

异腈参与的光催化反应研究进展

何 燕* 黄天姿 史小琴 陈 艳* 吴 琼*

(徐州工程学院材料与化学工程学院 江苏徐州 221018)

摘要 异腈是一类有价值的 C1 结构单元, 广泛应用于有机化学、组合化学、生物医药等领域, 其衍生物更是构建生物活性分子和复杂的天然产物的有效模块。根据异腈参与光催化反应的机制进行分类, 综述了近五年异腈参与光催化反应的研究进展, 着重讨论了光催化剂、底物适用性以及反应机制, 并对该领域存在的挑战以及未来发展趋势进行了浅谈和展望。

关键词 异腈; 可见光催化; 协同光催化; 可见光诱导的过渡金属催化

Recent Advances in Photocatalytic Reactions with Isocyanides

He, Yan* Huang, Tianzi Shi, Xiaoqin Chen, Yan* Wu, Qiong*

(School of Materials and Chemical Engineering, Xuzhou University of Technology, Xuzhou, Jiangsu 221018)

Abstract Isocyanides are a class of valuable C1 building blocks, widely used in organic chemistry, combinatorial chemistry, biomedicine and other fields, and their derivatives are effective building blocks for the synthesis of bioactive molecules and complex natural products. Herein, the recent advances in photocatalytic reactions with isocyanides are summarized according to the types of the reaction mechanism. The photocatalyst, substrate range and reaction mechanism are emphatically discussed. Finally, the challenges and future development trends of this research field are discussed and prospected.

Keywords isocyanide; visible light photocatalysis; cooperative photocatalysis; transition metal-based photocatalyst

传统化石能源短缺和社会环境污染是 21 世纪人类面临和亟待解决的重大问题。光催化因具有可以直接利用太阳光作为光源来驱动反应的独特性能, 成为一种理想的洁净能源生产技术和环境污染治理技术, 可用于燃料敏化太阳能电池、环境污染控制与废水处理、光解水制氢以及杀菌等领域。对当代合成化学可持续和绿色性方法不断增长的需求而言, 光化学合成可以被认为是一种理想的反应过程^[1]。20 世纪初期, 博洛尼亚大学的 Giacomo Ciamician^[2]与他的同事 Paul Silber 首次概念化并报道了易于获取的可见光在有机转化中的作用。随后可见光催化在有机合成中的应用越来越广泛^[3-6](图 1)。

近年来, 可见光作为一种丰富、易获取的可再生绿色能源逐渐应用于辅助催化有机合成反应。根据所涉及的催化体系分为三个子类别: (1)可见光催化。这类反应涉及光催化剂(PC)的光敏化, 其在激发态能够通过单电子转移(SET)、能量转移(EnT)或原子转移(AT)激活有机分子(图 2a)^[7]。(2)协同光催化。将第一种策略与过渡金属催化(TM-cat.)相结合(图 2b)^[8]。在这种情况下, PC 是

唯一的光吸收物质, 可以与传统的 TM 催化剂发生氧化还原或能量转移, 以促进转化。对于上述两种策略中使用的 PC 通常为光活性有机分子或带有常规联吡啶和/或菲咯啉配体的 Ir-、Ru-或 Cu-TM 配合物^[7-8]。(3)可见光诱导的过渡金属催化。在这种类型的反应中, 过渡金属络合物发挥双重作用, 即利用光子能量作为光催化剂, 然后通过传统或新型反应机制催化键断裂/形成(图 2c)。过渡金属络合物的这种“双重职责”避免了使用外源光敏剂。

异腈及其衍生物广泛应用于有机化学、药物化学以及组合化学等领域, 其衍生物更是构建一系列生物活性分子和复杂天然产物的有效模块^[9]。异腈是已知的唯一一类以二价碳形式稳定存在的有机物, 特殊的价键结构和反应活性让其可以接受自由基物质, 以提供亚胺基自由基中间体。在异腈参与的光催化反应中, 主要涉及可见光催化、协同光催化以及可见光诱导的过渡金属催化三种反应类型。

* Corresponding authors. E-mail: hychem@xzit.edu.cn; chenyan681110@126.com; hgwuqiong@xzit.edu.cn

Received June 9, 2022; revised July 20, 2022; published online August 17, 2022.

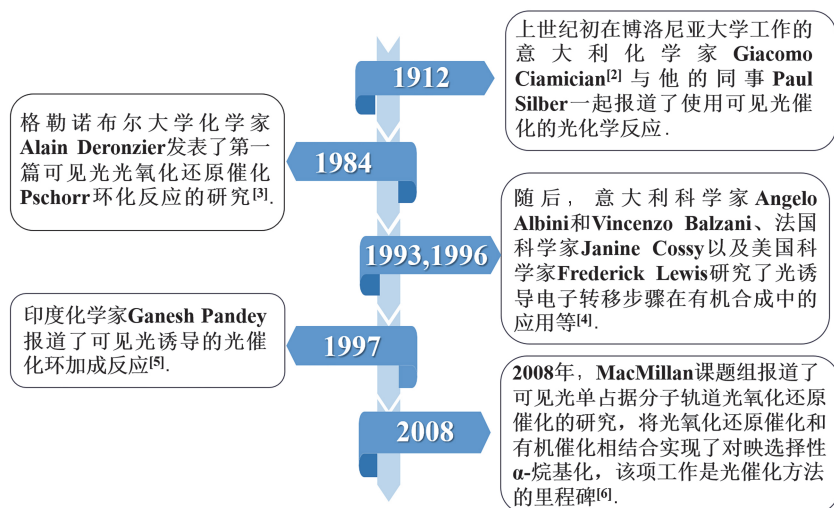


图1 可见光催化在有机合成中的发展历程

Figure 1 Development history of visible light catalysis in organic synthesis

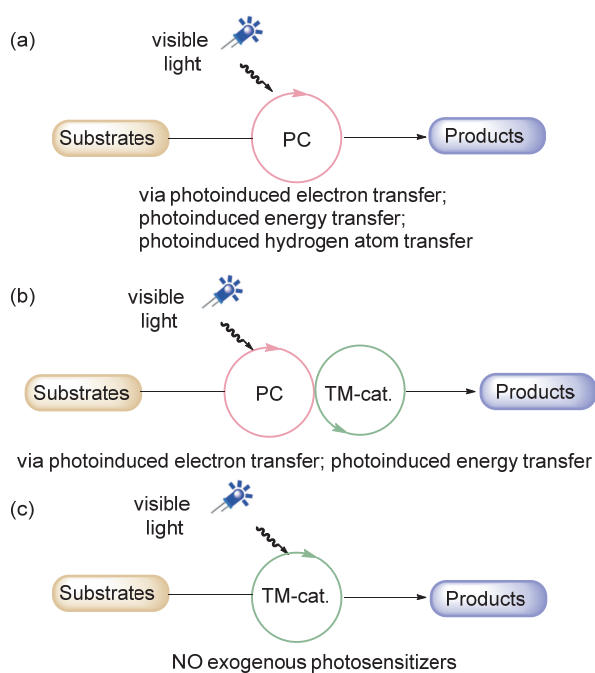


图2 通过(a)常规光催化、(b)协同光催化和(c)可见光诱导的过渡金属催化的可见光诱导转化

Figure 2 Visible light-induced transformations via (a) conventional photocatalysis, (b) cooperative photocatalysis, and (c) visible light-induced transition metal catalysis

1 可见光催化异腈参与的反应研究

高效激活光催化剂和选择合适的反应底物是光催化有机合成反应顺利进行的必要条件。大多数有机分子不能吸收可见光, 限制了可见光的光化学合成。受自然界生物利用光能的启发, 科学家引入光敏剂实现了可见光催化有机合成反应。光催化剂通过吸收 380~780 nm 波长的光并在光激发状态下具有较长的寿命, 将太阳能

转化为有机转化所需的化学能, 进而扩宽了可见光的光化学合成。目前在有机合成反应中常见的可见光催化反应机制主要分为以下三种: (1)光激发反应底物参与电子转移过程(即光氧化还原)^[7b,7e,10]。催化循环分为单电子氧化或单电子还原; (2)激发态的光催化剂通过能量转移激活反应底物^[8b,11]; (3)原子转移, 最常见的为氢原子转移(图3)。

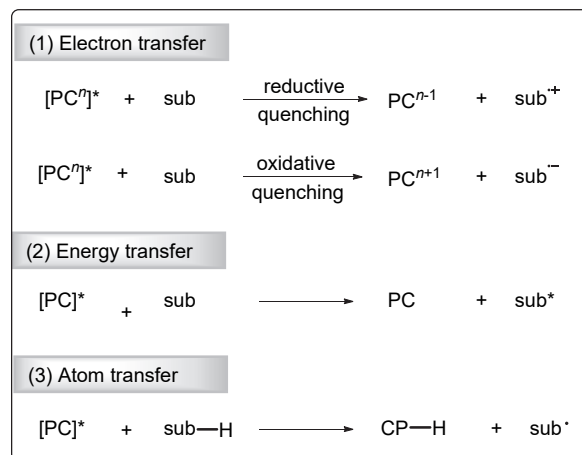


图3 光催化机理

Figure 3 Mechanisms of photocatalysis

除了上述三种可见光催化反应机制以外, 质子耦合电子转移(PCET)在许多化学领域也都发挥着重要作用^[12]。

1.1 光催化异腈参与的 SET 机制

近年来, 可见光光氧化还原催化在异腈功能化中的应用受到了广泛关注。可见光介导异腈官能化的一般机制在 Scheme 1 中说明。在 SET 机制中, 光激发的光催化

剂 PC^* 被自由基前体 RX 氧化或还原猝灭以产生相应的自由基物种 $R^\cdot$ 。通常,生成的自由基中间体 $R^\cdot$ 会攻击异腈以形成稳定的亚胺自由基中间体 **1A**。该中间体经过环化/加成得到中间体 **B** 或者中间体 **D**, 该中间体直接被 PC^{+} 或 PC^{-} 氧化或还原, 得到相应的阳离子 **C** 或阴离子 **E** 中间体, 随后得到产物, 完成光催化循环。亚胺中间体 **1A** 也可以直接被氧化或还原, 得到最终产物。

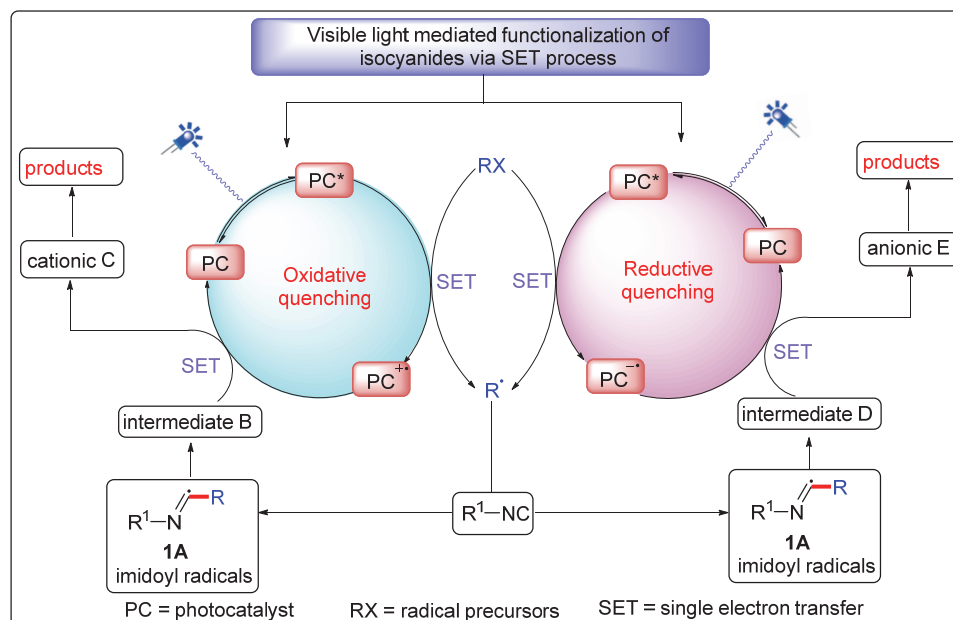
在光催化异腈参与的 SET 机制中, 常用的可见光催化剂主要分为以下两大类: 金属络合物以及大分子共轭物质。通常, 光催化剂在反应中与底物相互作用的能力在很大程度上取决于其氧化还原电位。本综述中提到光催化剂的结构和氧化还原电位分别总结在表 1 和图 4 中。

1.1.1 铱催化异腈参与的 SET 机制

2018 年 Reiser 课题组^[19]报道了光诱导铱催化芳基异腈 **2** 与二芳基重氮盐 **3** (或二硫化物 **4**) 的自由基串联环化反应, 得到吡啶衍生物 **(5)** 或 **(6)** (Scheme 2)。多种取

