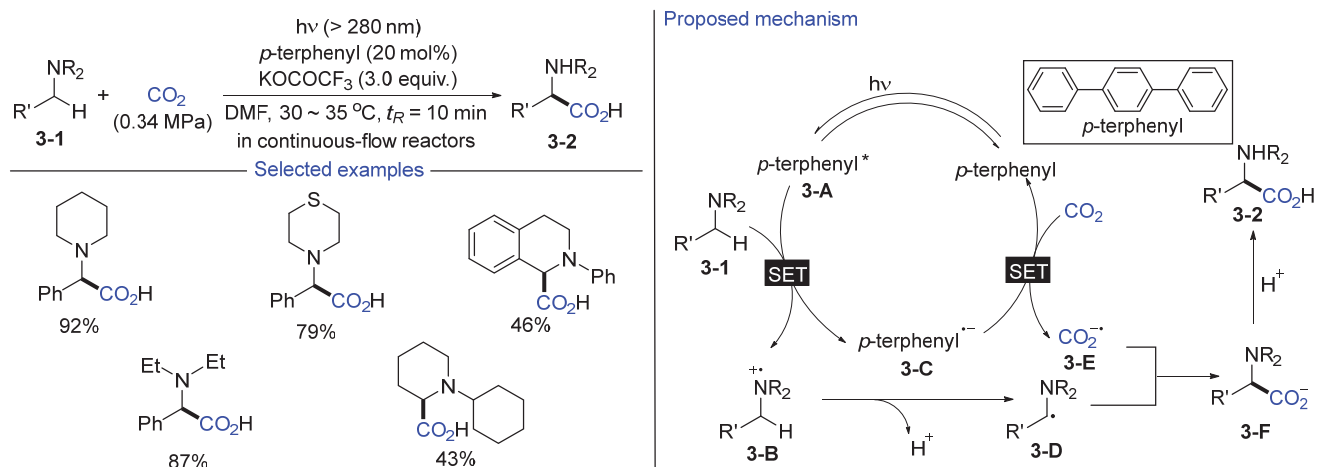
光催化 CO_2 参与的C—H、C—O、C—N以及C—X($\text{X}=\text{Br}, \text{Cl}, \text{F}$)键断键羧基化反应.希望通过总结当下光催化合成技术在 CO_2 的利用和转化领域所取得的突破性成果,以及光催化下 CO_2 参与的羧基化反应的底物适用范围和反应机制,为相关领域的研究起到一定的指导性作用.

1 光催化 CO_2 参与的C—H键羧基化反应

在众多的 CO_2 参与的羧基化反应中,C—H键的羧基化反应是最直接的,并且具有良好的原子经济性.由于C—H键的惰性,C—H键的直接羧基化反应具有挑战性.过渡金属催化技术的发展为 CO_2 参与的C—H键羧基化反应建立了坚实的基础.以往研究主要集中在芳基C—H键的羧基化反应,而过渡金属催化的烷基C—H的羧基化反应由于反应条件复杂苛刻及区域选择性差等问题研究较少^[7].光催化反应具有条件温和和选择性高的特点,为烷基C—H键的羧基化反应创造了更多可能.2015年,Murakami课题组^[8]利用具有光化学活性的邻烷基芳基酮为底物,以 CO_2 为羧基源,在无任何催化剂和添加剂的条件下通过紫外光诱导的策略实现了苄基的 $\text{C}(\text{sp}^3)$ —H键的羧基化反应(Scheme 1).在光照下,邻烷基芳基酮的羰基会激发成碳-氧双自由基,然后氧自由基攫取邻位烷基上氢原子得到1,4-双自由基中间体**1-B**,随后通过共振产生E式双烯体**1-C**和Z式双烯体.而Z式双烯体通过1,5-氢迁移会形成起始原料邻烷基芳基酮.最后具有较长寿命的E式结构与 CO_2 发生[4+2]环加成反应生成六元环内酯中间体并开环得到目标化合物**1-2**.值得一提的是,当太阳光作为反应光源时,反应也能顺利进行.

随后该课题组^[9]于2016年报道了在光和铜协同催化下 CO_2 参与的烯丙基 $\text{C}(\text{sp}^3)$ —H键的羧基化反应(Scheme 2).反应具有良好的底物适用性和区域选择性.作者提出了可能的反应机理,在紫外光照射下,芳基酮类光催化剂**a**的激发态攫取烯丙基碳上氢原子得到烯丙基自由基**2-B**和二芳基苄醇自由基,紧接着发生自由基偶联生成中间体烯丙基叔醇**2-C**.然后中间体**2-C**在铜催化剂与叔丁醇钾形成的铜络合物**2-G**的作用下失去质子生成烷氧基铜中间体**2-D**.该中间体以碳-碳键断裂的形式通过 β -碳消除方式得到烯丙基铜**2-E**和光催化剂**a**.最后烯丙基铜**2-E**与 CO_2 发生亲核加成反应生成羧酸铜物种**2-F**,并与*t*-BuOK进行配体交换得到羧酸钾盐**2-2**,同时叔丁醇铜催化剂**2-G**得到再生循环.

2017年,Jamison课题组^[10]将光催化和流动化学巧妙结合,高效快捷地合成了多取代的氨基酸类化合物(Scheme 3).反应以三联苯为光催化剂,在光照下实现

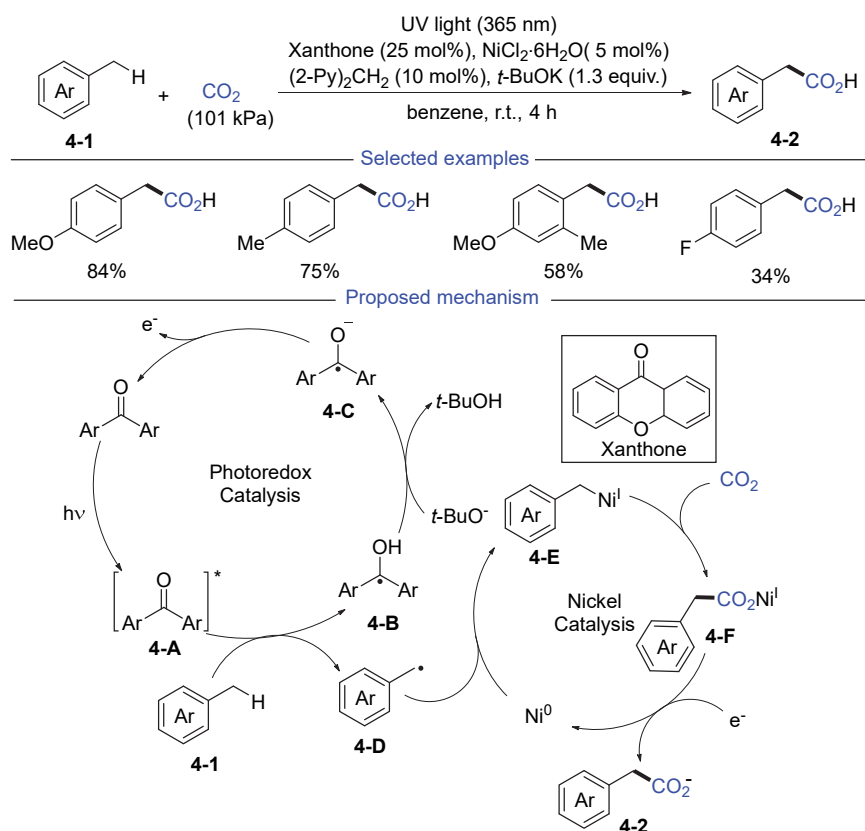
图式 1 光驱动下 CO₂ 参与的邻烷基芳基酮 C(sp³)-H 键羧基化反应Scheme 1 Light-driven C(sp³)-H bonds carboxylation of *o*-alkylphenyl ketones with CO₂图式 2 光/铜双催化下 CO₂ 参与的烯丙基 C(sp³)-H 键羧基化反应Scheme 2 Light/copper dual catalyzed carboxylation of allylic C(sp³)-H bonds of alkenes with CO₂图式 3 光催化下 CO₂ 参与的胺类化合物的 C(sp³)-H 键羧基化反应Scheme 3 Photocatalyzed C(sp³)-H bonds carboxylation of amines with CO₂

叔胺烷基 $C(sp^3)-H$ 键与 CO_2 的直接羧基化反应. 在机理研究部分, 作者利用荧光淬灭证明了叔胺与激发态光催化剂发生单电子转移. 结合已有相关的报道, 作者提出了可能的反应机理. 在光照下, 激发态的光催化剂 **3-A** 与叔胺 **3-1** 发生单电子转移生成自由基中间体 **3-B** 和光催化剂自由基负离子中间体 **3-C**. 接着中间体 **3-B** 失去质子形成碳自由基 **3-D**. 而中间体 **3-C** 与 CO_2 发生单电子转移形成 CO_2 自由基负离子 **3-E**. 最后, 碳自由基 **3-D** 与中间体 **3-E** 通过自由基偶联反应生成氨基酸负离子 **3-F**, 进而得到质子生成氨基酸类化合物.

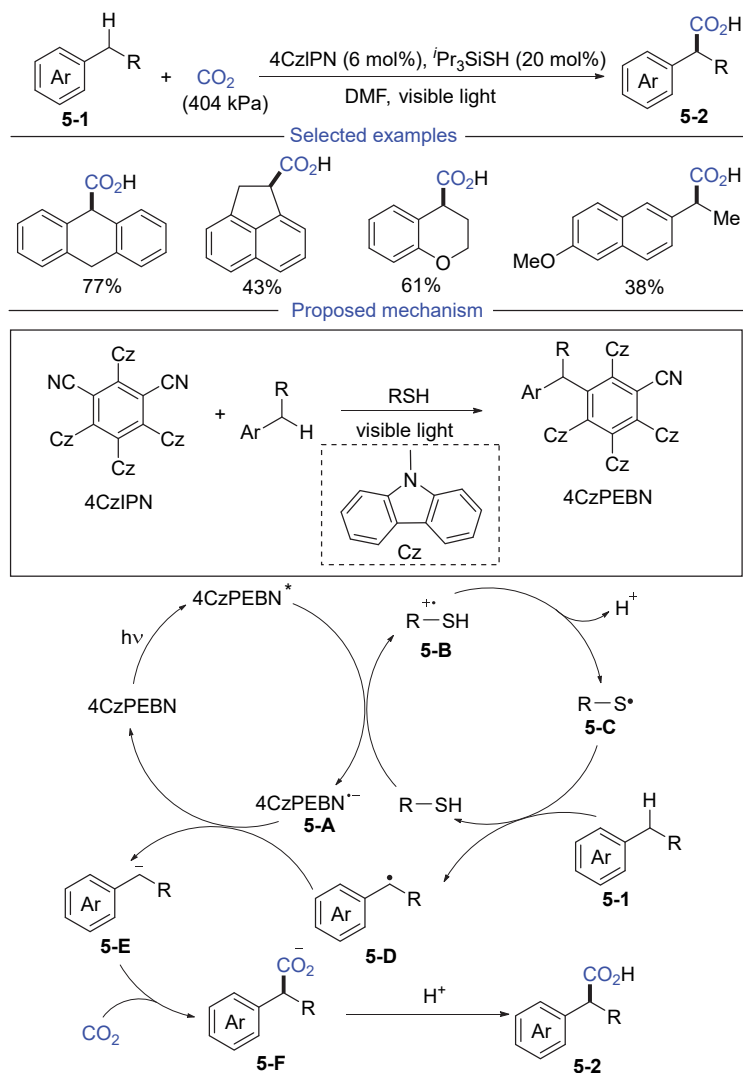
2019年, Murakami等^[11]以氧杂蒽酮为光催化剂, 氯化镍为共催化剂, 叔丁醇钾为碱, 在波长为365 nm的紫外光照射下实现了苄基 $C(sp^3)-H$ 键的羧基化反应 (Scheme 4). 该反应不仅能够兼容甲基取代的芳烃化合物, 还能对环烷烃和长链烷烃进行羧基化. 对于可能的反应机理, 作者认为激发态的氧杂蒽酮 **4-A** 攫取苄基上的氢原子生成苄基自由基 **4-D** 和二芳基苄醇自由基 **4-B**. 随后, 在碱性条件下苄醇自由基 **4-B** 失去质子变成的苄醇自由基负离子 **4-C** 与 $Ni(I)$ 发生单电子转移使得光催化剂再生循环, 并再生 $Ni(0)$ 参与过渡金属催化循环. 与此同时, 苄基自由基 **4-D** 与 $Ni(0)$ 形成苄基镍物种 **4-E**,

接着 CO_2 插入生成醋酸镍(I)盐 **4-F**. 最终, 醋酸镍(I)盐从二芳基苄醇自由基负离子得到一个电子被还原为苄基羧酸阴离子, 并产生 $Ni(0)$ 参与过渡金属催化循环.