代的异腈可以转化为相应的吡啶衍生物。作者在拓展二硫化物与芳基异腈的底物范围时发现, 该反应对氧气十分敏感, 需要在脱氧条件下进行, 否则会产生喹诺酮副产物。在可见光激发铱光催化剂时, 电子转移到自由基前体 (芳基重氮盐或二芳基二硫化物) 以产生自由基 $R^{2\cdot}$, 自由基 $R^{2\cdot}$ 加成到芳基异腈 **2** 上以产生亚胺基自由基中间体 **8**, 然后亚胺基自由基经过 5-*exo-trig* 环化生成 α -羰基自由基中间体 **9**。通常, 靠近羰基中心的自由基不易被氧化 ($E^\circ = +1.85$ V vs. SCE), 然而, 溴或甲氧基的存在促进了从 α -羰基自由基中间体 **9** 到 Ir(IV) 物质的电子转移, 从而完成了光氧化还原循环。 α -羰基自由基 **9** 被氧化成阳离子中间体 **10**, 然后被 H_2O 分子捕获。最后, 中间体 **11** 消除 HX 得到吡啶衍生物。

2019 年张兆国课题组^[20]实现了可见光诱导的铱催化芳基异腈 **12** 和环丁酮酯 **13** 的自由基级联环化反应, 得到环戊-[b]喹啉类化合物 **14** (Scheme 3)。作者在实



图式 1 可见光诱导的 SET 路径
Scheme 1 Visible-light-induced SET pathways

表 1 常用可见光光催化剂的氧化还原电位^a
Table 1 Redox potentials of commonly utilized visible light photocatalysts

Entry	Photocatalyst	$E_{1/2}(M^+/M^*)/V$	$E_{1/2}(M^*/M^-)/V$	$E_{1/2}(M^+/M)/V$	$E_{1/2}(M/M^-)/V$	Ref.
1	<i>fac</i> -Ir(ppy) ₃	-1.73	+0.31	+0.77	-2.19	[13]
2	Ir[dF(CF ₃)ppy] ₂ (dtb-bpy) ⁺	-0.89	+1.21	+1.69	-1.37	[14]
3	[Ir(ppy) ₂ (dtbbpy)] ⁺	-0.96	+0.66	+1.21	-1.51	[14,15]
4	Ru(bpy) ₃ ²⁺	-0.81	+0.77	+1.29	-1.33	[16]
5	Cz-NI	-1.67	+1.28	+1.01	-1.40	[17]
6	MANI	-1.67	+1.11	+0.99	-1.55	[17]
7	Rose Bengal	-0.68	+0.99	+1.09	-0.78	[18]
8	Eosin Y	-1.60	+1.18	+0.72	-1.14	[18]

^a $E_{1/2}$ vs. SCE.

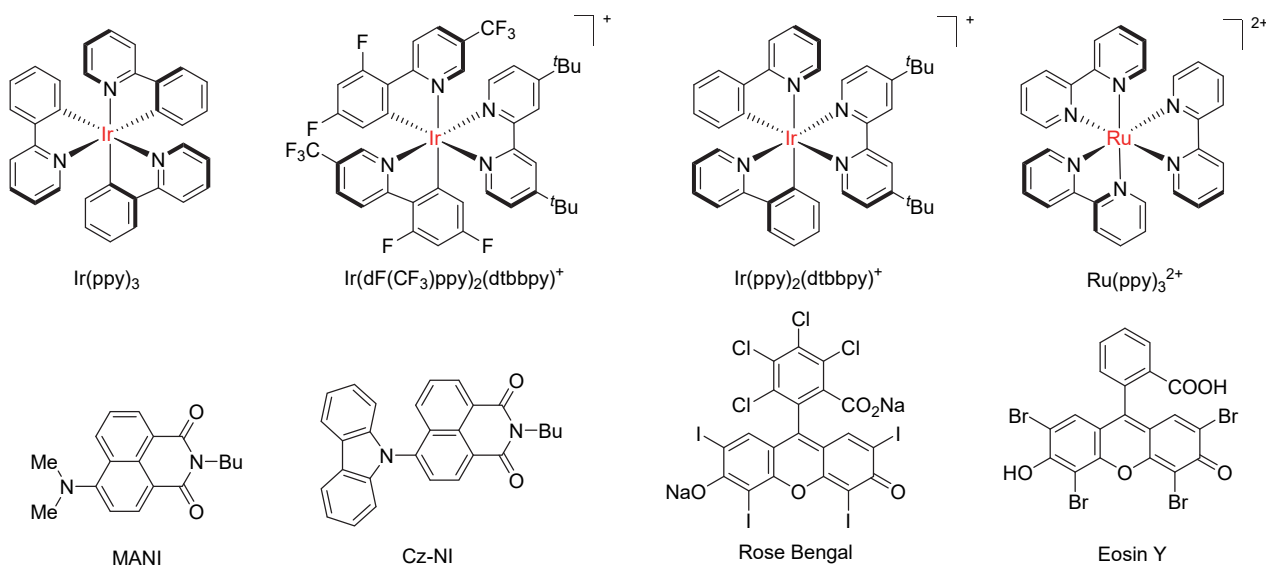
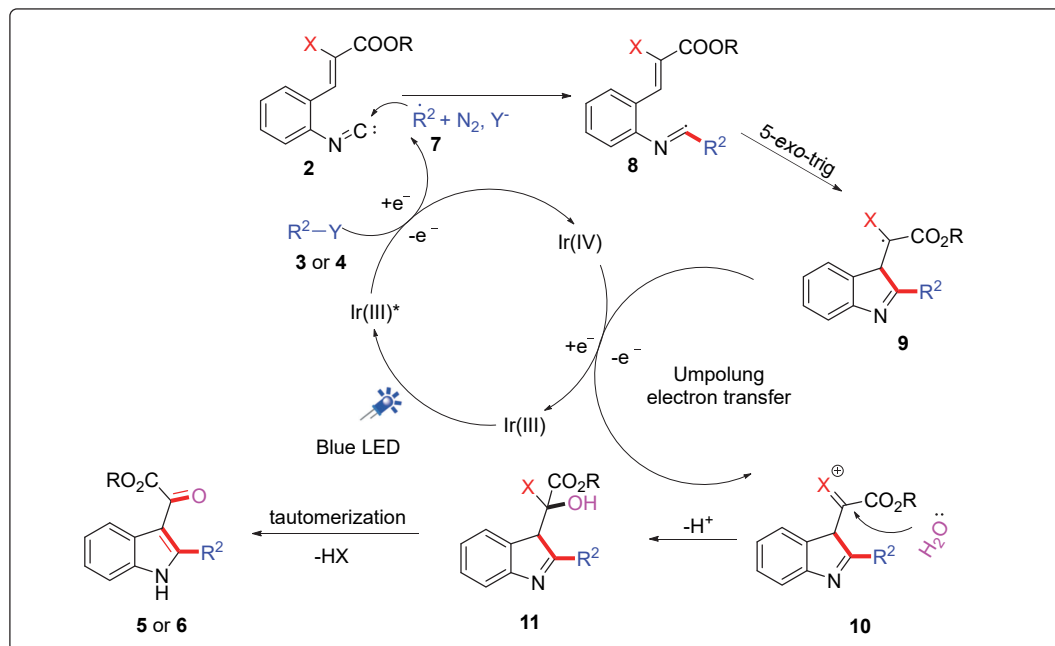
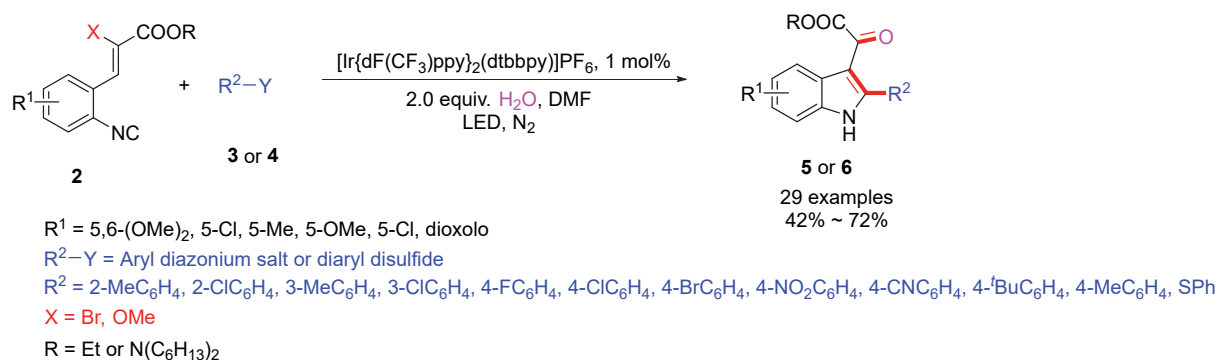


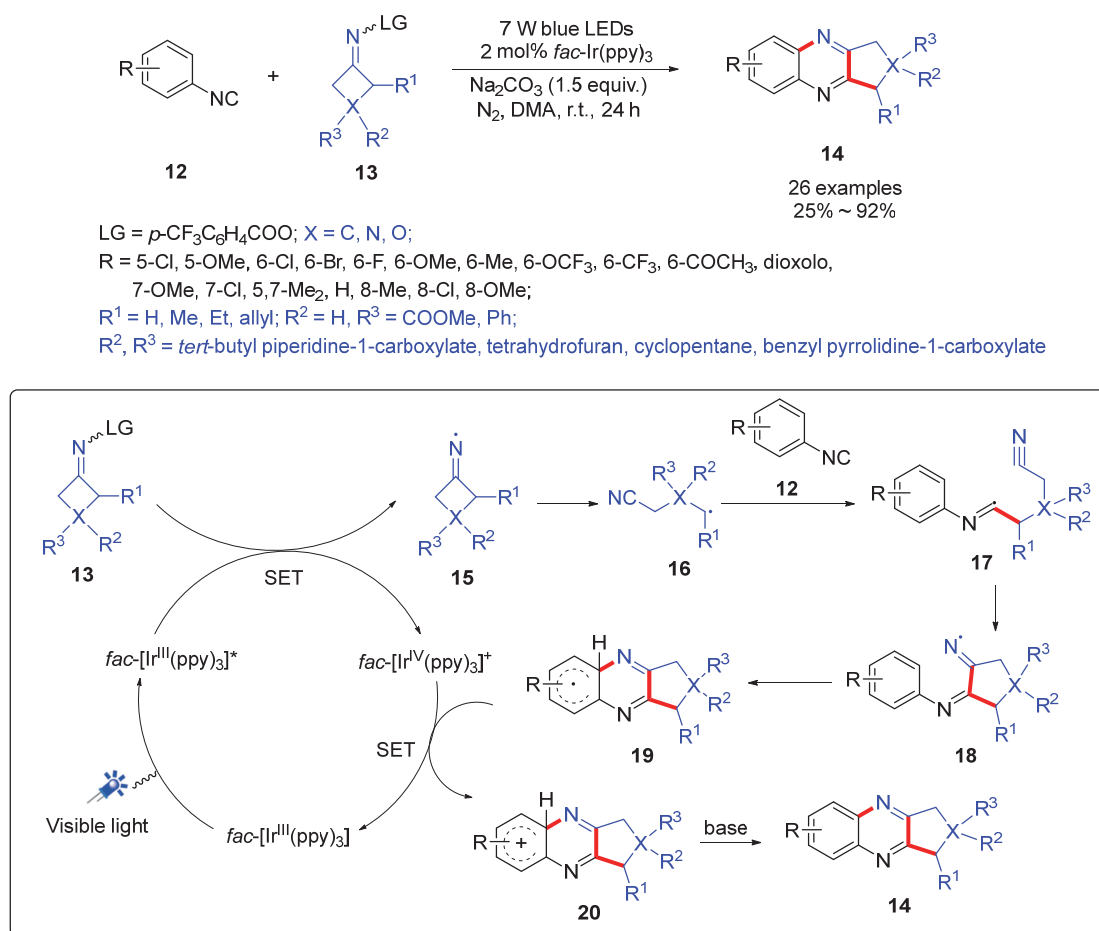
图4 通过 SET 路径进行光化学反应代表性催化剂

Figure 4 Representative catalysts for photochemical reactions through SET pathways



图式2 铱催化光氧化还原介导的自由基机制合成 2-芳基或 2-苯硫基吲哚乙基 3-乙醛酸酯

Scheme 2 Ir-catalyzed photoredox-mediated radical process to synthesize 2-aryl or 2-phenylthio-indolethyl 3-glyoxylates

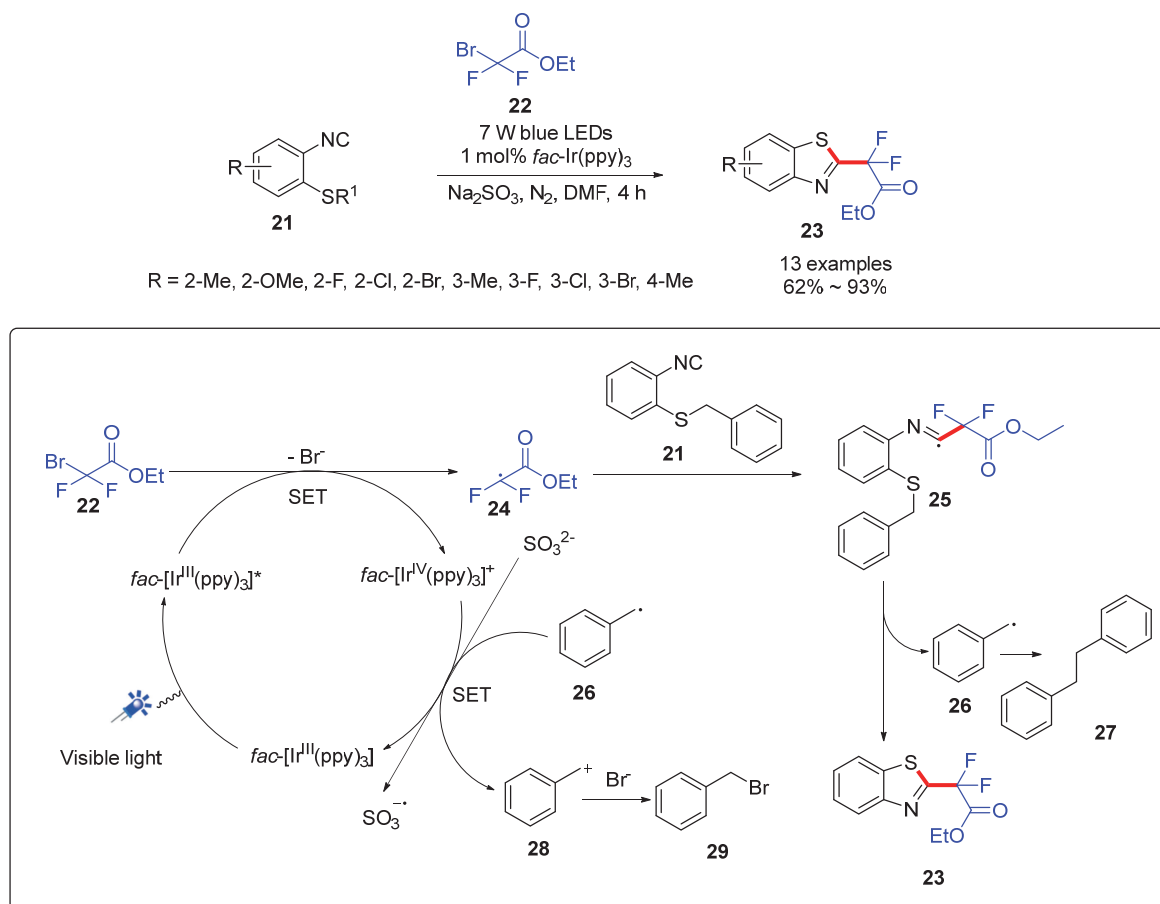


图式3 可见光诱导芳基异腈和环丁酮肟酯的自由基级联环化反应用于合成环戊-*b*喹啉

Scheme 3 A visible-light-induced radical cascade cyclization of aryl isonitriles and cyclobutanone oxime esters for the synthesis of cyclopenta-*b*quinoxalines

验中发现苯环对位带有卤素或给电子基团的芳基异腈具有良好的耐受性,得到相应的环戊-*b*喹啉产物。然而,吸电子基团取代的芳基异腈表现出较差的反应效率。作者认为出现这种现象的原因是,带有吸电子基团取代的芳基异腈具有较弱的亲核性,会减慢反应的速率,增加中间体被淬灭的可能性。作者提出了一个合理的反应机理:首先用可见光照射 $\text{fac-Ir}^{\text{III}}(\text{ppy})_3$ 以产生激发态 $\text{fac-Ir}^{\text{III}}(\text{ppy})_3^*$ 物种。从 $\text{fac-Ir}^{\text{III}}(\text{ppy})_3^*$ 物种到环丁酮肟酯 **13** 的电子转移致使底物 **13** 的 N—O 键断裂,同时产生 $\text{fac-Ir}^{\text{IV}}(\text{ppy})_3^+$ 复合物和亚胺基自由基中间体 **15**。亚胺基自由基中间体 **15** 发生区域选择性 C—C 键断裂,形成自由基中间体 **16**,随后被芳基异腈 **12** 捕获,生成亚胺基自由基 **17**。亚胺基自由基 **17** 通过分子内自由基加成得到中间体 **18**,随后分子内自由基环化得到自由基中间体 **19**。自由基中间体 **19** 被 $\text{fac-Ir}^{\text{IV}}(\text{ppy})_3^+$ 单电子氧化生成碳阳离子中间体 **20** 和基态 $\text{fac-Ir}^{\text{III}}(\text{ppy})_3$,完成光催化循环。最后,碱辅助去质子化产生目标产物环戊二烯-*b*喹啉 **14**。

同年,张兆国课题组^[21]相继报道了可见光诱导铱配合物催化 2-异腈芳基硫醚 **21** 的自由基级联环化反应,用于合成含 2-CF₂/CF₃ 的苯并噻唑 **23** (Scheme 4)。作者发现当苄基(2-异腈基苯基)硫烷作为反应底物时,使用 GC-MS 检测到交叉偶联产物 1,2-二苯乙烷 **27** 的存在,该项实验结果表明,在反应过程中会形成苄基自由基,以及该反应是自由基机制。为了进一步证明 1,2-二苯乙烷的存在并确定其产率,作者使用气相色谱监测反应体系。作者在标准条件下使用苄基(2-异腈基苯基)硫烷作为反应底物,反应 4 h 后检测到 1,2-二苯乙烷的产率为 31%,苄基溴 **29** 的产率为 7%,以及部分未反应的苄基(2-异腈基苯基)硫烷。值得注意的是,当反应在没有 Na₂SO₃ 的情况下进行时,1,2-二苯乙烷的产率下降到 9%,苄基溴的产率增加到 41%。因此,作者推测 Na₂SO₃ 可以与 Ir⁴⁺ 反应生成亚硫酸根离子自由基和 Ir³⁺,有助于完成催化循环并加速 [•]CF₂COOEt 自由基的产生,从而提高氟烷基化产物的收率。同时,作者认为 Na₂SO₃ 的存在可以有效防止苄基自由基与 Ir⁴⁺ 之间进行 SET 过程,



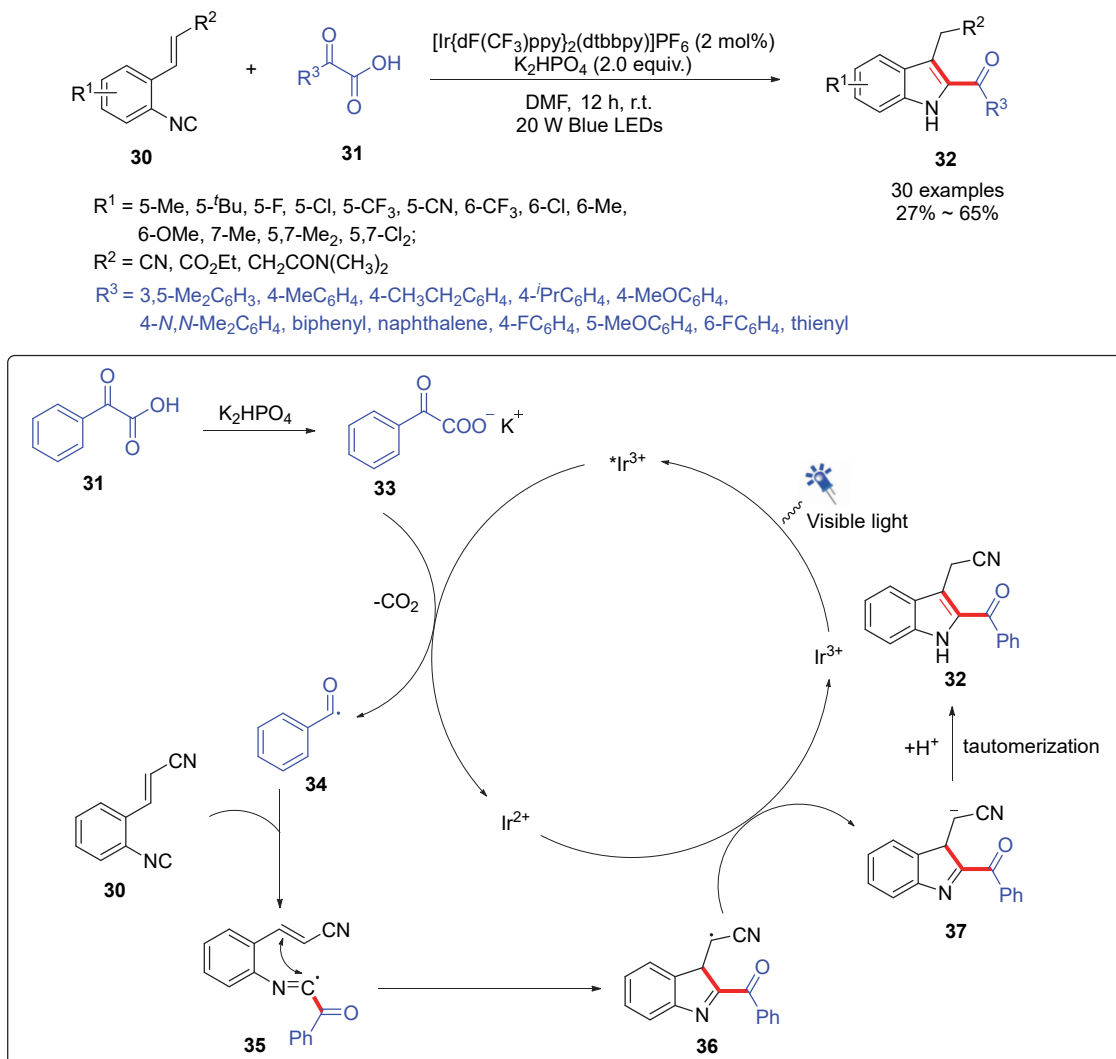
图式 4 可见光诱导的铱配合物催化 2-异腈芳基硫醚的自由基级联环化反应
Scheme 4 A visible-light-induced radical cascade cyclization of 2-isocyanoaryl thioethers

提高 1,2-二苯乙烷的收率. 为了验证推测, 作者在标准条件下使用 **22** 与 TEMPO 进行光反应, 以 55% 的产率分离得到 2,2-二氟-2-((2,2,6,6-四甲基哌啶-1-基)氧基)乙酸乙酯. 基于实验以及文献报道, 作者提出了一个合理的反应机理: 最初, 用可见光照射 $\text{fac}[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{ppy})_3]$ 形成激发态 $\text{fac}[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{ppy})_3]^*$ 物种, 随后与 **22** 进行 SET 过程以产生 $\cdot\text{CF}_2\text{COOEt}$ 自由基 **24** 和 $\text{fac}[\text{Ir}^{\text{IV}}(\text{ppy})_3]^+$ 复合物. 自由基 **24** 被异腈 **21** 捕获得到亚胺基自由基中间体 **25**, 中间体 **25** 进一步受到苄硫基部分的分子内进攻得到最终产物 **23**, 同时释放出苄基自由基 **26**. 同时, $\text{fac}[\text{Ir}^{\text{IV}}(\text{ppy})_3]^+$ 复合物被 Na_2SO_3 还原为 $\text{fac}[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{ppy})_3]$, 完成催化循环. 苄基自由基 **26** 能被 $\text{fac}[\text{Ir}^{\text{IV}}(\text{ppy})_3]^+$ 氧化成苄基阳离子 **28**, **28** 捕获 Br^- 形成苄基溴或直接二聚生成 1,2-二苯基乙烷 **27**.

2020 年姚团利课题组^[22]报道了可见光诱导的铱催化 2-烯基芳基异腈化合物 **30** 与 α -氧代羧酸 **31** 的脱羧环化反应, 合成了一系列 2-酰基吡啶类化合物 **32** (Scheme 5). 2-烯基芳基异腈化合物的苯环上带有给电子基团或者吸电子基团都可以顺利发生反应, 以中等至良好的产

率得到相应的吡啶产物. 对于底物 α -氧代羧酸而言, 带有给电子基团的各种羧酸以及杂环 α -氧代羧酸, 皆可以中等至良好的产率得到相应的吡啶产物. 烷基取代的 α -氧代羧酸 (如 CH_3 和 $t\text{-Bu}$)、新戊酸、苯甲酸以及 NO_2 取代的 2-氧代-2-苯乙酸未能在标准条件下得到所需的产物. 作者通过控制实验证明苄基位置的质子可能来自 DMF 中存在的水. 2-氧代-2-苯乙酸钾脱去一分子二氧化碳后可以与 2-烯基芳基异腈发生加成反应, 该过程表明碱可以促进 CO_2 的消除. 基于实验以及文献报道, 作者提出了一个合理的反应机理: 首先, 用可见光照射光催化剂 Ir^{3+} 得到激发态 Ir^{3+*} . 苯乙醛酸 **31** 在碱的作用下产生 2-氧代-2-苯乙酸钾 **33**, **33** 被激发态 Ir^{3+*} 氧化得到苯甲酰基自由基 **34**, 同时形成 Ir^{2+} . 苯甲酰基自由基 **34** 被 2-烯基芳基异腈 **30** 捕获生成亚胺基自由基 **35**, 通过 5-exo-trig 环化得到中间体 **36**. Ir^{2+} 与中间体 **36** 发生电子转移得到苄基阴离子 **37** 和 Ir^{3+} 物种, 完成催化循环. 苄基阴离子 **37** 质子化和异构化, 得到所需的产物 **32**.