在以上报道中, 我们可以看出反应都以紫外光为激发光源, 但是紫外光源能量高, 操作性差. 可见光催化主要采用 450 nm 左右光源, 反应条件温和, 可操作性强. 因此, 发展可见光催化下的 CO_2 参与的羧基化反应具有深远意义. 2019年, König课题组^[12]发展了可见光催化下无过渡金属参与的 CO_2 转化为羧基的合成方法 (Scheme 5). 作者利用有机光催化剂和氢转移试剂, 在可见光照射下对苄基 $C(sp^3)-H$ 键进行羧基化反应. 该方法具有优异的底物兼容性, 不仅适用于苯环上含有不同取代基的烷基苯, 还适用于9,10-二氢蒽及1,2-二氢萘等多环底物. 为了进一步证实反应的实用性, 作者成功应用该反应到药物分子的合成中, 通过一步羧基化反应合成了含有2-芳基丙酸片段的药物分子例如非诺洛芬和氟比洛芬等. 在机理研究控制实验基础上, 作者提出了可能的反应机理. 在该反应中, 真正作为光催化剂的是加入的有机光敏剂(4CzIPN)与底物 **5-1** 在光照和硫醇作用下形成的4CzPEBN. 在光照下, 4CzPEBN的激发态单电子氧化硅硫醇生成硅硫醇自由基正离子 **5-B**, 同



图式4 光/镍双催化下 CO_2 参与的苄基 $C(sp^3)-H$ 键羧基化反应
Scheme 4 Light/nickel dual catalyzed carboxylation of benzyl $C(sp^3)-H$ bonds with CO_2



图式 5 有机光敏剂催化下 CO_2 参与的苄基 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ 键羧基化反应

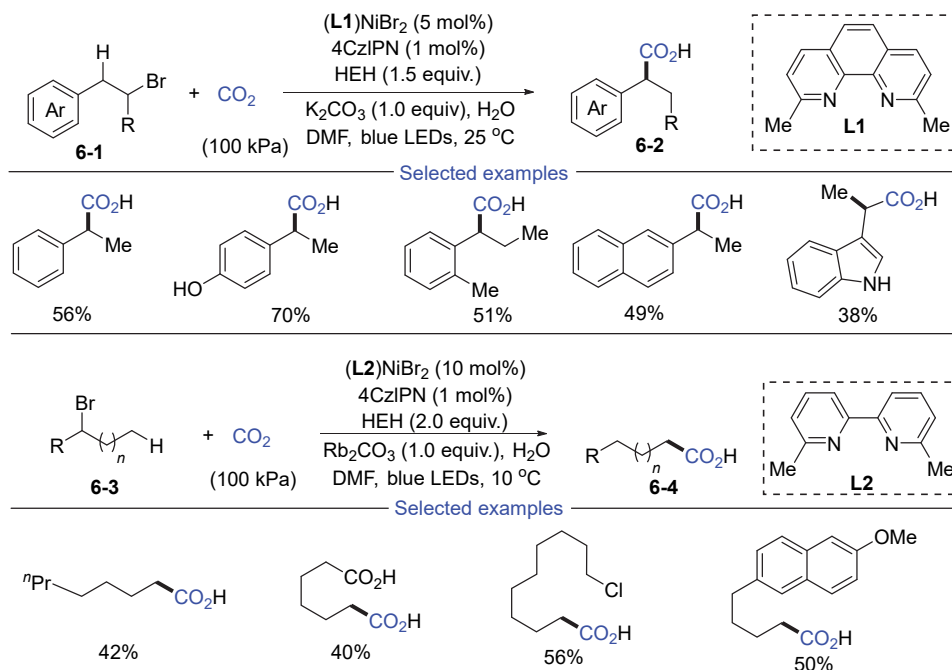
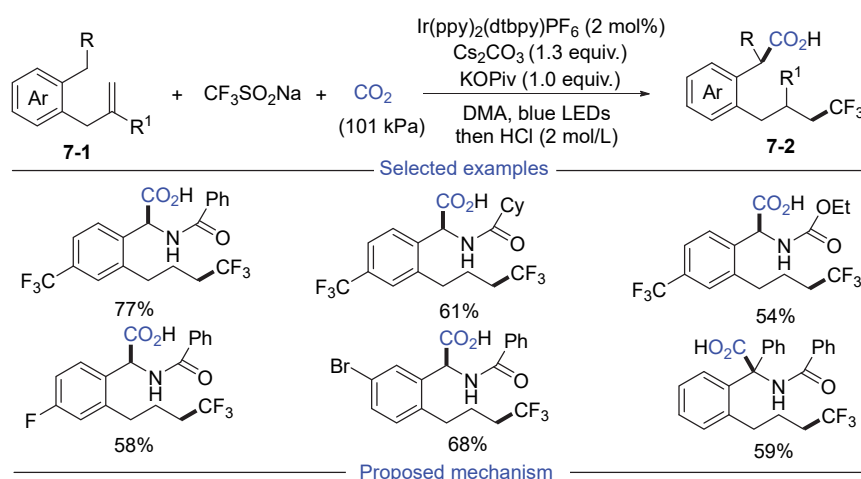
Scheme 5 Organic photosensitizer catalyzed carboxylation of benzyl $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ bonds with CO_2

时 4CzPEBN 被还原成自由基负离子 **5-A**。之后自由基正离子 **5-B** 脱掉一个氢质子，形成的硅硫基自由基 **5-C** 攫取底物 **5-1** 上的氢原子产生苄基自由基 **5-D**。随后苄基自由基 **5-D** 与自由基负离子 **5-A** 发生单电子转移得到苄基碳负离子 **5-E**，同时得到 4CzPEBN 实现催化循环。最后，苄基碳负离子 **5-E** 捕获 CO_2 形成负离子 **5-F** 并捕获氢质子得到目标化合物 **5-2**。作者通过有机双催化体系，高效绿色地实现了 CO_2 转化和利用。

与此同时，该课题组在与 Martin 课题组^[13]合作利用有机光敏剂与过渡金属催化剂的共催化体系，通过远程 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ 活化顺利地实现 CO_2 参与的羧基化反应 (Scheme 6)。作者首先以取代的苄基溴化物为 CO_2 受体，在溴化镍和有机光敏剂 (4CzIPN) 的协同催化下，加入 1,4-二氢吡啶和碳酸钾，利用 2,9-二甲基-1,10-菲啰啉 (**L1**) 与镍催化剂的配位调控作用，以较好的选择性实现了苄位羧基化反应。基于以上结果，作者通过镍催化剂

和 6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶 (**L2**) 的配位作用，在温和条件下实现了烷基长链溴化物的脱溴远程 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ 羧基化反应，并且反应以较高的选择性得到末端羧酸化合物。

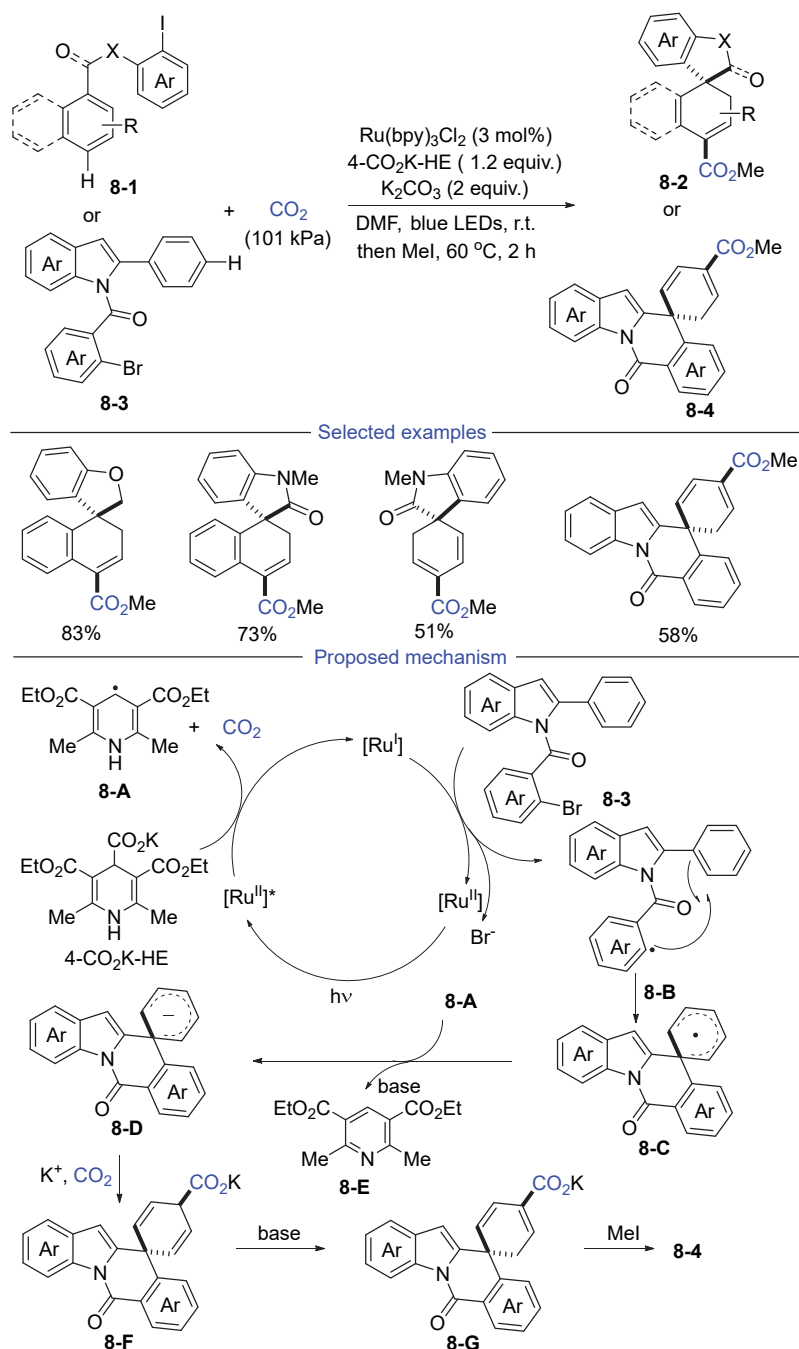
2020 年，余达刚课题组^[14]报道了可见光催化下通过非活化烯烃的官能团化反应实现的苄位 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ 羧基化反应 (Scheme 7)。反应条件温和，底物适用范围广，合成了一系列含氟官能团的羧酸化合物。基于机理控制实验和密度泛函理论 (DFT) 计算，作者认为光激发的 Ir(III) 光催化剂被 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Na}$ 还原淬灭并释放一个 CF_3 自由基 **7-A** 和一个 Ir(II) 物种。三氟甲基自由基 **7-A** 与非活化烯烃 **7-1** 双键进行自由基加成产生一个碳自由基 **7-B**。然后，碳自由基 **7-B** 以远程和位置选择性的方式，经过速率决定步骤 1,5-氢原子转移 (1,5-HAT) 过程产生更稳定的苄基自由基 **7-C**。同时，中间体 **7-C** 可被 Ir(II) 物种还原，以提供苄基阴离子物种 **7-D**，并再生所需的 Ir(III) 光催化剂。最后苄基阴离子对 CO_2 的亲核进攻