2020 年刘国凯课题组^[23]报道了可见光诱导铱催化异腈化合物的二氟甲基化反应, 合成了一系列 6-(二氟



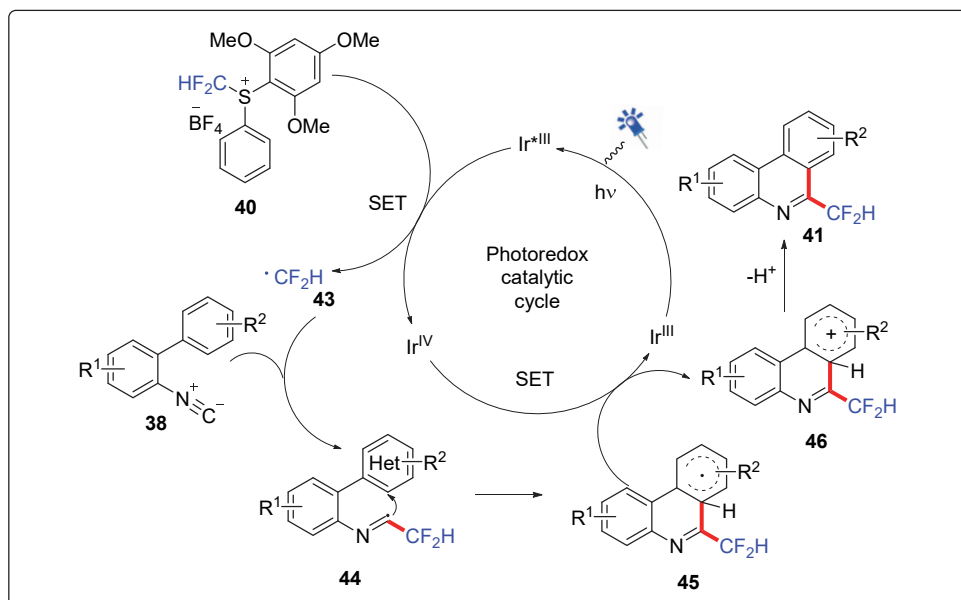
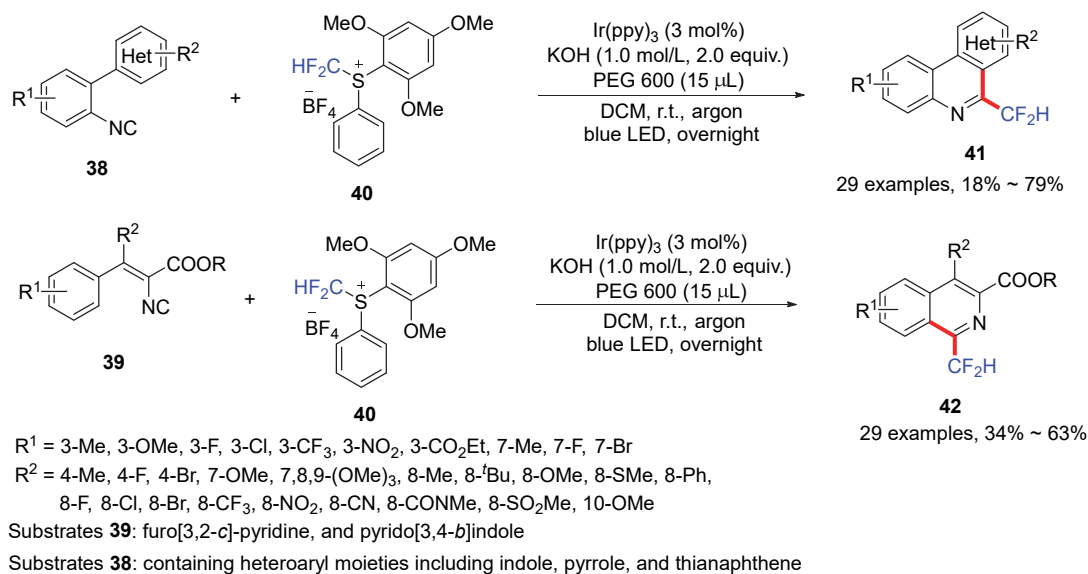
图式 5 可见光诱导铱催化 2-烯基芳基异腈与 α -氧代羧酸的脱羧环化反应

Scheme 5 Iridium-catalyzed visible light-induced decarboxylative cyclization of 2-alkenylaryl isocyanides with α -oxocarboxylic acids

甲基)菲啉 **41** 和 1-(二氟甲基)异喹啉 **42** (Scheme 6). 作者在拓展异腈底物 **38** 时发现, 苯环上带有供电子基团 (Me, OMe)、吸电子基团 (F, Cl, Br, CF₃, COOEt, NO₂) 以及杂环取代的异腈化合物, 都可以以中等至良好的产率得到相应的产物. 空间位阻对该反应有一定的影响, 如异腈化合物苯环的邻位带有甲氧基或者多个甲氧基取代基时, 反应的产率明显降低. 作者发现 3-甲氧基取代的异腈化合物 **38** 在标准条件下反应可以得到两种产物. 2-异腈基丙烯酸酯也可以与二氟甲基自由基反应得到二氟甲基化异喹啉产物. 作者在研究过程中发现碱性水溶液可以大大提高反应的产率, 同时加入 15 μL PEG 600 作为添加剂可以进一步提高产率. 该实验研究表明, PEG 600 作为助溶剂可以增强 KOH 水溶液和有机溶剂二氯甲烷的混溶性. 循环伏安实验测得 *S*-(二氟甲基)二芳基铯盐 **40** 的还原电位为 $E_{\text{p}}^{\text{red}} = -1.34 \text{ V}$ (vs. SCE in

CH₃CN), 因此推断反应底物 **40** 可以很容易被光激发络合物 $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]^*$ 还原. 综上所述, 作者提出了一个合理的反应机理: 首先, $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]^*$ 催化剂还原 *S*-(二氟甲基)二芳基铯盐 **40** 以产生 $\cdot\text{CF}_2\text{H}$ 自由基, 然后与芳基异腈 **38** 进行分子间加成形成亚胺基自由基 **44**. 自由基 **44** 随后对侧芳环进行分子内进攻, 得到环己二烯基型自由基 **45**. 随后, **45** 被高价催化剂 Ir^{IV} 氧化 ($E_{1/2}^{\text{ox}}[\text{Ir}^{\text{IV}}/\text{Ir}^{\text{III}}] = +0.77 \text{ V}$ vs. SCE), 通过单电子转移机制获得环己二烯基阳离子 **46** 以及催化剂的再生. 最后, 通过去质子化芳构化得到所需产物 **41**. 作者还提出了另一种可能的反应机理: 自由基 **45** 去质子化, 然后被 Ir^{IV} 氧化得到最终所需产物 **41**.

2020 年 Giustiniano 课题组^[24]报道了异腈化合物 **49** 的可见光催化功能化合成仲酰胺和乙烯酮胺类化合物的研究 (Scheme 7). 在机理探究过程中, 作者发现二氮



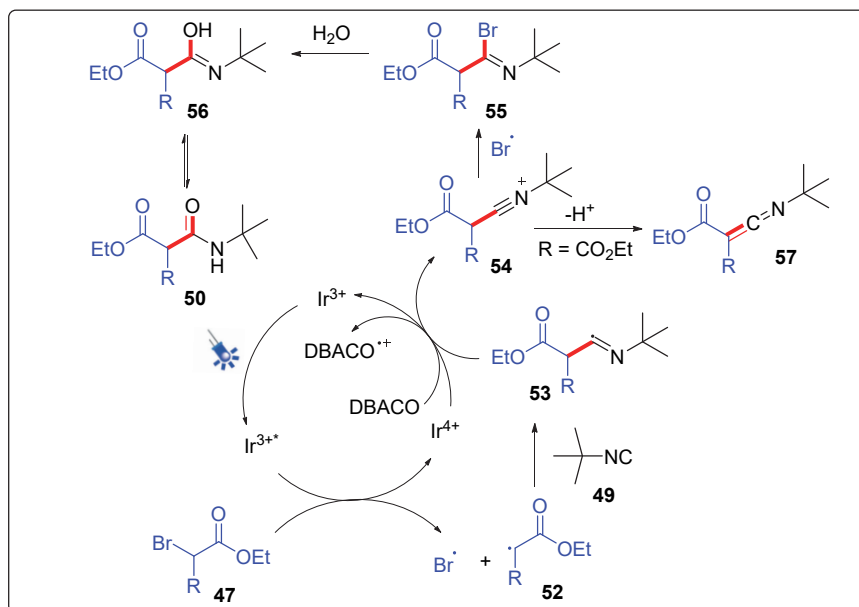
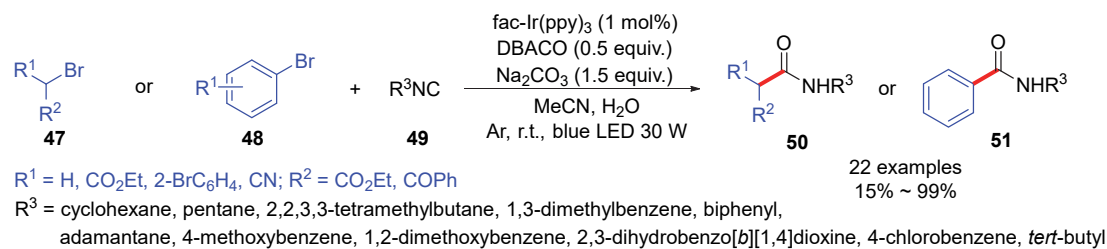
图式 6 可见光诱导铱催化异腈化合物的自由基二氟甲基化用于合成二氟甲基菲和异喹琳

Scheme 6 Iridium-catalyzed visible-light-driven radical difluoromethylation of isocyanides to access difluoromethylated phenanthrines and isoquinolines

杂双环[2.2.2]辛烷(DABCO)不仅可以提高反应的产率,还可促进 Ir^{III} 光催化剂的再生。基于实验以及文献报道,作者提出了一个合理的反应机理:在可见光照射下,光催化剂 $\text{fac-Ir}(\text{ppy})_3$ 经历金属到配体的电荷转移,产生激发态,其被有机溴化物猝灭,得到 Ir^{IV} 和相应的烷基自由基 **52**。随后烷基自由基 **52** 被异腈捕获产生亚胺自由基 **53**。亚胺自由基 **53** 被第一步中产生的 Ir^{IV} 催化剂氧化成腈离子 **54**。或者, DABCO 再生 Ir^{III} 光催化剂。腈正离子 **54** 捕获溴自由基,形成中间体 **55**,最终水解为酰胺 **50**。作者在研究过程中发现,当溴丙二酸二乙酯作为起始原料时,强酸性 α -氢的存在可以形成酮亚胺 **57**。作者利用原位生成的酮亚胺 **57**,后续合成了一系列杂环化

合物(如吡唑酮、四唑等)。

同年, Giustiniano 课题组^[25]相继报道了可见光诱导铱催化溴丙二酸二乙酯 **58**、苯乙炔 **59** 和芳族异腈 **12** 的多组分多米诺级联反应,立体选择性地合成了亚胺基咪喃衍生物(Scheme 8)。通过 ^{18}O 标记水控制实验得出,最终产物中的氧原子来自于 H_2O 。基于实验以及文献报道,作者提出了一个合理的反应机理:在可见光照射下,光催化剂 $\text{fac-Ir}(\text{ppy})_3$ 经历金属到配体的电荷转移,形成高度还原的激发态 $\text{Ir}^{\text{III}*}$ 。 $\text{Ir}^{\text{III}*}$ 和溴丙二酸二乙酯 **58** 之间发生单电子转移生成烷基自由基 **61**。烷基自由基 **61** 与芳基乙炔 **59** 的叁键发生反应,产生乙烯基自由基 **62**,异腈捕获中间体 **62** 产生亚胺自由基中间体 **63**,通过第



图式 7 异腈化合物的可见光光催化功能化合成仲酰胺和烯酮胺类化合物

Scheme 7 Visible-light photocatalytic functionalization of isocyanides for the synthesis of secondary amides and ketene amins

一步中产生的 Ir^{IV} 催化剂将这一关键中间体氧化为腈离子中间体 **64**。作者还提出了另一种机制，即亚胺自由基中间体 **63** 和溴丙二酸二乙酯 **58** 之间发生单电子转移生成腈离子中间体 **64**。随后，腈离子中间体 **64** 与水作用得到酰胺中间体 **65**。中间体 **65** 通过去质子化产生自由基中间体 **66**，随后环化、氧化/去质子化得到最终产物 **60**。

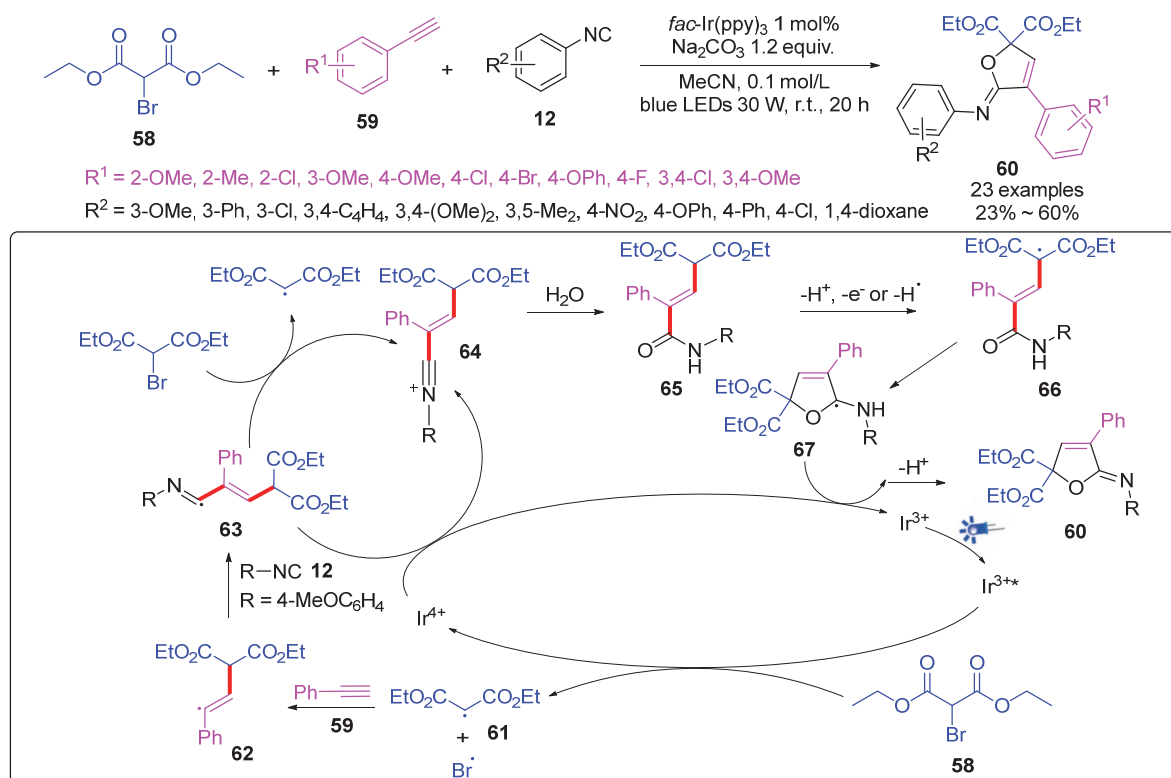
Giustiniano 课题组继续活跃在异腈参与的光催化有机合成反应领域。2022 年，该课题组^[26]报道了铱催化 *N*-甲基-*N*-烷基芳族胺和异腈的光胶束催化合成反应，该反应的机理仍涉及 SET 过程。

2020 年汪清民和宋红健团队^[27]报道了可见光诱导铱催化的自由基异腈插入反应，合成了一系列螺环产物 (Scheme 9)。控制实验表明：反应机理是通过自由基途径进行的。基于实验以及文献报道，作者提出了一个合理的反应机理：可见光照射 $\text{fac-Ir}^{\text{III}}(\text{ppy})_3$ 产生激发态 $[\text{fac-Ir}^{\text{III}}(\text{ppy})_3]^*$ ，随后被 2-溴-2,2-二氟乙酸乙酯 **69** 氧化产生自由基 **71**。自由基 **71** 被异腈捕获得到亚胺自由基中间体 **72**，中间体 **72** 经过 6-*exo-trig* 环化形成自由基中间体 **73**。通过 $\text{fac-Ir}^{\text{IV}}(\text{ppy})_3$ 氧化 **73** 生成中间体 **74**，中间体 **74** 失去一个质子得到产物二氟甲基化螺[吡啶-

3,30-喹啉]衍生物 **70**。该方法具有良好的官能团耐受性、广泛的底物适用范围和高产率。

2020 年 Miranda 课题组^[28]报道了在可见光诱导铱配合物作为催化剂条件下，以异腈 **38** 和黄原酸盐 **75** 为原料高效合成了一系列 6-烷基化菲啉 **76** 化合物的研究方法 (Scheme 10)。基于实验以及文献报道，作者提出了一个合理的反应机理：首先，激发态 $\text{Ir}^{\text{III}*}$ 被黄原酸盐 **75** 氧化猝灭生成烷基自由基和 Ir^{IV} 。烷基自由基被异腈 **38** 捕获生成亚胺基自由基中间体 **77**，随后发生环化形成环己二烯基 **78**。 Ir^{IV} 对环己二烯基 **78** 的氧化可再生 Ir^{III} 催化剂，同时得到阳离子中间体 **79**。最后，在碱的辅助下脱去质子得到 6-烷基化菲啉 **76**。

在 2019 年张兆国课题组报道了可见光诱导的铱配合物催化芳基异腈 **12** 和环丁酮腈酯 **13** 的自由基级联环化反应后，该课题组继续在异腈参与的光催化领域进行探索，并在 2021 年^[29]报道了邻二异腈基芳烃 **80** 和 2-苄基-2-溴丙二酸二乙酯 **81** 的自由基级联环化反应，用于合成苯并[a]吩嗪化合物 **82** (Scheme 11)。为了深入了解反应机理，作者进行了几个控制实验。首先，Stern-Volmer 荧光猝灭实验表明，2-苄基-2-溴丙二酸二乙酯可以有效地猝灭光激发的 $\text{fac-Ir}(\text{ppy})_3$ ，因此推测该反应机



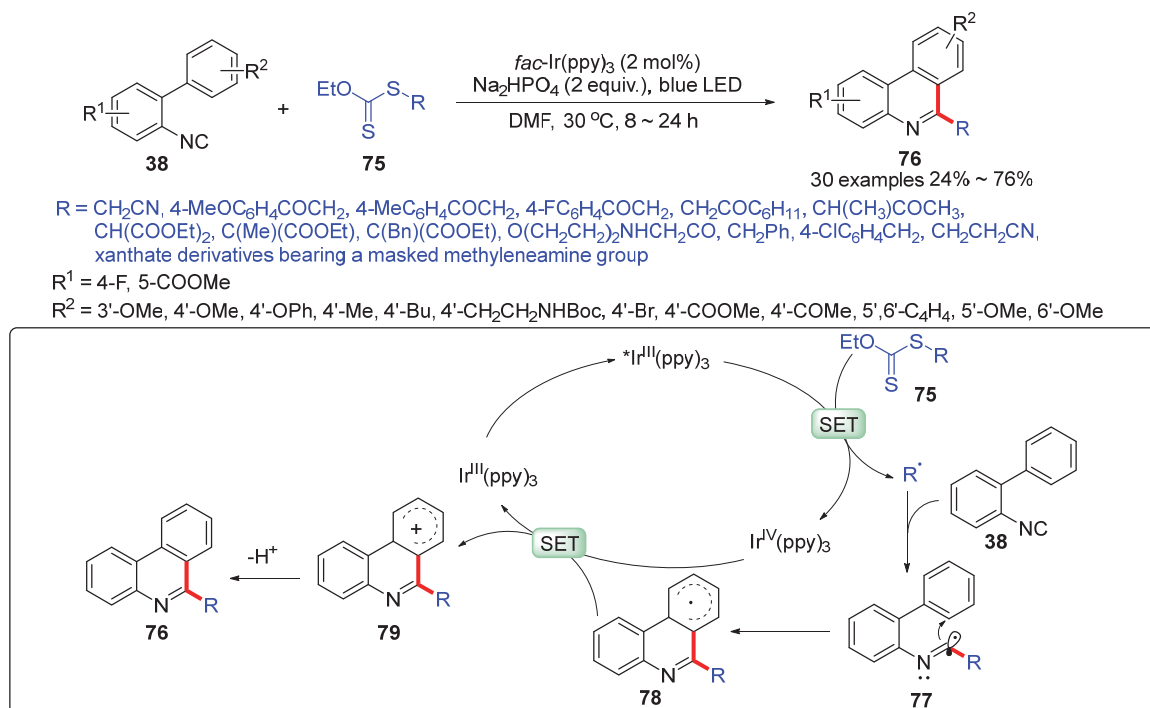
图式 8 光催化异腈化合物的多组分多米诺级联反应

Scheme 8 Photocatalytic isocyanide-based multicomponent domino cascade reaction



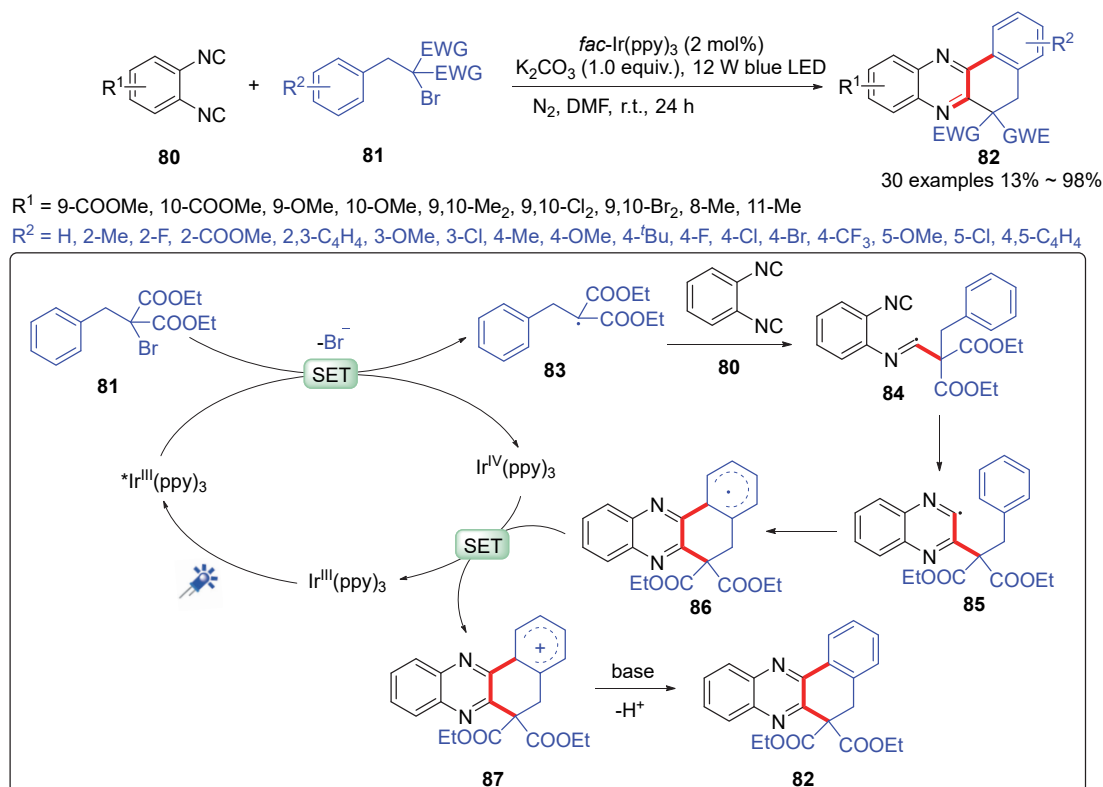
图式 9 可见光诱导 3-(2-异腈基苄基)吲哚与溴二氟乙酸盐或溴二氟乙酰胺之间的自由基插入反应

Scheme 9 Visible-light-induced radical isocyanide insertion reactions between 3-(2-isocyanobenzyl)-indoles and bromodifluoroacetates or bromodifluoroacetamides



图式 10 可见光诱导铱催化异腈和黄原酸盐为原料高效合成 6-烷基化菲啶的新方法

Scheme 10 Synthesis of 6-alkylated phenanthridines using xanthates as radical precursors under visiblelight photoredox catalysis



图式 11 可见光诱导邻二异腈基芳烃的自由基级联环化反应用于合成苯并[a]吩嗪

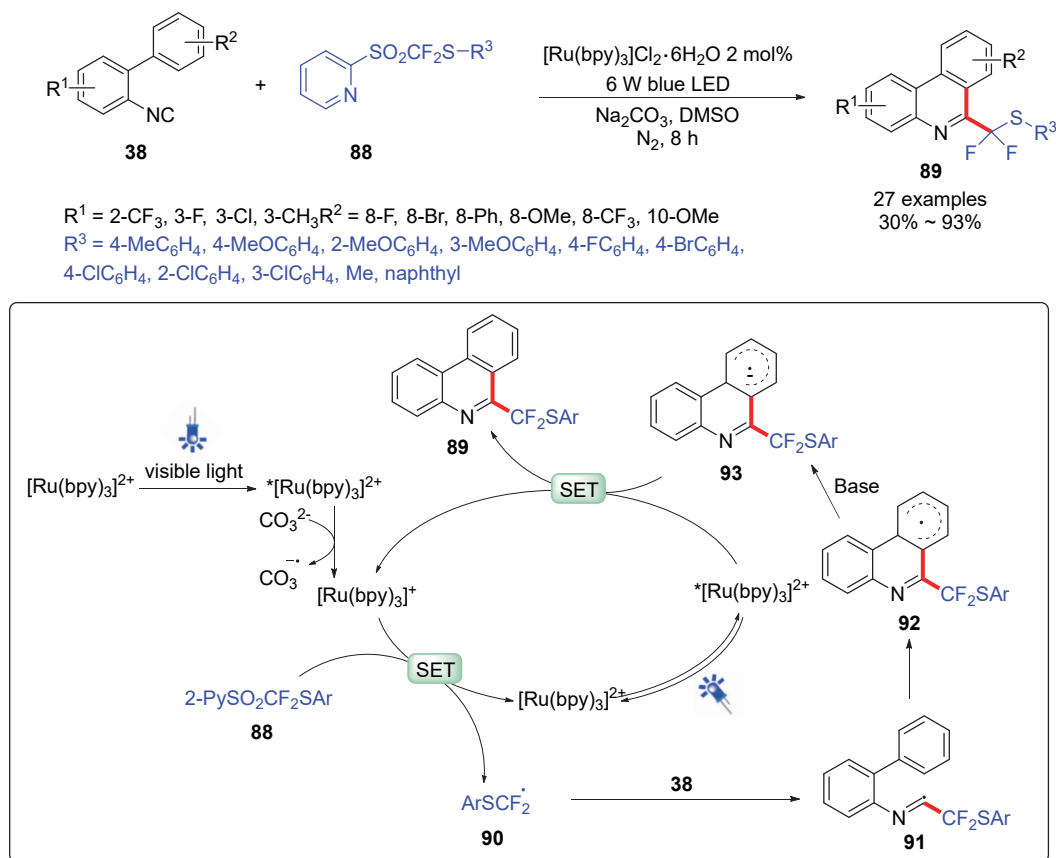
Scheme 11 A visible-light-induced radical cascade cyclization of *ortho*-diisocyanoarenes for the synthesis of diethyl benzo[*a*]-phenazine-6,6(5*H*)-dicarboxylates