图式 6 光/镍双催化下 CO₂ 参与的烷基溴化物的远程 C(sp³)-H 键羧基化反应Scheme 6 Light/nickel dual catalyzed remote C(sp³)-H bonds carboxylation of alkyl bromides with CO₂图式 7 可见光催化的未活化烯烃与 CO₂ 的远程 C(sp³)-H 键羧基化反应Scheme 7 Visible-light photoredox-catalyzed remote C(sp³)-H bonds carboxylation of unactivated alkenes with CO₂

和质子化得到羧酸化合物 **7-2**。

以上介绍了光催化 CO_2 参与的烷基 C—H 羧基化反应, 芳基 C—H 键是否能实现羧基化反应? 2021 年, 李纲课题组^[15]报道了利用可见光催化芳基卤代物与 CO_2 发生分子内自由基螺环化和远程芳基 C—H 羧基化反应 (Scheme 8)。该策略通过光催化的还原去芳构化及羧基化过程高效地合成了一系列具有潜在药用价值的三维结构的羧酸衍生物。根据机理控制实验, 作者提出了可能的反应机理。二价钌催化剂在光照下产生的激发态被

4-CO₂K-HE 淬灭得到一价钌物种和二氢吡啶自由基 **8-A**, 并释放出二氧化碳。接着, 卤代烃 **8-3** 被一价钌物种还原产生重要的中间体芳基自由基 **8-B**, 而一价钌被氧化成二价钌物种实现催化循环。自由基 **8-B** 通过 6-*exo-trig* 环化和去芳香化得到螺环自由基 **8-C**。随后, 二氢吡啶自由基 **8-A** 与螺环自由基 **8-C** 发生单电子转移得到螺环碳负离子 **8-D**, 同时生成的吡啶正离子在碱作用下芳构化生成吡啶化合物 **8-E**。螺环碳负离子 **8-D** 亲核进攻二氧化碳形成羧酸阴离子 **8-F**, 并在碱的作用下



图式 8 可见光催化下 CO_2 参与的芳基 C—H 键羧基化反应
Scheme 8 Visible-light photoredox catalyzed aryl C—H bonds carboxylation with CO_2

双键重排得到中间体 **8-G**. 最后, 中间体 **8-G** 与碘甲烷反应生成最终产物 **8-4**.

随后, 席婵娟课题组^[16]报道了类似的研究工作, 他们利用有机光敏剂 **4CzIPN**, 在温和的条件下通过自由基串联环化和羧基化反应, 以邻卤代芳基醚为底物, 合成了含苯并二氢呋喃结构的螺环羧酸类衍生物(Scheme 9). 该反应具有很高的化学选择性和良好的官能团兼容性. 作者通过荧光淬灭实验证明了二异丙基乙基胺(DIPEA)与激发态光敏剂发生单电子转移. 对于可能的反应机理, 作者认为首先激发态的光敏剂被 DIPEA 淬灭得到光敏剂自由基负离子和自由基正离子 **9-A**. 光敏剂自由基负离子与邻卤代芳基醚 **9-1** 发生单电子转移并脱掉卤负离子得到芳基自由基 **9-B**, 同时产生光敏剂完成催化循环. 随后, 芳基自由基 **9-B** 发生分子内自由基环化反应得到螺环自由基中间体 **9-C**, **9-C** 被光敏

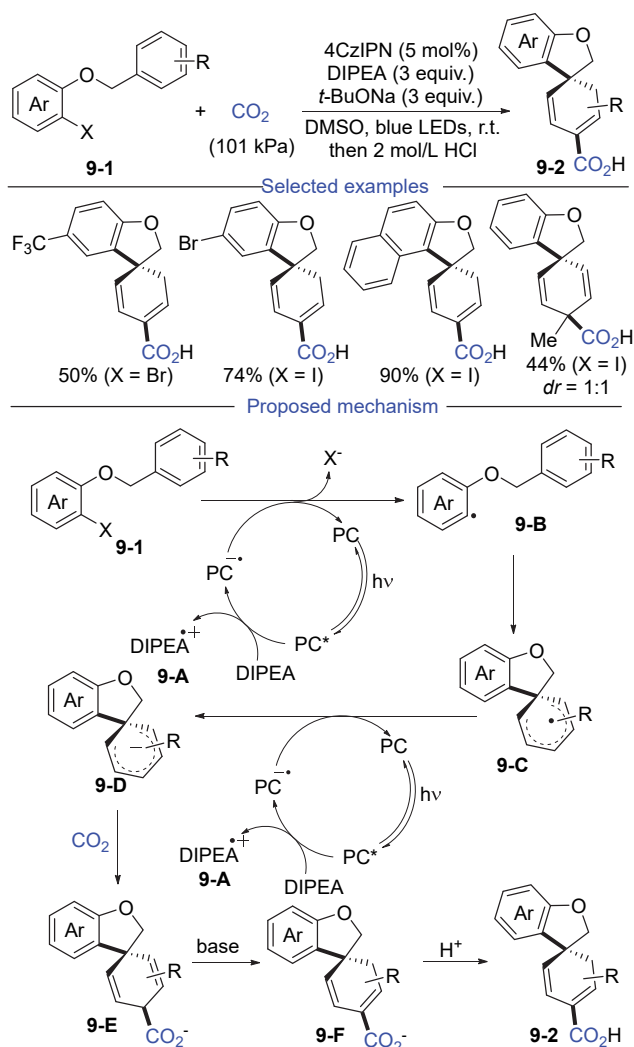
剂的自由基负离子进一步单电子还原生成螺环碳负离子 **9-D**. 然后, 螺环碳负离子 **9-D** 被 CO_2 捕获得到羧酸负离子 **9-E**. 最后, 在碱的作用下发生双键重排得到中间体 **9-F**, 该中间体被质子化得到目标化合物螺环羧酸类化合物 **9-2**.

2 光催化 CO_2 参与的 C—O 键羧化反应

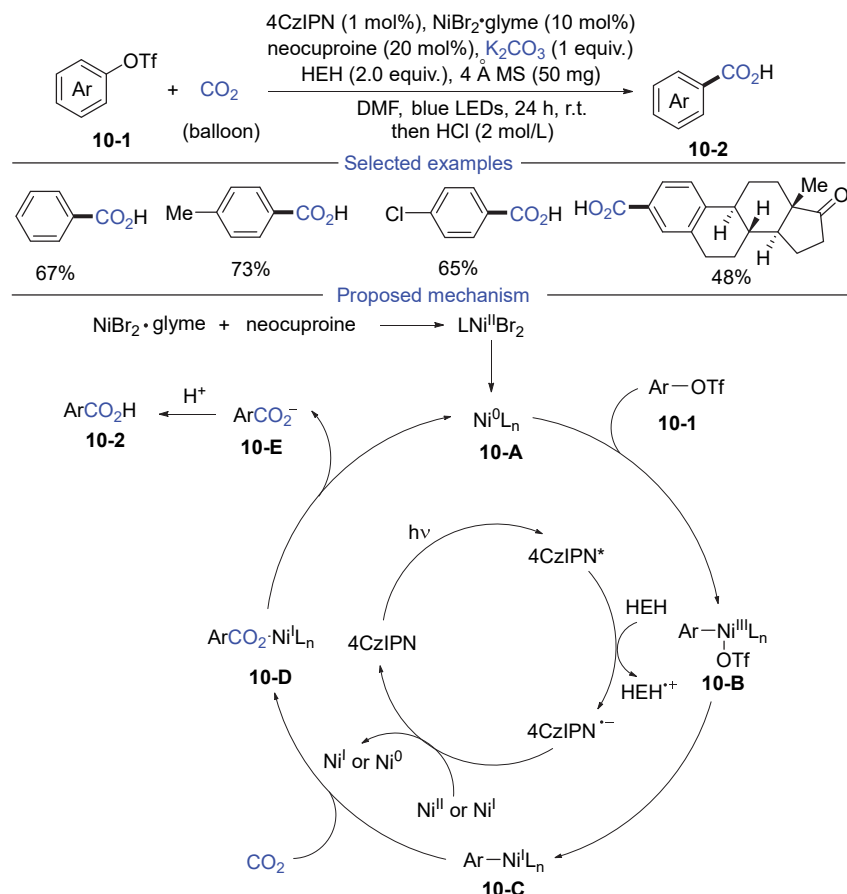
近年来, 羟基化合物如酚和醇的化学转化在有机合成领域引起了广泛关注. 然而, 由于羟基化合物中 C—O 键的高解离能及羟基的酸性, 其通过 C—O 断裂实现羟基化合物的直接转化和利用仍然是一个挑战. 因此, 将羟基化合物转化为酯类、醚类、金属锂或钠盐等预活化化合物, 可以显著降低 C—O 键的键能, 并消除羟基酸性的影响. 基于这种策略, 过渡金属催化体系为羟基化合物的转化和利用提供了有力的支持^[17]. 结合羟基化合物的转化和 CO_2 的高效利用, 一些 C—O 键的羧基化反应被研究和报道, 这里主要讨论光催化下 CO_2 参与的 C—O 键羧基化反应.

2017 年, König 与合作者^[18]报道了在有机光敏剂与过渡金属镍的协同催化下, 以碳酸钾为 CO_2 源, 通过芳基 C—O 键断裂实现了三氟甲磺酸芳基酯的羧基化反应(Scheme 10). 反应不仅能够兼容氯原子, 还适用于复杂药物分子雌酚酮的后期羧基化修饰. 为了研究反应机理, 作者先后进行了自由基捕获实验、荧光淬灭实验及光谱电化学实验. 作者在以上结果基础上, 提出了可能的反应机理. 首先, 溴化镍催化剂与加入的配体发生配体交换得到 Ni(II) 物种, 该物种被有机光敏剂自由基负离子单电子还原得到参与过渡金属催化循环的 Ni(0) 物种 **10-A**. 其中有有机光敏剂自由基负离子来源于激发态光敏剂与 1,4-二氢吡啶的单电子转移. 随后, Ni(0) 通过氧化加成插入到酚类衍生物 **10-1** 的 C—O 键中得到 Ni(II) 物种 **10-B**. 镍物种 **10-B** 被有机光敏剂自由基负离子还原得到 Ni(I) 物种 **10-C**, 接着 CO_2 插入形成 C—C 键, 产生羧酸镍中间体 **10-D**. 此时, 有机光敏剂自由基负离子进一步还原中间体 **10-D** 得到芳基甲酸离子, 也使得 Ni(0) 物种再生并参与循环.

为了进一步拓展光催化下 CO_2 参与的 C—O 键断裂羧基化反应的适用范围, Iwasawa 课题组^[19]在 2019 年发展了过渡金属钯与可见光敏催化剂协同催化的 C—O 键羧基化反应(Scheme 11). 作者首先考察了芳基底物的兼容性, 含有卤素、三氟甲基和酯基的底物都以优异的产率得到相应的目标化合物. 接着, 作者以烯基三氟甲磺酸酯为底物, 在最优条件下通过 C—O 键断裂实现了一系列环状烯烃和链式烯烃的直接羧基化反应. 对于该羧基化反应, 其反应机理与 Scheme 10 中的机理相似.

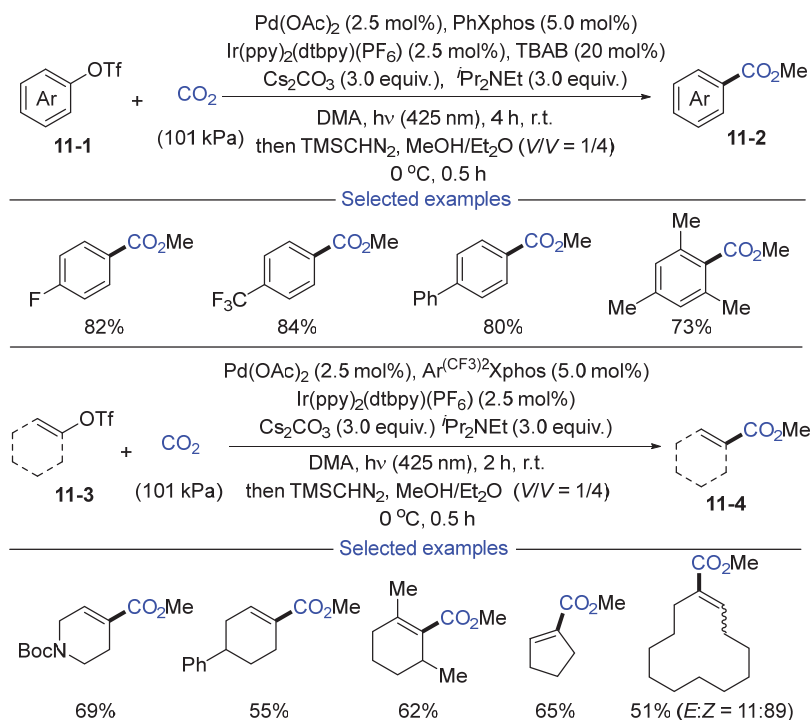


图式 9 有机光敏剂催化 CO_2 参与的芳基 C—H 键羧基化反应
Scheme 9 Organic photosensitizer catalyzed aryl C—H bonds carboxylation with CO_2



图式 10 可见光/镍双催化下 CO₂ 参与的芳基 C—O 键羧基化反应

Scheme 10 Visible-light photoredox/nickel dual catalyzed aryl C—O bonds carboxylation with CO₂



图式 11 可见光/钯双催化下 CO₂ 参与的芳基和烯基 C—O 键羧基化反应

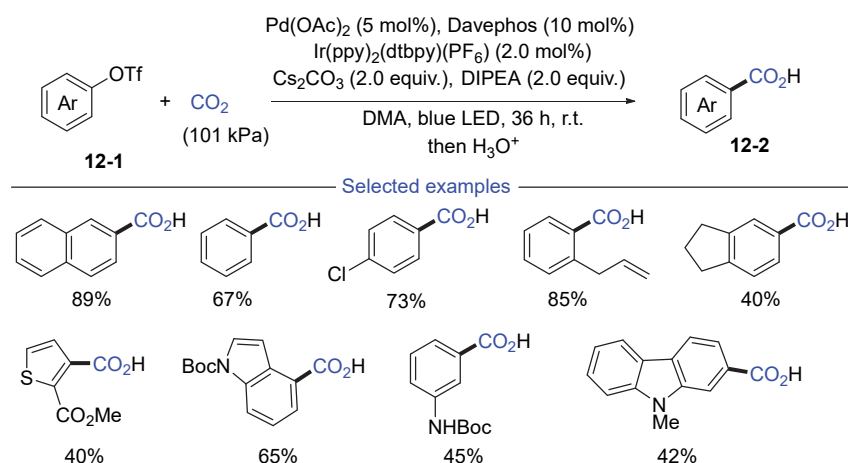
Scheme 11 Visible-light photoredox/palladium dual catalyzed aryl and alkenyl C—O bonds carboxylation with CO₂

与此同时, Jana 课题组^[20]也报道了过渡金属钯催化剂与可见光敏催化剂协同催化的 C—O 键活化及羧基化反应(Scheme 12). 在最佳反应下, 作者不仅对底物官能团兼容性进行了考察, 并且将该方法成功应用到药物分子阿达帕林(Adapalene)及抗癌药物贝沙罗丁(Bexarotene)的合成.

2022 年, Iwasawa 课题组^[21]在之前工作的基础上, 利用过渡金属钯催化剂与可见光敏催化剂协同催化, 实现了苄醇衍生物碳酸酯的 C—O 键断裂及羧基化反应(Scheme 13). 在最优条件下, 含有各种取代基的苄基底物都能很好地参与反应, 以中等偏上的产率得到相应的苄基羧酸化合物. 作者利用该方法一步反应获得了抗炎药 Felbinac 和萘普生, 体现了其在药物合成中的潜在应用价值. 基于该课题组发展的芳基和烯基三氟甲基磺酸酯的 C—O 键断裂及羧基化反应, 作者提出了一个与 Scheme 10 中机理相似的反应机理.

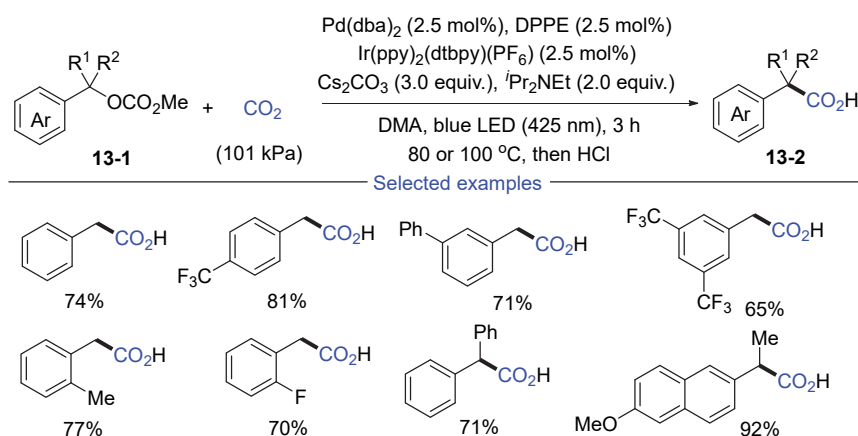
从以上所报道的工作可以看出, 不管是酚类衍生物

还是苄醇类衍生物, 其光催化的 C—O 键断裂及羧基化反应需要额外的过渡金属催化剂和有机配体的协助才能顺利完成, 大大限制了该方法在工业生产中的应用. 因此发展绿色可持续的 CO₂ 的转化和利用方法更具有吸引力. 2022 年, 余达刚课题组^[22]报道了一种在可见光下有机光敏剂催化的苄醇衍生物的 C—O 键断裂及羧基化反应(Scheme 14). 各种含有一级、二级和更具挑战性的三级 C—O 键的苄醇衍生物都能发生 C—O 断裂, 进而与 CO₂ 发生羧化反应, 生成高附加值的芳基乙酸, 如布洛芬、萘普生、非诺洛芬和氟比洛芬, 该方法具有广泛的底物范围和良好的官能团耐受性. 基于自由基捕获实验、同位素标记实验及荧光淬灭实验, 作者提出了可能的反应机理. 首先, 在可见光下, 激发态的有机光敏剂 **14-A** 被 *N,N*-二异丙基乙胺(DIPEA)淬灭得到光敏剂自由基负离子 **14-B** 和 *N,N*-二异丙基乙胺自由基正离子. 紧接着苄醇衍生物 **14-1** 与光敏剂自由基负离子 **14-B** 发生单电子转移使得 C—O 键断裂得到苄基自由基 **14-C**,



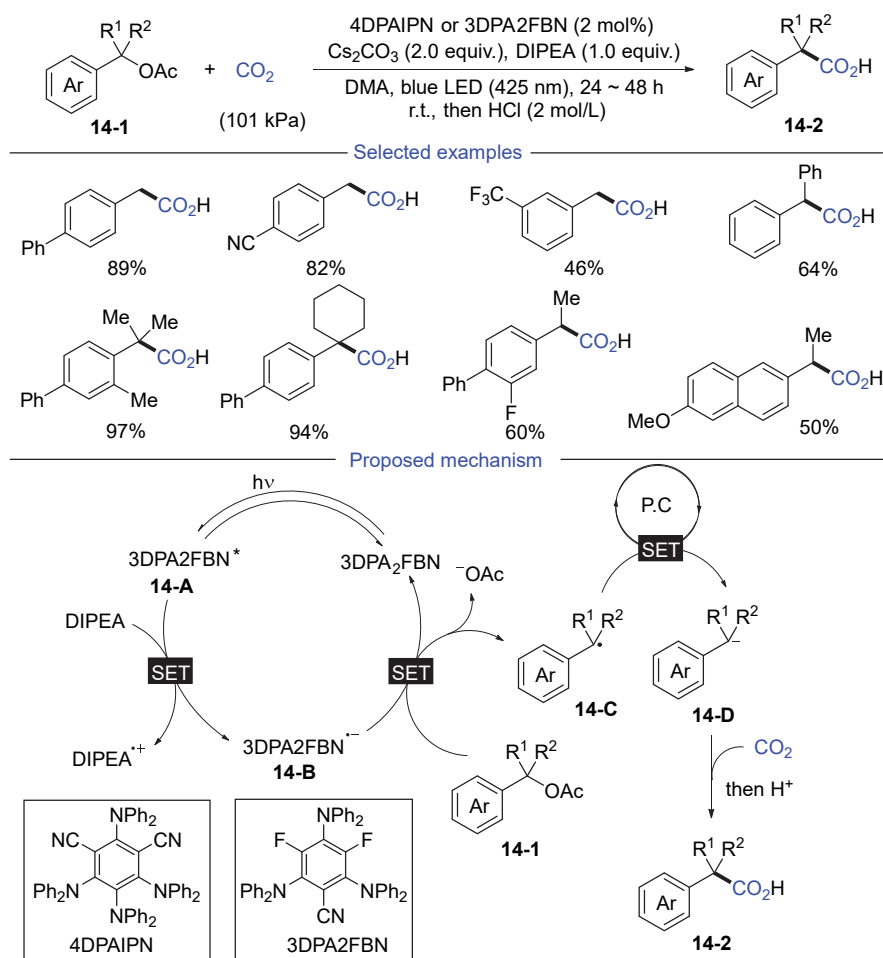
图式 12 可见光/钯双催化下 CO₂ 参与的芳基 C—O 键羧基化反应

Scheme 12 Visible-light photoredox/palladium dual catalyzed aryl C—O bonds carboxylation with CO₂



图式 13 可见光/钯双催化下 CO₂ 参与的苄基 C—O 键羧基化反应

Scheme 13 Visible-light photoredox/palladium dual catalyzed benzyl C—O bonds carboxylation with CO₂



图式 14 有机光敏剂催化下 CO_2 参与的苄基 C—O 键羧基化反应
Scheme 14 Organic photosensitizer catalyzed benzyl C—O bonds carboxylation with CO_2