制经历 SET 路径. 在标准反应体系中加入 TEMPO, 该反应明显被抑制; 而在标准条件下加入 1,1-二苯基乙烯, 可得到苯并[a]吩嗪产物和 2-苄基-2-(2,2-二苯基乙烯基)丙二酸二乙酯, 以上两组实验表明, 在该反应过程中必须经过 $C-(ArCH_2)(COOEt)_2$ 自由基中间体. 基于实验以及文献报道, 作者提出了一个合理的反应机理: 首先, 用蓝光照射 $fac-Ir(ppy)_3$ 形成激发态 $fac-Ir^*(ppy)_3$ 物质, 然后与 2-苄基-2-溴丙二酸二乙酯 **81** 之间发生单电子转移产生自由基中间体 **83** 和 $fac-[Ir^{IV}(ppy)_3]$ 复合物. 异腈捕获中间体 **83** 得到亚胺自由基中间体 **84**, 随后经历连续的分子内自由基环化得到自由基中间体 **86**. $fac-[Ir^{IV}(ppy)_3]$ 对自由基中间体 **86** 进行单电子氧化, 得到阳离子中间体 **87** 和基态 $fac-Ir(ppy)_3$. 最后, 通过碱辅助去质子化得到目标产物苯并[a]吩嗪-6,6(5H)-二羧酸二乙酯 **82**. 在该过程中没有检测到中间体 **85** 被氢化的产物, 表明连续分子内自由基环化的效率很高.

1.1.2 铈催化异腈参与的 SET 机制

2018 年盛荣课题组报道了在可见光诱导铈配合物催化下, 以芳硫基二氟烷基 2-吡啶基砜 **88** 和异腈 **38** 为原料, 高效合成菲啶和异喹啉类化合物的研究方法^[30] (Scheme 12). 在该报道中, 作者首次合成了 2-PySO₂C-

F₂SPh 化合物, 并在光照下成功产生了 PhSCF₂·自由基. 作者在拓展异腈底物 **38** 时发现, 当苯环上 R² 取代基 3 号位为甲氧基时, 得到两种菲啶产物. 随后, 作者通过修饰芳硫基二氟烷基 2-吡啶基砜 R³ 部分来探究底物的适用范围. 作者发现当 R³ 为苯环时, 苯环上的取代基对反应收率影响不大; 当 R³ 为甲基时, 在标准条件下没有得到相应的产物, 可能是在反应过程中形成的自由基中间体(MeSCF₂·)具有较差的稳定性. 在该反应条件下选用烯基异腈作为反应底物可以合成一系列异喹啉化合物. 控制实验表明, 光照是该反应的必要条件; Stern-Volmer 实验表明, 激发态*[Ru]²⁺是被 CO₃²⁻所猝灭, 而不是被底物 **38** 或 **88** 猝灭, CO₃²⁻的猝灭效应随着其浓度的增加而增加. 基于实验以及文献报道, 作者提出了一个合理的反应机理: 首先, 光照射形成激发态*[Ru]²⁺, CO₃²⁻将其还原为[Ru]⁺, [Ru]⁺作为还原剂通过 SET 过程还原 **88**, 并释放高活性自由基物种 **90**(ArSCF₂·). 自由基 ArSCF₂·与异腈加成得到亚胺基自由基 **91**, 其经过分子内自由基环化形成中间体 **92**, **92** 随后被碱去质子化得到自由基阴离子 **93**, **93** 被*[Ru]²⁺氧化得到最终产物 **89**和[Ru]⁺.



图式 12 可见光诱导铈配合物催化芳硫基二氟烷基 2-吡啶基砜与异腈高效合成菲啶和异喹啉化合物

Scheme 12 Visible-light-induced, Rh-catalyzed cyclization of arylthiodifluoromethyl 2-pyridyl sulfone with isocyanides for the synthesis of phenanthridines

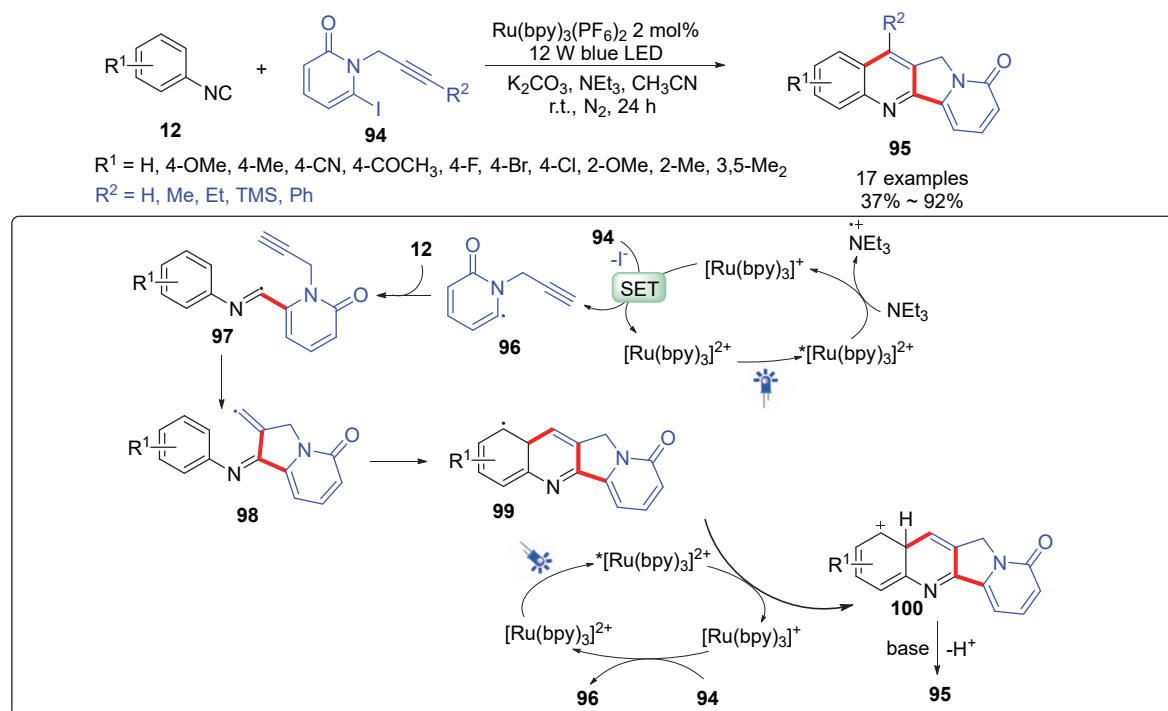
2018 年张兆国课题组报道了可见光诱导铈催化芳基异腈 **12** 与吡啶衍生物 **94** 的自由基级联环化反应, 一步合成喜树碱基本骨架^[31](Scheme 13). 作者在拓展异腈底物 **12** 时发现芳环上对位带有给电子基团的异腈可以以良好的收率得到相应的产物, 而芳环上对位带有吸电子基团的异腈, 即使在较高的催化剂负载下也只能以较低的收率得到最终产物, 作者认为这可能归因于异腈苯环上带有吸电子基团导致其亲核性降低. 基于实验以及文献报道, 作者提出了一个合理的反应机理: 在蓝色 LED 照射下 $[\text{Ru}]^{2+}$ 形成激发态 $^*[\text{Ru}]^{2+}$, 用 NEt_3 还原猝灭得到 $[\text{Ru}]^+$ 配合物以及 $^+\text{NEt}_3$. 随后, $[\text{Ru}]^+$ 与 **94** 通过 SET 过程得到中间体 **96**, 中间体 **96** 与异腈 **12** 加成得到自由基中间体 **97**, 中间体 **97** 连续分子内自由基环化得到自由基中间体 **99**. 之后, $^*[\text{Ru}]^{2+}$ 与 **99** 发生单电子氧化生成芳基阳离子中间体 **100** 和 $[\text{Ru}]^+$. 最后, 在碱的辅助下芳基阳离子中间体 **100** 去质子化得到最终产物 **95**.

2019 年刘峰课题组报道了在可见光诱导铈配合物作为催化剂条件下, 以异腈 **38** 和 Katritzky 盐 **101** 为原料, 高效合成了一系列 6-烷基化菲啶化合物的研究方法^[32] (Scheme 14). 作者在拓展异腈底物 **38** 时发现, 当苯环上 R^2 取代基 3 号位为甲基时, 同样得到两种菲啶产物. 天然和非天然氨基酸/二肽衍生的 Katritzky 盐 **101** 皆可在标准条件下得到相应的产物. 基于实验以及文献

报道, 作者提出了一个合理的反应机理: 首先, $^*[\text{Ru}]^{2+}$ 对具有氧化还原活性的底物 **101** 进行单电子还原, 产生二氢吡啶自由基 **103**, 随后氮碳键断裂, 得到 2,4,6-三苯基吡啶 **104** 和烷基自由基 **105**. 自由基 **105** 与异腈 **38** 加成生成亚胺基自由基 **106**, 其发生分子内环化得到中间体 **107**. 最后, $[\text{Ru}]^{3+}$ 对 **107** 的单电子氧化, 芳构化以及去质子化得到最终产物 **102**, 以及基态 $[\text{Ru}]^{2+}$ 络合物以完成循环.

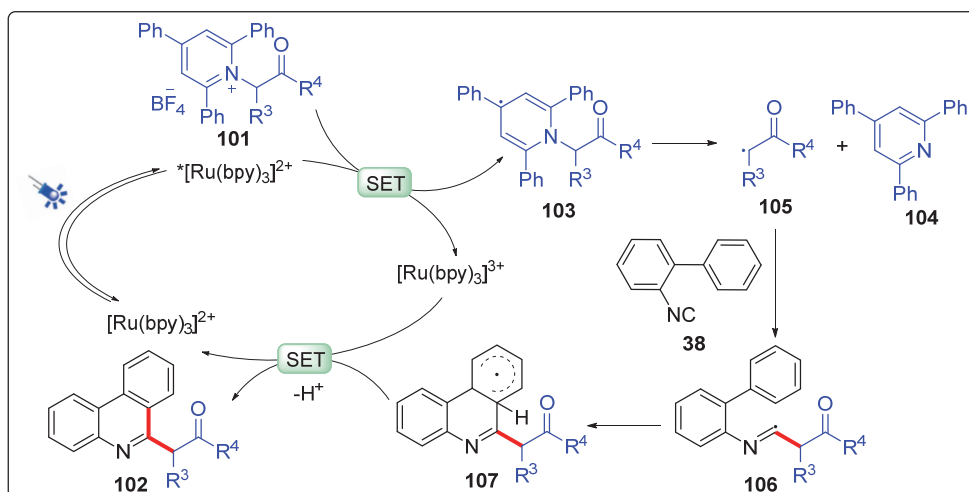
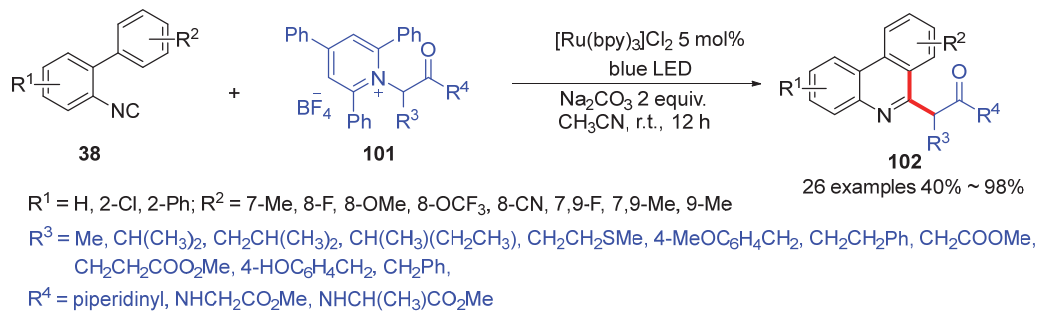
1.1.3 锰催化异腈参与的 SET 机制