并再生有机光敏剂完成光催化循环。最后苄基自由基 **14-C** 进一步被光催化产生苄基负离子 **14-D**，进而质子化得到目标化合物 **14-2**。

通过对酚类或者醇类化合物进行预活化将其转化成具有更高反应活性的衍生物，是实现 C—O 键断裂的主要途径。那么，对于光催化下 CO_2 参与的 C—O 键断裂及羧基化反应，是否可以不需要对酚类或醇类化合物预活化直接进行转化？2022 年，夏纪宝课题组^[23]发展了可见光催化苄醇 C—O 键直接裂解的新策略，在温和的可见光催化条件下，通过四苯硼酸钠生成的中性二苯硼自由基活化自由醇实现 C—O 键活化(Scheme 15)，并将这一策略成功应用到自由醇如伯、仲和叔苄醇与二氧化碳的亲电交叉偶联反应，来合成羧酸化合物。作者还对反应机理进行了深入研究，包括荧光淬灭实验、自由基捕获实验、交叉实验及 ^{18}O 标记实验。结合机理研究控制实验和密度泛函理论(DFT)计算，作者提出了可能的反应机理。首先，在可见光照射下，激发态的光催化剂单电子氧化四苯硼阴离子产生四苯硼自由基 **15-A**

和 Ir(II)物种四苯硼自由基，**15-A** 随即脱掉一分子联苯得到二苯基硼自由基 **15-B**。紧接着二苯基硼自由基 **15-B** 与苄醇 **15-D** 作用，迅速脱掉一分子二苯基硼酸 **15-F**，同时产生苄基自由基 **15-G**。最后苄基自由基 **15-G** 与 Ir(II)发生分子间单电子转移得到苄基阴离子 **15-H**，质子化后得到相应的羧酸化合物。同时，Ir(II)被单电子氧化成 Ir(III)参与可见光催化循环。

在可见光催化下，除了苄醇与 CO_2 发生 C—O 键羧基化反应外，烯丙醇也能发生类似的过程。席婵娟课题组^[24]报道了可见光与过渡金属镍双催化体系下烯丙醇可以发生 C—O 键断裂羧基化反应(Scheme 16)。反应在室温、常压 CO_2 氛围中进行，以廉价的 Hantzsch 酯为还原剂，以高立体选择性合成了各种含有双键的链式羧酸。作者通过机理研究发现水和二氧化碳协同预活化烯丙醇的羟基。首先，光敏剂(4CzIPN)在光照下形成的激发态与 Hantzsch 酯发生单电子转移产生光敏剂的自由基负离子和 Hantzsch 酯自由基正离子。同时，镍催化剂与配体形成的络合物与光敏剂的自由基负离子发生单

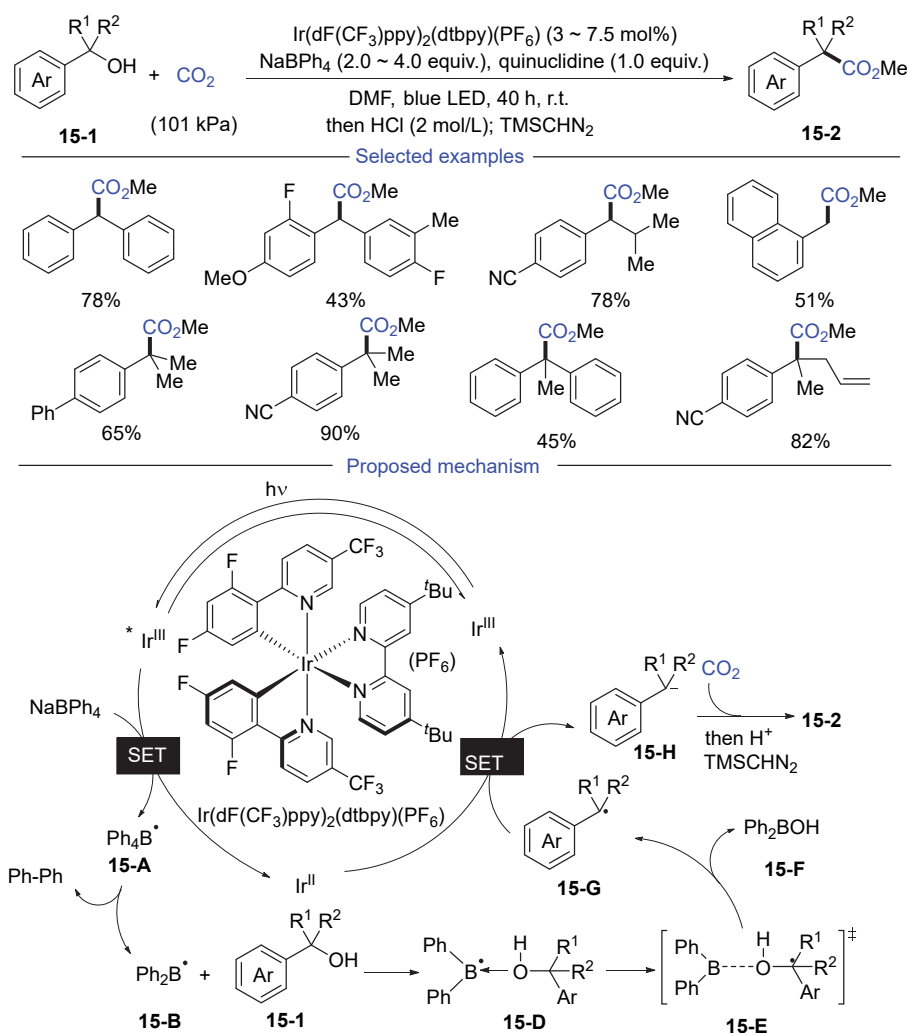
电子转移被还原生成零价镍物种 **16-A**. 在水和二氧化碳的共同作用下, 烯丙醇被预活化成烯丙基碳酸酯 **16-B**. 接着, 零价镍 **16-A** 氧化插入到烯丙基碳酸酯 **16-B** 的 C—O 键形成 π -烯丙基镍中间体 **16-C**. 在 LiOAc 的作用下发生配体交换得到中间体 **16-D**, 并且在刚性配体的控制下区域选择性地生成末端镍(II)物种 **16-D**. 然后, 在光敏剂的自由基负离子的作用下, 末端镍(II)物种 **16-D** 被单电子还原成末端镍(I)物种 **16-E**, 随后 CO₂ 插入得到羧酸镍(I)物种 **16-F**. 最后, 光敏剂的自由基负离子单电子还原羧酸镍(I)物种 **16-F** 再生零价镍实现催化循环, 同时生成的羧酸根离子 **16-G** 被进一步甲基化得到最终产物 **16-2**.

3 光催化 CO₂ 参与的 C—N 键羧化反应

胺类化合物是一种重要的精细化学品, 在有机合成中常作为丰富且易于获得的起始原料. 由于氨基有着高

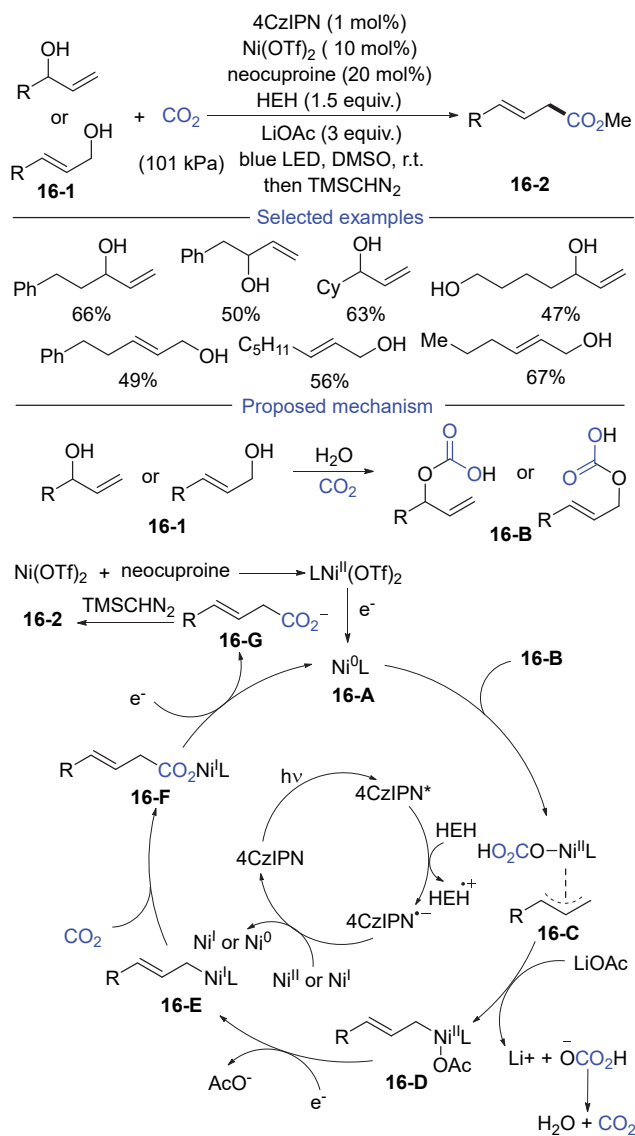
的键离解能和反应性, 因此通过 C—N 键的直接活化来实现胺类化合物的转化仍然是一个挑战. 通过化学手段将胺类化合物预活化成酰胺、磺酰胺、三氮烯、重氮盐和 Katritzky 盐已成为实现 C—N 键活化最具有吸引力的方法^[25]. 季铵盐是一类高效的亲电试剂, 很容易从胺类化合物制得, 被广泛应用于过渡金属催化的与各种有机金属化合物(有机镁、硼、锌、锂、锡和铝)的交叉偶联反应中^[26]. 光催化体系发展为季铵盐化合物通过 C—N 键的活化来参与有机反应提供了更加温和绿色的方法.

2018 年, 余达刚课题组^[27]首次报道了可见光催化下四烷基季铵盐与 CO₂ 的亲电交叉偶联反应, 反应无需额外的还原剂(Scheme 17). 值得注意的是, 反应中季铵盐原位产生的三甲胺作为反应所需的还原剂. 反应适用范围广, 包括一级、二级和三级苄基 C—N 键, 都能顺利地进行反应. 反应条件温和, 催化剂负载量低, 选择性强, 底物范围广, 官能团耐受性好, 并且能够应用于布



图式 15 可见光催化下 CO₂ 参与的苄醇 C—O 键羧化反应

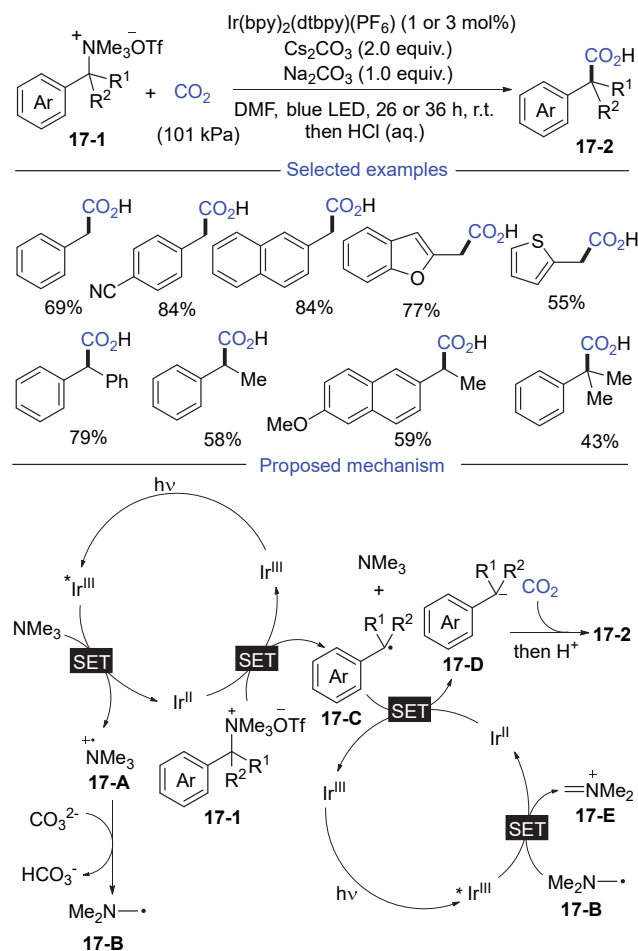
Scheme 15 Visible-light photoredox catalyzed C—O bonds carboxylation of benzyl alcohol with CO₂



图式 16 可见光与镍协同催化下 CO_2 参与的烯丙醇 C—O 键羧基化反应

Scheme 16 Visible-light photoredox/nickel dual catalyzed allylic C—O bonds carboxylation with CO₂

洛芬和萘普生这些重要的药物分子的合成. 基于机理研究控制实验和荧光淬灭实验, 作者提出了可能的反应机理. 在光照下, 激发态的光催化剂被三甲胺淬灭产生 Ir(II)和三甲胺自由基正离子 **17-A**. 在碱的作用下, 三甲胺自由基正离子 **17-A** 失去一个氢质子得到烷基自由基 **17-B**. 同时, 季铵盐 **17-1** 被 Ir(II)物种还原产生苄基自由基 **17-C** 和三甲胺, Ir(II)物种被氧化成 Ir(III)物种参与催化循环. 接着, 烷基自由基 **17-B** 被激发态的光催化剂进一步氧化成正离子 **17-E**, 并产生 Ir(II)物种. 此时, 苄基自由基 **17-C** 与 Ir(II)物种发生单电子转移得到苄基负离子 **17-D** 和 Ir(III)物种实现第二个光催化循环. 最后, 苄基负离子 **17-D** 亲核进攻 CO₂ 并质子化得到苄基羧酸化



图式 17 可见光催化下 CO_2 参与的季铵盐 C—N 键羧基化反应

Scheme 17 Visible-light photoredox catalyzed C—N bonds carboxylation of tetraalkyl ammonium salts with CO₂

4 光催化 CO₂ 参与的 C—X 键羧化反应

有机卤化物作为一类常见的亲电试剂,被广泛用于交叉偶联反应中,从而避免了基于有机锂或格氏试剂等传统有机金属化学品的使用.近年来,过渡金属催化的有机卤化物(如芳基、烯基和烷基卤代物)与 CO_2 的羧化反应引起了广泛关注,并且已经开发了几种使用 Pd 、 Ni 和 Cu 催化剂的反应体系^[28].然而,这些反应需要使用过量的金属还原剂,如 Zn 或 Mn 粉.从环境友好和可持续发展角度出发,这是不可取的.光催化合成技术的发展无疑为有机卤化物与 CO_2 的偶联反应提供了新的契机.

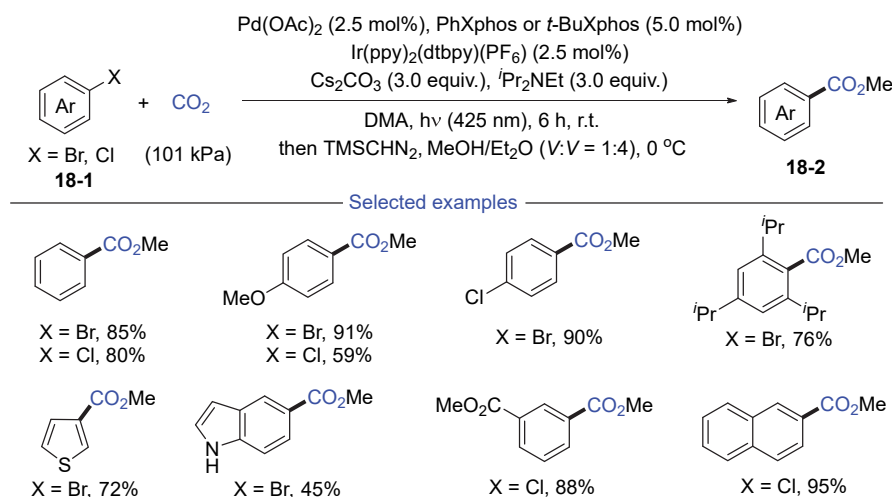
2017 年, Iwasawa 与合作者^[29]发展了一种新型的卤代芳基化合物直接羧化反应, 将 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 作为过渡金属催化剂, $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbpy})(\text{PF}_6)$ 作为光氧化催化剂, 以 Pr_2NEt 作为一种容易获得电子的给体 (Scheme 18). 在

该反应中, 芳基溴化物和氯化物的羧化不需要使用化学计量的金属还原剂. 通过使用合适的配体, 含有各种官能化的芳基溴化物和氯化物可以以良好的产率实现羧基化反应. 并且, 在最优反应条件下, 含有很大空间位阻的 2,4,6-三异丙基溴苯也能顺利实现羧基化反应. 对于该羧基化反应, 其反应机理与 Scheme 10 中的机理相似. 作者认为首先 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 被光催化单电子还原成 $\text{Pd}(0)$, $\text{Pd}(0)$ 物种启动反应并参与过渡金属催化循环. 接着, $\text{Pd}(0)$ 插入 $\text{C}-\text{Br}$ 键中发生氧化加成产生 $\text{Pd}(\text{II})$ 物种. 随后, CO_2 结合 $\text{Pd}(\text{II})$ 物种并被光催化单电子还原得到芳基羧酸根离子, 最后质子化得到相应的羧酸化合物.

同年, König 课题组^[18]报道了一种新的、高效的且温和的 CO_2 的转化和利用的方法. 作者将可见光催化与过渡金属镍催化相结合, 在室温下用 K_2CO_3 原位生成的 CO_2 对芳基和烷基溴化物进行羧基化(Scheme 19). 该反

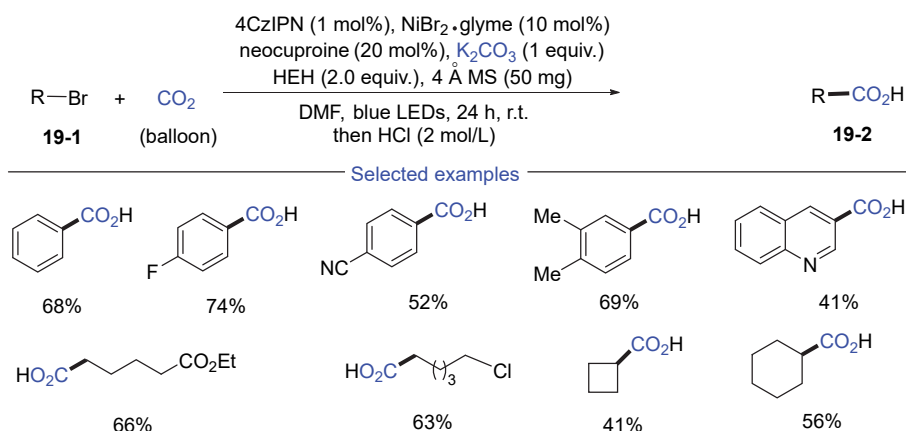
应能够兼容多种官能团, 并已被成功应用于生物活性分子的合成和衍生化. 此外, 未活化的环烷基溴化物也能实现羧基化反应, 从而扩大了反应的适用范围. 对于该羧基化反应, 其反应机理与 Scheme 10 中的机理一致.

2021 年, 余达刚课题组^[30]报道了可见光催化氯化苄和溴化苄与 CO_2 的羧化反应(Scheme 20). 作者使用廉价的有机染料作为光催化剂, 胺类化合物作为电子供体, 反应无需敏感的有机金属试剂、过渡金属催化剂或金属还原剂. 反应具有良好的底物耐受性, 一些商业化的苄基卤化物能够顺利实现羧化反应, 以中等到高的产率生成有价值的芳基乙酸, 包括一些药物分子和药物前体. 此外, 该反应具有反应条件温和(101 kPa CO_2 和室温)和催化剂负载量低等特点, 为芳基乙酸的合成提供了一种有效途径. 在机理控制实验和荧光淬灭实验的基础上, 作者提出了两种可能的反应机理. 首选路径 I 涉



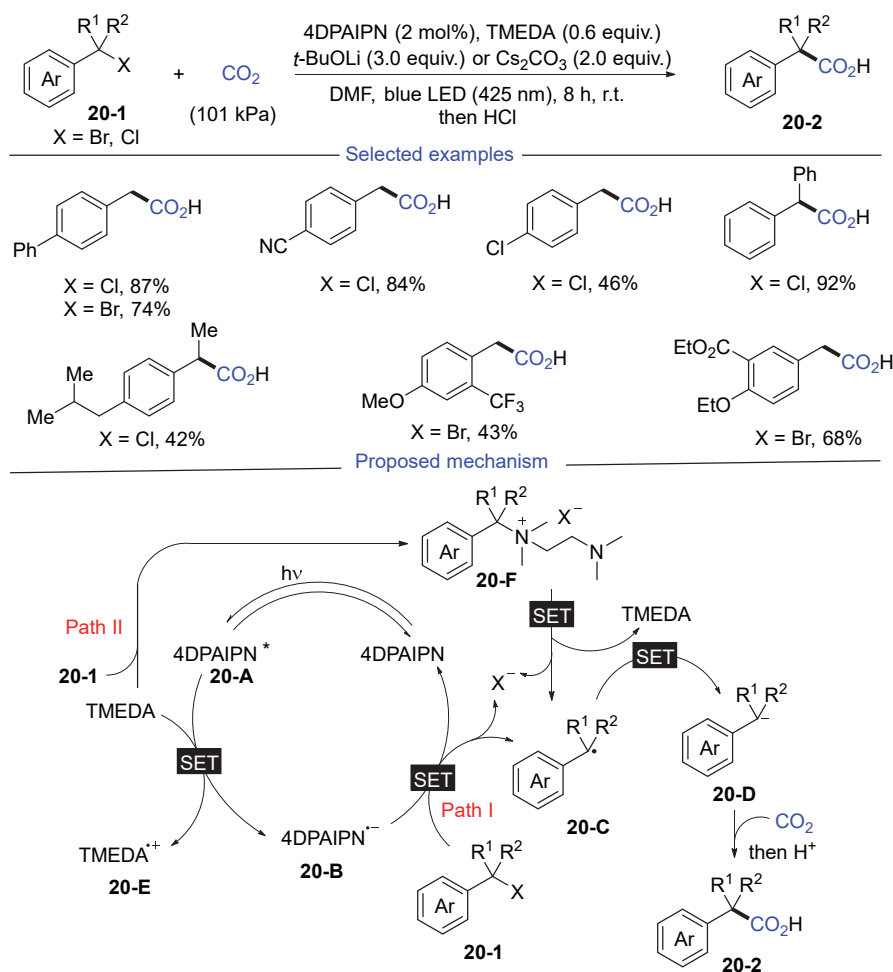
图式 18 可见光/钯双催化下 CO_2 参与的芳基 $\text{C}-\text{Br}/\text{Cl}$ 键羧基化反应

Scheme 18 Visible-light photoredox/palladium dual catalyzed aryl $\text{C}-\text{Br}/\text{Cl}$ bonds carboxylation with CO_2