最近几年, 在可见光诱导的反应中, 锰作为一种有价值的过渡金属引起了科学家们的关注^[33]. 在可见光诱导锰催化的反应中, 主要通过光致电子转移或原子/基团转移过程引发化学反应^[34]. 2019 年丁秋平课题组报道了可见光诱导 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ 催化 2-联苯异腈 **38** 和环丙醇 **108** 的串联氧化环化反应^[35](Scheme 15). 该反应底物普适性较为广泛, 如 2-联苯异腈的苯环上带有吸电子基团和供电子基团皆可以良好的收率的到相应的菲啶产物. 环丙醇底物同样具有较好的普适性. 该方法在创新性上取得了重大的突破, 但使用高能耗 80 W 蓝色 LED 灯使该方法存在一定的缺陷. 基于控制实验结果和先前的研究报道, 作者提出该反应机理为光催化剂的氧化猝灭循环单电子转移过程. 反应机理开始于蓝色 LED 照射光催化剂 Mn^{III} 以形成激发态 $^*\text{Mn}^{\text{III}}$. $^*\text{Mn}^{\text{III}}$ 和环丙醇 **108**



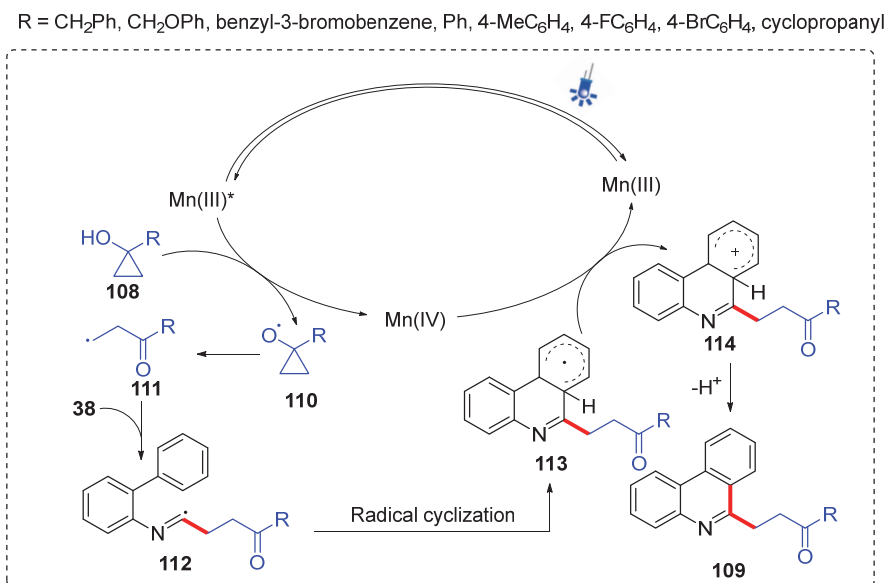
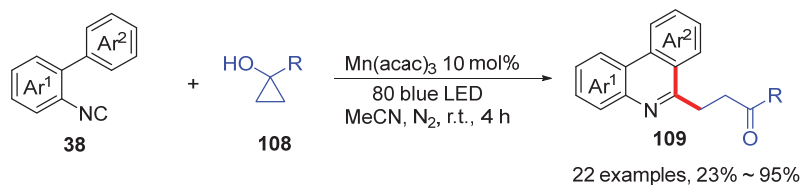
图式13 可见光催化合成喜树碱基本骨架

Scheme 13 Visible-light-mediated protocol for the synthesis of ring cores of camptothecins



图式 14 可见光催化合成 6-烷基化菲啉衍生物

Scheme 14 Visible-light-mediated protocol for the synthesis of 6-alkylated phenanthridine derivatives



图式 15 可见光诱导锰催化 2-联苯异腈与环丙醇的串联环化合成 6-β-酮烷基菲

Scheme 15 Visible-light-induced, manganese-catalyzed tandem cyclization of 2-biphenyl isocyanides with cyclopropanols for the synthesis of 6-β-ketoalkyl phenanthridines

之间发生单电子转移得到烷氧基自由基 **110**, 其诱导开环产生 β -羰基自由基中间体 **111**. β -羰基自由基中间体 **111** 与 2-联苯异腈 **38** 发生加成反应生成亚胺自由基中间体 **112**, 随后经历分子内自由基环化产生环己二烯基自由基中间体 **113**. 环己二烯基自由基中间体 **113** 通过 SET 路径与 Mn^{IV} 发生氧化反应得到碳正离子中间体 **114** 和活性催化剂 Mn^{III} 的再生. 最后, 中间体 **114** 的去质子化得到相应的菲啶产物 **109**.

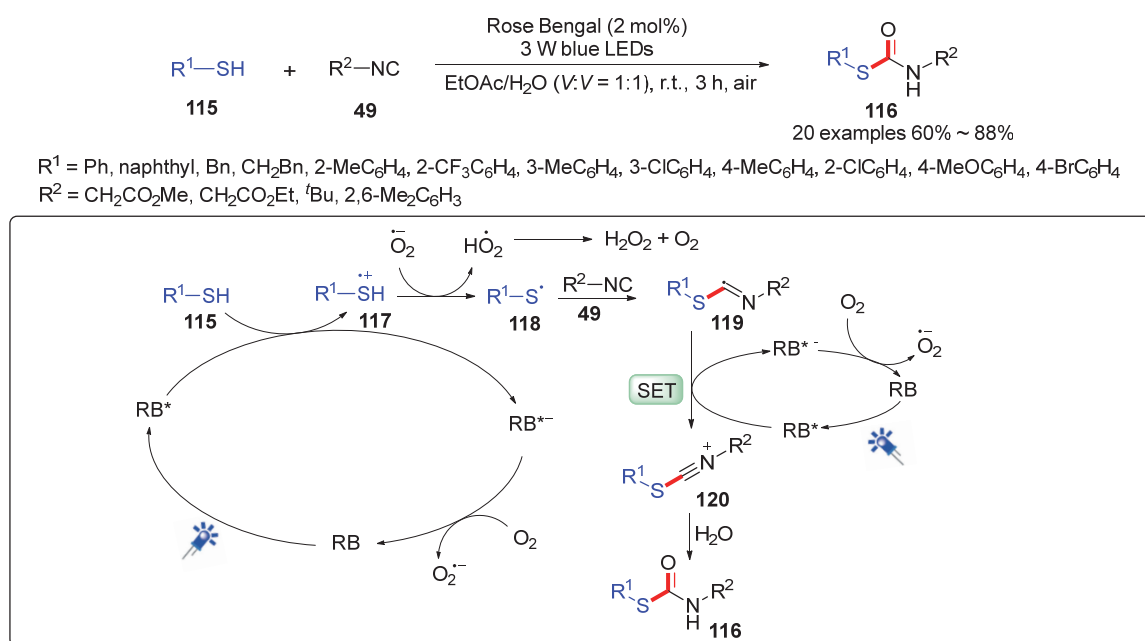
1.1.4 有机染料催化异腈参与的 SET 机制

2018 年魏伟课题组^[36]报道了 Rose Bengal 作为光敏剂, 以硫醇 **115**、异腈 **49** 和水为底物, 在光催化条件下高效合成了一系列硫代氨基甲酸酯化合物 **116** 的研究方法 (Scheme 16). 在反应过程中水作为助溶剂和氧源, 使该方法具有绿色和可持续的优点. 带有各种取代基(卤素、甲基、甲氧基、三氟甲基、萘环以及脂肪族取代的硫醇)的芳基硫醇都可以以中等至良好的产率得到相应的产物, 但是杂环取代的硫醇没有得到相应的产物. 异腈的底物适用性也较为广泛, 脂肪族异腈和芳族异腈都可以顺利发生反应得到所需产物. 作者提出, RB 在激发到 RB^* 后, 会与硫醇 **115** 发生还原猝灭, 从而产生硫醇自由基阳离子 **117** 和 $\text{RB}^{\cdot-}$ 自由基阴离子. 催化循环是通过氧气(空气)氧化 $\text{RB}^{\cdot-}$ 产生 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 来完成的. 随后, 自由基阳离子 **117** 被 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 去质子化产生硫自由基 **118** 和氢过氧化物自由基物种($\text{HOO}^{\cdot}$), 后者歧化后产生氧气和过氧化氢. 接下来, 硫自由基 **118** 与异腈 **49** 发生加成反应得到亚胺基自由基 **119**, 其通过 SET 过程被激发态 RB^*

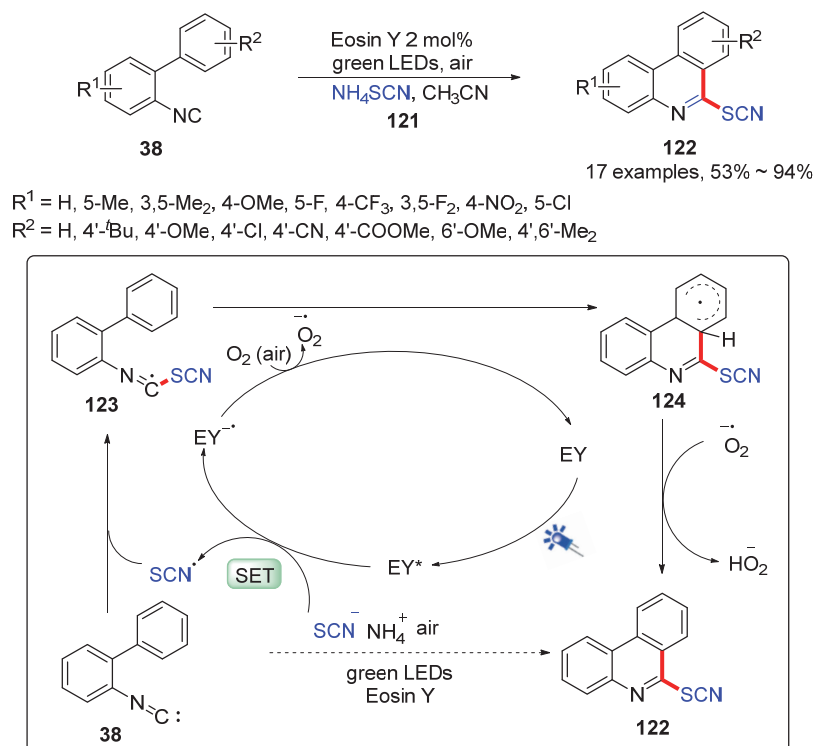
氧化得到腈中间体 **120**. 最后, 腈中间体 **120** 与水反应得到产物 **116**.

2018 年 Singh 课题组^[37]报道了光诱导 Eosin Y 催化 2-异腈基联苯 **38** 与硫氰酸铵 **121** 的自由基环化芳构化反应, 用于合成 6-硫氰基菲啶 **122** (Scheme 17). 在该反应过程中, EY 吸收可见光后得到激发态 EY^* . SCN^- 和 EY^* 之间的单电子转移得到硫氰酸酯自由基和 $\text{EY}^{\cdot-}$. 催化循环是通过氧气(空气)氧化 $\text{EY}^{\cdot-}$ 产生 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 来完成的. 原位产生的硫氰酸酯自由基攻击 2-异腈基联苯 **38** 形成亚胺基自由基 **123**. 亚胺基自由基进行分子内自由基芳族取代生成中间体 **124**, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 夺取氢原子将其芳构化, 得到产物 6-硫氰基菲啶 **122**.

在 2018 年魏伟课题组报道了以 Rose Bengal 作为光催化剂异腈参与通过 SET 循环过程高效合成硫代氨基甲酸酯的反应后, 该课题组继续在异腈参与的光催化领域进行探索, 并在 2019 年报道了在水存在下通过 Rose Bengal 催化 α -氧代羧酸 **31** 与异腈 **49** 的脱羧酰化反应, 合成 α -酮酰胺 **125**^[38] (Scheme 18). α -氧代羧酸和异腈的底物适用性十分广泛, 无论是芳香化合物还是脂肪族化合物都可以以良好的产率得到相应的产物. 控制实验表明酰胺基团中的氧原子来源于水. 在该反应过程中, RB 在可见光照射下被激发到激发态 RB^* . 随后, 激发态 RB^* 对 α -氧代羧酸 **31** 的单电子氧化产生自由基阳离子 **126** 和 $\text{RB}^{\cdot-}$ 自由基阴离子. $\text{RB}^{\cdot-}$ 自由基阴离子被氧气(空气)进一步氧化, 以完成光催化循环并产生 $\text{O}_2^{\cdot-}$. 自由基阳离子 **126** 经历去质子化和脱羧过程, 得到酰基 **127**