图式 19 可见光/镍双催化下 CO_2 参与的芳基和烷基 $\text{C}-\text{Br}$ 键羧基化反应

Scheme 19 Visible-light photoredox/nickel dual catalyzed aryl and alkyl $\text{C}-\text{Br}$ bonds carboxylation with CO_2



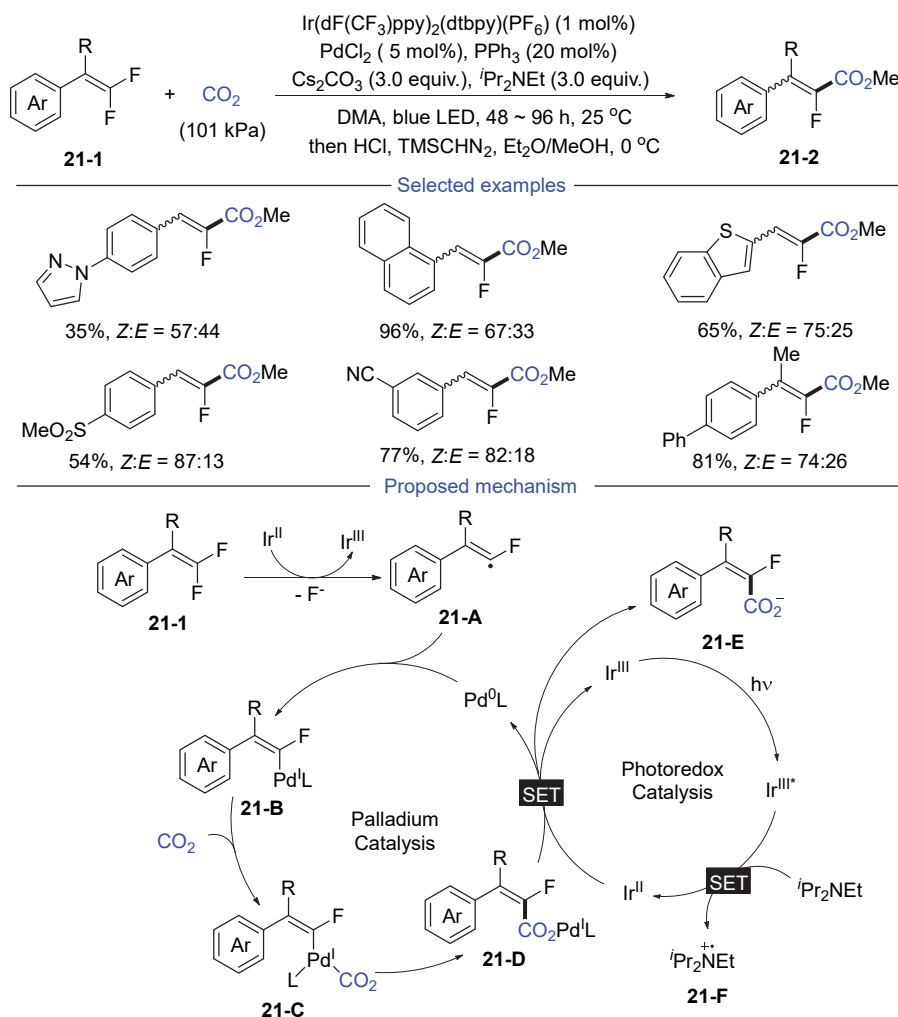
图式 20 有机光敏剂催化下 CO_2 参与的苄基 $\text{C}-\text{Br}/\text{Cl}$ 键羧基化反应
Scheme 20 Organic photosensitizer catalyzed benzyl $\text{C}-\text{X}$ bonds carboxylation with CO_2

及连续单电子转移(SSET)过程,在蓝光照射后激发态的光催化剂 **20-A** 用四甲基乙二胺(TMEDA)进行还原猝灭,得到还原态的光催化剂 **20-B** 和自由基正离子 **20-E**。随后,苄基卤代物 **20-1** 和 **20-B** 发生单电子转移还原过程产生一个自由基阴离子,该阴离子经过 $\text{C}-\text{X}$ 键断裂产生苄基自由基 **20-C**。苄基自由基 **20-C** 与光敏剂自由基负离子 **20-B** 之间的第二次单电子还原过程产生关键的中间体苄基负离子 **20-D**,并立即捕获 CO_2 ,在质子化后产生目标化合物。作者认为第二种反应机理是苄基卤代物与 TMEDA 原位生成的四烷基铵盐被单电子还原发生 $\text{C}-\text{N}$ 键断裂产生苄基自由基 **20-C**,其进一步参与反应生成目标化合物。

尽管以上光催化下 CO_2 参与的溴代和氯代物的羧基化表现出优异的化学反应性和选择性,但是光催化 $\text{C}-\text{F}$ 键的羧化反应在很大程度上还没有得到发展,主要因为 $\text{C}-\text{F}$ 键具有很高的键能和较差的反应活性。鉴于氟代羧酸在药物化学和材料科学中的广泛应用,因此选择性 $\text{C}-\text{F}$ 键羧化反应的发展更具有吸引力^[31]。

2019 年,冯超课题组^[32]报道了偕二氟烯烃通过光氧化还原/钯双催化的选择性脱氟羧化反应(Scheme 21)。这种方法扩展了光催化有机卤化物羧化的底物范围,使得惰性 $\text{C}-\text{F}$ 键断裂和羧化反应成为可能。该反应条件温和,适用于多种取代的偕二氟烯烃,为 α -氟丙烯酸合成建立了简洁高效的方法。基于机理研究控制实验,作者提出了可能的反应机理。首先,在蓝光照射后生成的激发态光催化剂被二异丙基乙胺淬灭产生 $\text{Ir}(\text{II})$ 物种和自由基正离子 **21-F**。同时,偕二氟烯烃 **21-1** 被 $\text{Ir}(\text{II})$ 物种单电子还原并脱掉一个氟负离子得到氟代烯烃自由基 **21-A**。随后 $\text{Pd}(0)$ 络合物进一步捕获氟代烯烃自由基 **21-A** 产生烯基 $\text{Pd}(\text{I})$ 中间体 **21-B**。接着, CO_2 配位和迁移插入产生羧基 $\text{Pd}(\text{I})$ 络合物 **21-D**。最后,羧基 $\text{Pd}(\text{I})$ 络合物 **21-D** 被 $\text{Ir}(\text{II})$ 还原得到烯基羧酸离子 **21-E**,同时再生 $\text{Pd}(0)$ 物种参与催化循环。

2021 年,余达刚课题组^[33]报道了可见光催化下 $\text{C}(\text{sp}^3)-\text{F}$ 键断裂与 CO_2 的选择性高效羧化反应,实现了各种重要的 α -多氟代芳基乙酸和羧酸衍生物的合成



图式 21 可见光/钯双催化下 CO_2 参与的烯基 C—F 键羧基化反应

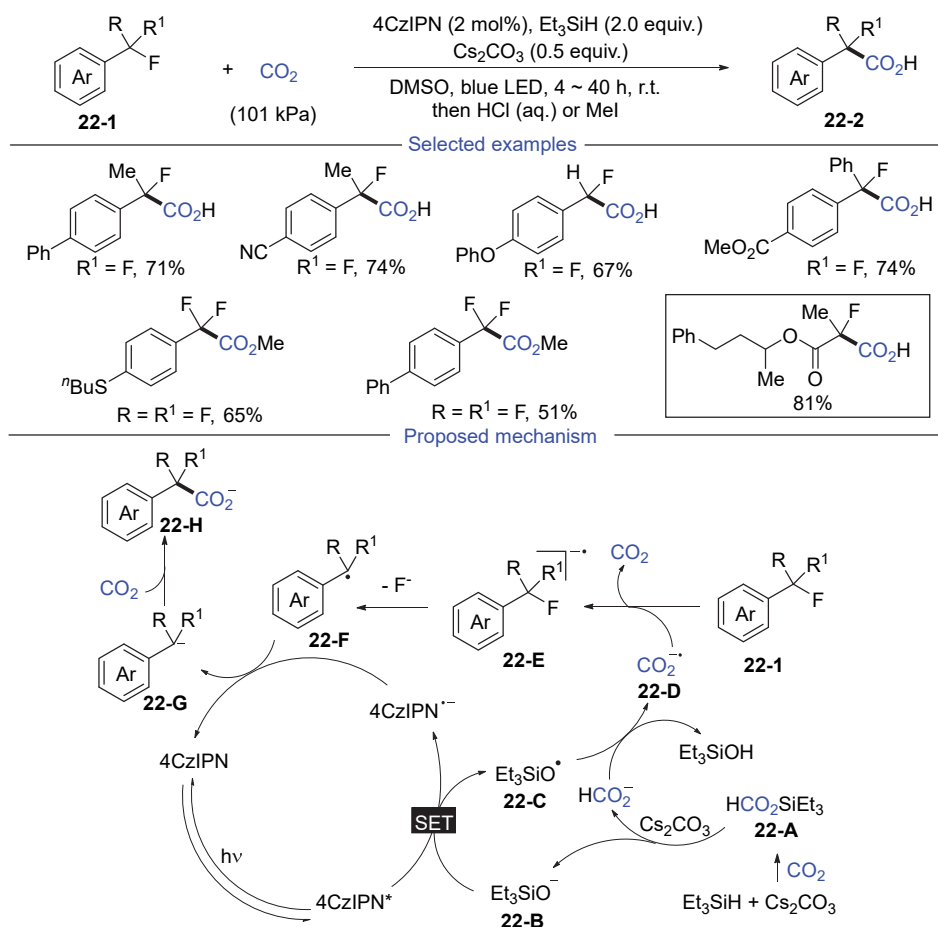
Scheme 21 Visible-light photoredox/palladium dual catalyzed alkenyl C—F bonds carboxylation with CO_2

(Scheme 22). 在该反应中, CO_2 同时作为电子载体和亲电体发挥双重作用, 这为 CO_2 转化和利用提出了一个新的概念. 多种单、二及三氟烷烃, 在温和且无过渡金属的条件下顺利地进行选择性羧化. 值得一提的是, 这也是首次报道的可见光催化的二氟烷基化芳烃和 α,α -二氟羰基化合物进行选择性 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—F}$ 键功能化的反应. 通过机理研究和密度泛函理论(DFT)计算证明了在这种转变过程中, CO_2 作为电子载体和亲电试剂的双重作用. 首先, 在反应条件下, 氢硅烷、碳酸铯和 CO_2 的混合物可以生成甲酸铯和硅醇铯 **22-B**. 紧接着, 硅醇铯 **22-B** 与激发态光催化剂发生单电子转移过程产生还原态光催化剂和硅氧自由基物种 **22-C**. 随后硅氧自由基物种 **22-C** 与甲酸铯进行氢原子转移, 得到 CO_2 自由基阴离子 **22-D** 和三乙基硅醇. 然后, CO_2 自由基阴离子 **22-D** 还原氟代烷烃 **22-1** 产生氟代烷烃自由基负离子 **22-E**, 并脱除一个氟负离子产生苄基自由基 **22-F**. 最后, 苄基自由基 **22-F** 被还原态光催化剂进一步还原产生苄基负离

子 **22-G**, 捕获 CO_2 并质子化后得到目标化合物 **22-2**.

5 总结与展望

过去几年中, 光催化下以 CO_2 为原料的羧基化反应取得了重大进展. 光催化与过渡金属催化的成功结合, 使具有挑战性的羧基化反应成为可能. 同时, 流动化学技术的进步为光催化的 CO_2 转化和利用带来了巨大的变革. 光催化下 CO_2 参与的羧基化反应具有条件温和、官能团兼容性好、底物适用范围广和可操作性强等优点, 为 CO_2 的转化和利用提供了高效、快捷和可持续的方法. 在光催化的 CO_2 转化反应中, CO_2 参与反应主要有三种途径: (a) CO_2 作为亲电试剂被碳负离子捕获形成 C—C 键; (b) CO_2 作为配体与过渡金属结合并发生迁移插入形成 C—C 键; (c) CO_2 作为单电子转移试剂发生单电子转移产生自由基活性物种参与反应形成 C—C 键. 本文综述了光催化下 CO_2 参与的 C—H、C—O、C—N 以及 C—X (X=Br, Cl, F) 键断裂羧基化反应, 并对可能的反



图式 22 可见光催化下 CO_2 参与的烷基 C—F 键羧基化反应

Scheme 22 Visible-light photoredox catalyzed alkyl C—F bonds carboxylation with CO₂

应机理进行了讨论.

除了以上列举的例子之外,在催化领域中,各式各样的无机复合型催化剂比如 CoPc/TiO₂ 复合物、Co₂C 纳米、金属/共价有机框架(Covalent organic framework)和金属有机框架(Metal organic framework)等被设计和合成,并被应用于光催化 CO₂ 与环氧乙烷的环加成反应来合成环状碳酸酯类化合物^[34]. 无机复合型光催化剂的发展为 CO₂ 的转化和利用开辟了新的道路.

尽管利用光催化技术实现 CO_2 转化和利用已经取得了较多成果, 但涉及 CO_2 转化和利用的更多研究方向值得关注: (1) CO_2 参与的不对称羧基化反应; (2) CO_2 参与的复杂药物分子后期羧基化修饰; (3) CO_2 参与的羧基化反应的工业化应用. 在我国提出的“碳中和、碳达峰”与可持续发展战略背景下, 利用绿色化学手段实现 CO_2 的转化和利用具有光明的应用前景和深远意义.

References

- [1] (a) Sakakura, T.; Choi, J.-C.; Yasuda, H. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2365.
(b) He, M.; Sun, Y.; Han, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 9620.
(c) Yang, Y.; Lee, J.-W. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 3905.

- (d) Ye, J.-H.; Ju, T.; Huang, H.; Liao, L.-L.; Yu, D.-G. *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 2518.
- (e) Ran, C.-K.; Liao, L.-L.; Gao, T.-Y.; Gui, Y.-Y.; Yu, D.-G. *Curr. Opin. Green Sustainable Chem.* **2021**, *32*, 100525.
- [2] (a) Maag, H. *Prodrugs: Challenges and Rewards Part 1*, Vol. 5, Eds.: Stella, J.; Borchardt, R.T.; Hageman, M. J.; Oliyai, R.; Maag, H.; Tilley, J. W., Springer, New York, **2007**, p. 703.
- (b) Gooßen, L. J.; Rodríguez, N.; Gooßen, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3100.
- [3] Kobayashi, K.; Kondo, Y. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2035.
- [4] (a) Cokoja, M.; Bruckmeier, C.; Rieger, B.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 8510.
- (b) Huang, K.; Sun, C.-L.; Shi, Z.-J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2435.
- (c) Yu, D.; Teong, S. P.; Zhang, Y. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *293*, 279.
- (d) Tortajada, A.; Juliá-Hernández, F.; Börjesson, M.; Moragas, T.; Martin, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 15948.
- [5] (a) Prier, C. K.; Rankic, D. A.; MacMillan, D. W. C. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322.
- (b) Staveness, D.; Bosque, I.; Stephenson, C. R. J. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 2295.
- (c) Hopkinson, M. N.; Tlahuext-Aca, A.; Glorius, F. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 2261.
- (d) Shaw, M. H.; Twilton, J.; MacMillan, D. W. C. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 6898.
- (e) Douglas, J. J.; Sevrin, M. J.; Stephenson, C. R. J. *Org. Process Res. Dev.* **2016**, *20*, 1134.
- (f) Lang, X.; Zhao, J.; Chen, X. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 3026.

- (g) Reed, N. L.; Yoon, T. P. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 2954.
 (h) Galliher, M. S.; Roldan, B. J.; Stephenson, C. R. J. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 10044.
- [6] (a) Gui, Y.-Y.; Zhou, W.-J.; Ye, J.-H.; Yu, D.-G. *ChemSusChem* **2017**, *10*, 1337.
 (b) Yeung, C. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 5492.
 (c) Hou, J.; Li, J.-S.; Wu, J. *Asian J. Org. Chem.* **2018**, *7*, 1439.
 (d) Zhang, Z.; Ye, J.-H.; Ju, T.; Liao, L.-L.; Huang, H.; Gui, Y.-Y.; Zhou, W.-J.; Yu, D.-G. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 10871.
 (e) Zhang, G.; Cheng, Y.; Beller, M.; Chen, F. *Adv. Synth. Catal.* **2021**, *363*, 1583.
- [7] (a) Zhu, Q.; Wang, L.; Xia, C.; Liu, C. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, *36*, 2813 (in Chinese).
 (朱庆, 王露, 夏春谷, 刘超, 有机化学, **2016**, *36*, 2813.)
 (b) Luo, J.; Larrosa, I. *ChemSusChem* **2017**, *10*, 3317.
- [8] Masuda, Y.; Ishida, N.; Murakami, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14063.
- [9] Ishida, N.; Masuda, Y.; Uemoto, S.; Murakami, M. *Chem.-Eur. J.* **2016**, *22*, 6524.
- [10] Seo, H.; Katcher, M. H.; Jamison, T. F. *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 453.
- [11] Ishida, N.; Masuda, Y.; Imamura, Y.; Yamazaki, K.; Murakami, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19611.
- [12] Meng, Q.-Y.; Schirmer, T. E.; Berger, A. L.; Donabauer, K.; König, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 11393.
- [13] Sahoo, B.; Bellotti, P.; Juliá-Hernández, F.; Meng, Q.-Y.; Crespi, S.; König, B.; Martin, R. *Chem.-Eur. J.* **2019**, *25*, 9001.
- [14] Song, L.; Fu, D.-M.; Chen, L.; Jiang, Y.-X.; Ye, J.-H.; Zhu, L.; Lan, Y.; Fu, Q.; Yu, D.-G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 21121.
- [15] Gao, Y.; Wang, H.; Chi, Z.; Yang, L.; Zhou, C.; Li, G. *CCS Chem.* **2021**, *4*, 1565.
- [16] Yi, Y.; Xi, C. *Chin. J. Catal.* **2022**, *43*, 1652.
- [17] (a) Yu, D.-G.; Li, B.-J.; Shi, Z.-J. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1486.
 (b) Rosen, B. M.; Quasdorf, K. W.; Wilson, D. A.; Zhang, N.; Resmerita, A.-M.; Garg, N. K.; Percec, V. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1346.
 (c) Su, B.; Cao, Z.-C.; Shi, Z.-J. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 886.
 (d) Cornella, J.; Zarate, C.; Martin, R. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 8081.
 (e) Tobisu, M.; Chatani, N. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1717.
 (f) Zeng, H.; Qiu, Z.; Domínguez-Huerta, A.; Hearne, Z.; Chen, Z.; Li, C.-J. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 510.
- [18] Meng, Q.-Y.; Wang, S.; König, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 13426.
- [19] Shimomaki, K.; Nakajima, T.; Caner, J.; Toriumi, N.; Iwasawa, N. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 4486.
- [20] Bhunia, S. K.; Das, P.; Nandi, S.; Jana, R. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 4632.
- [21] Jin, Y.; Toriumi, N.; Iwasawa, N. *ChemSusChem* **2022**, *15*, e202102095.
- [22] Ran, C.-K.; Niu, Y.-N.; Song, L.; Wei, M.-K.; Cao, Y.-F.; Luo, S.-P.; Yu, Y.-M.; Liao, L.-L.; Yu, D.-G. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 18.
- [23] Li, W.-D.; Wu, Y.; Li, S.-J.; Jiang, Y.-Q.; Li, Y.-L.; Lan, Y.; Xia, J.-B. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 8551.
- [24] Fan, Z.; Chen, S.; Zou, S.; Xi, C. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 2781.
- [25] (a) Ouyang, K.; Hao, W.; Zhang, W.-X.; Xi, Z. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12045.
 (b) Wang, Q.; Su, Y.; Li, L.; Huang, H. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 1257.
 (c) Mo, F.; Qiu, D.; Zhang, Y.; Wang, J. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 496.
 (d) Felpin, F.-X.; Sengupta, S. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 1150.
 (e) Mo, F.; Qiu, D.; Zhang, L.; Wang, J. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 5741.
- [26] Wang, Z.-X.; Yang, B. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 1057.
- [27] Liao, L.-L.; Cao, G.-M.; Ye, J.-H.; Sun, G.-Q.; Zhou, W.-J.; Gui, Y.-Y.; Yan, S.-S.; Shen, G.; Yu, D.-G. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 17338.
- [28] (a) Börjesson, M.; Moragas, T.; Gallego, D.; Martin, R. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 6739.
 (b) Chen, Y.-G.; Xu, X.-T.; Zhang, K.; Li, Y.-Q.; Zhang, L.-P.; Fang, P.; Mei, T.-S. *Synthesis* **2018**, *50*, 35.
- [29] Shimomaki, K.; Murata, K.; Martin, R.; Iwasawa, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9467.
- [30] Jing, K.; Wei, M.-K.; Yan, S.-S.; Liao, L.-L.; Niu, Y.-N.; Luo, S.-P.; Yu, B.; Yu, D.-G. *Chin. J. Catal.* **2022**, *43*, 1667.
- [31] (a) Gillis, E. P.; Eastman, K. J.; Hill, M. D.; Donnelly, D. J.; Meanwell, N. A. *J. Med. Chem.* **2015**, *58*, 8315.
 (b) Vivier, D.; Soussia, I. B.; Rodrigues, N.; Lollignier, S.; Devilliers, M.; Chatelain, F. C.; Prival, L.; Chapuy, E.; Bourdier, G.; Bennis, K.; Lesage, F.; Eschalier, A.; Busserolles, J.; Ducki, S. *J. Med. Chem.* **2017**, *60*, 1076.
 (c) Jaeger, E. P.; Jurs, P. C.; Stouch, T. R. *Eur. J. Med. Chem.* **1993**, *28*, 275.
 (d) Cracowski, J.-M.; Montembault, V.; Bosc, D.; Améduri, B.; Odobel, F.; Fontaine, L. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 1403.
- [32] Zhu, C.; Zhang, Y.-F.; Liu, Z.-Y.; Zhou, L.; Liu, H.; Feng, C. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 6721.
- [33] Yan, S.-S.; Liu, S.-H.; Chen, L.; Bo, Z.-Y.; Jing, K.; Gao, T.-Y.; Yu, B.; Lan, Y.; Luo, S.-P.; Yu, D.-G. *Chem.* **2021**, *7*, 3099.
- [34] (a) Prajapati, P. K.; Kumar, A.; Jain, S. L. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, *6*, 7799.
 (b) Guo, Q.; Xia, S.-G.; Li, X.-B.; Wang, Y.; Liang, F.; Lin, Z.-S.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 7849.
 (c) Zhai, G.; Liu, Y.; Lei, L.; Wang, J.; Wang, Z.; Zheng, Z.; Wang, P.; Cheng, H.; Dai, Y.; Huang, B. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 1988.
 (d) Gong, L.; Sun, J.; Liu, Y.; Yang, G. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 21689.

(Zhao, C.)