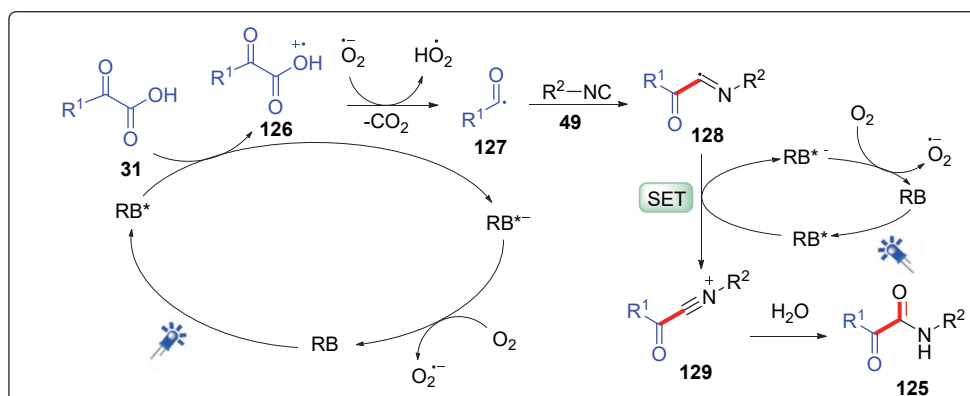
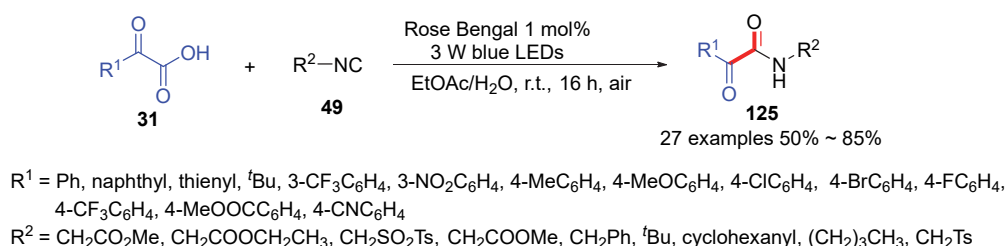


图式 16 可见光诱导 Rose Bengal 催化异腈、硫醇和水合成硫代氨基甲酸酯化合物
Scheme 16 Visible-light-enabled construction of thiocarbamates from isocyanides, thiols and water



图式 17 可见光和空气促进的 2-异腈基联苯的自由基硫氰化反应用于合成 6-硫氰基菲啉

Scheme 17 Synthesis of 6-thiocyanatophenanthridines by visible-light- and air-promoted radical thiocyanation of 2-isocyanobiphenyls

图式 18 可见光诱导异腈、 α -氧代羧酸和水的脱羧酰化反应Scheme 18 Visible-light-mediated metal-free decarboxylative acylations of isocyanides with α -oxocarboxylic acids and water leading to α -ketoamides

和氢过氧化物自由基。随后，酰基 127 与异腈发生加成反应得到亚胺自由基中间体 128。中间体 128 与激发态

RB* 进行单电子氧化得到腈中间体 129。最后，H₂O 对腈中间体 129 的亲核进攻得到了最终产物 125。

2020 年杨文超和冯建国团队^[39]报道了可见光诱导有机染料 Rose Bengal 为光催化剂的 2-异腈基芳基硫醚 **21** 的磷酸化反应, 以中等至良好的产率合成了 2-磷酰基苯并噻唑类化合物(Scheme 19). 该反应过程包含级联 C—P 键的形成和 C—S 键的断裂, 在室温和空气氛围下合成 2-磷酰基苯并噻唑类化合物. 机理研究表明, 二芳基氧化膦 **130** 与其三价互变异构体次磷酸 **132** 处于平衡状态. RB^* 和空气中的氧气反应得到 $\text{RB}^{+\bullet}$ 自由基阳离子, 自由基阳离子 $\text{RB}^{+\bullet}$ 还原猝灭富电子次磷酸 **132** 得到自由基阳离子中间体 **133**, 随后去质子化得到磷酰基 **134**, 其随后被异腈捕获得到亚胺自由基中间体 **136**. 磷酰基自由基还可被 O_2 氧化为副产物 $\text{Ar}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$. 最后, 亚胺自由基中间体 **136** 环化释放出一个甲基得到产物 **131**.

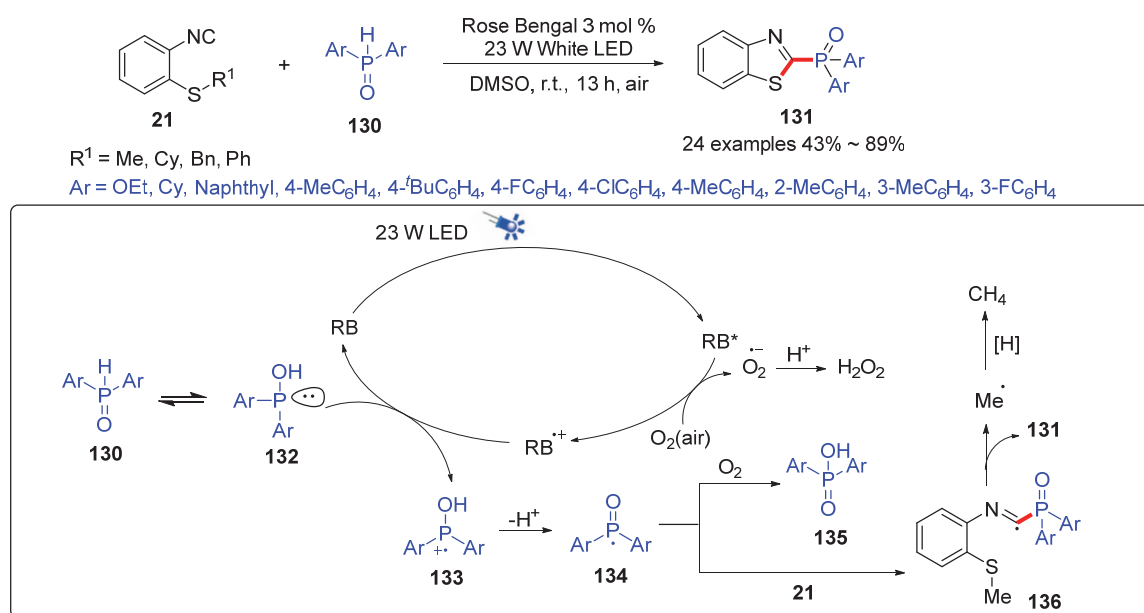
2021 年 Singh 课题组^[40]报道了可见光诱导有机染料 Eosin Y 为光催化剂, 苯乙烯 **137**、2-氨基嘧啶 **138** 和异腈酸叔丁酯 **139** 的多组分反应, 合成了稠合咪唑杂环类化合物 **140** (Scheme 20). 在蓝色 LED 光存在下, Eosin Y 被激发产生激发态 Eosin Y^* . 激发态 Eosin Y^* 接收苯乙烯 **137** 的电子后产生自由基阴离子 Eosin $\text{Y}^{\bullet-}$ 和苯乙烯自由基阳离子中间体 **141**. Eosin $\text{Y}^{\bullet-}$ 被氧气(空气)氧化产生基态 Eosin Y 和超氧自由基阴离子 $\text{O}_2^{\bullet-}$. 随后, 苯乙烯自由基阳离子中间体 **141** 与超氧自由基阴离子 $\text{O}_2^{\bullet-}$ 发生[2+2]环加成反应, 生成二氧杂环丁烷中间体 **142**, 最终氧化裂解产生苯甲醛中间体 **143**. 苯甲醛 **143** 与 2-氨基嘧啶 **138** 反应时, 释放一分子水, 形成亚胺中间体 **145**, 异腈 **139** 进攻亚胺中间体 **145** 生成中间体 **146**, 随

后环化、1,3-H 转移得到产物 **140**.

2022 年 Patel 课题组^[41]报道了以可见光诱导有机染料 Eosin Y 为光催化剂的烯基苯胺和异腈的环化反应, 合成了吡啶酮类化合物(Scheme 21). 通过自由基捕获实验、光致发光、循环伏安法和 DFT 研究证实了反应通过逐步 PT/ET 过程形成氮中心自由基(NCR). 作者提出, 原位产生的 2-烯基芳烃重氮盐 **152** 通过可见光诱导的脱氮气过程形成芳基自由基 **153**. **153** 被异腈 **49** 捕获得到亚胺基 **154**, 然后在 2-烯基芳烃重氮盐 **152** 和 **154** 之间进行单电子转移得到腈中间体 **155** 和芳基 **153**. **155** 与水亲核加成、互变异构化得到 2-烯基甲酰胺中间体 **156**. 从 SV 和 CV 实验中可以明显看出, 碱诱导 PT 从 2-烯基甲酰胺 **156** 产生中间体 **157**, 然后在 EY^* 和 **157** 的激发态之间通过 ET 过程得到酰胺基中间体 **158** 和 $\text{EY}^{\bullet-}$. 中间体 **158** 可以发生 5-*exo*-trig 或 6-*endo*-trig 环化. DFT 计算得出经过 5-*exo*-trig 环化形成的 **159** 中间体更加稳定. 中间体 **159** 被 $\text{EY}^{\bullet-}$ 的自由基阴离子还原得到中间体 **160**, 从而完成 Eosin Y 的还原催化循环. 最后, 中间体 **160** 从碱的共轭酸中夺取一个质子得到相应的异吡啶酮 **151**. 作者在文中指出, 无法完全排除没有光化学条件的阴离子反应途径(path II).

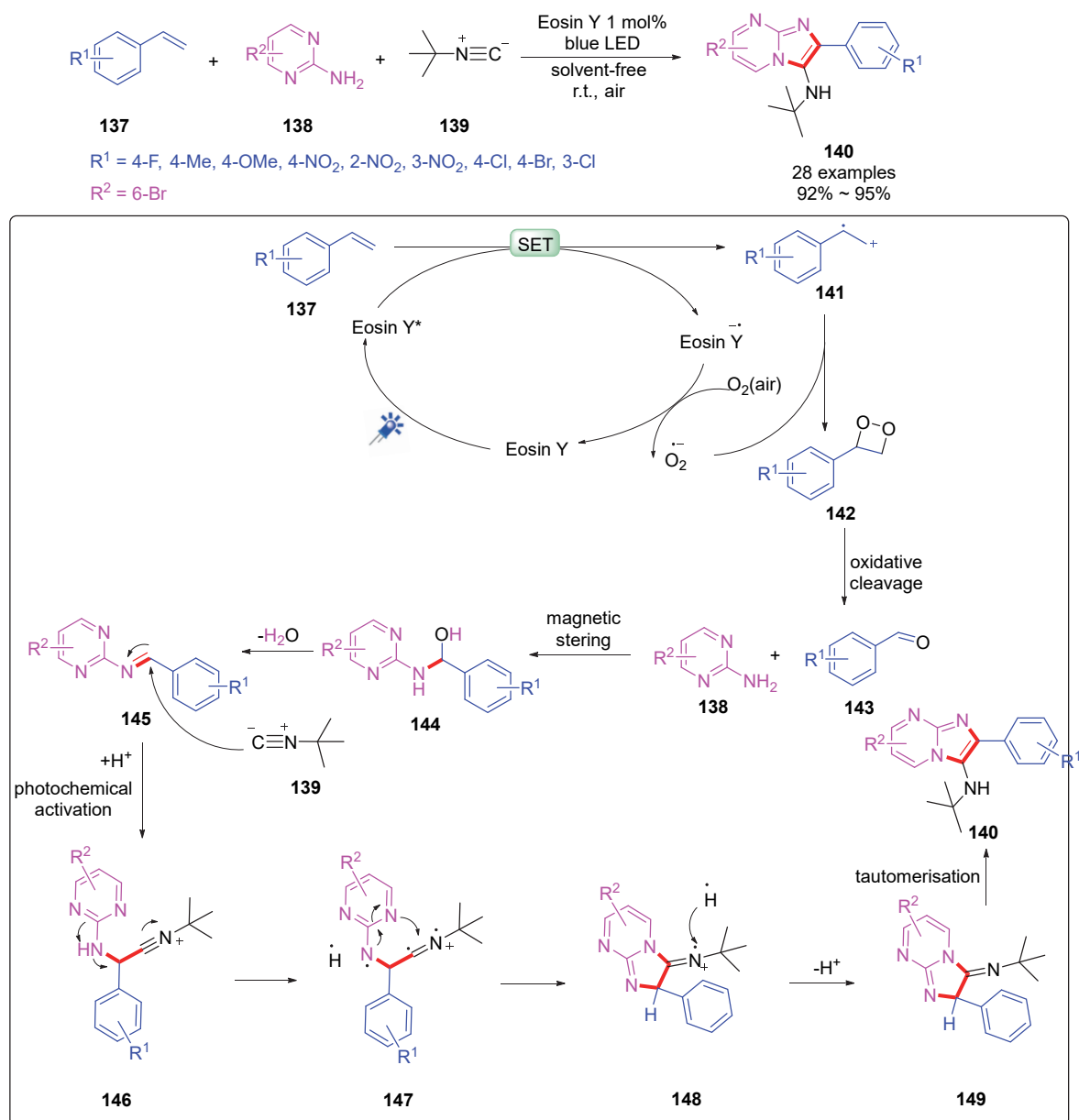
1.2 光催化异腈参与的 SET 和 EnT 协同机制

在有机合成反应中, 激发态能量从光催化剂转移到有机底物中最常见的是 Dexter 能量传递. 在该过程中, 激发态光催化剂和有机底物之间发生双边电子交换, 导致光催化剂的非辐射弛豫与激发态底物同时产生耦合.



图式 19 可见光诱导 Rose Bengal 催化 2-异腈基芳基硫醚的磷酸化反应

Scheme 19 Visible-light-mediated Rose Bengal-catalyzed phosphorylation of 2-isocyanoaryl thioethers



图式 20 Eosin Y 催化苯乙烯、2-氨基嘧啶和异腈叔丁酯的多组分反应

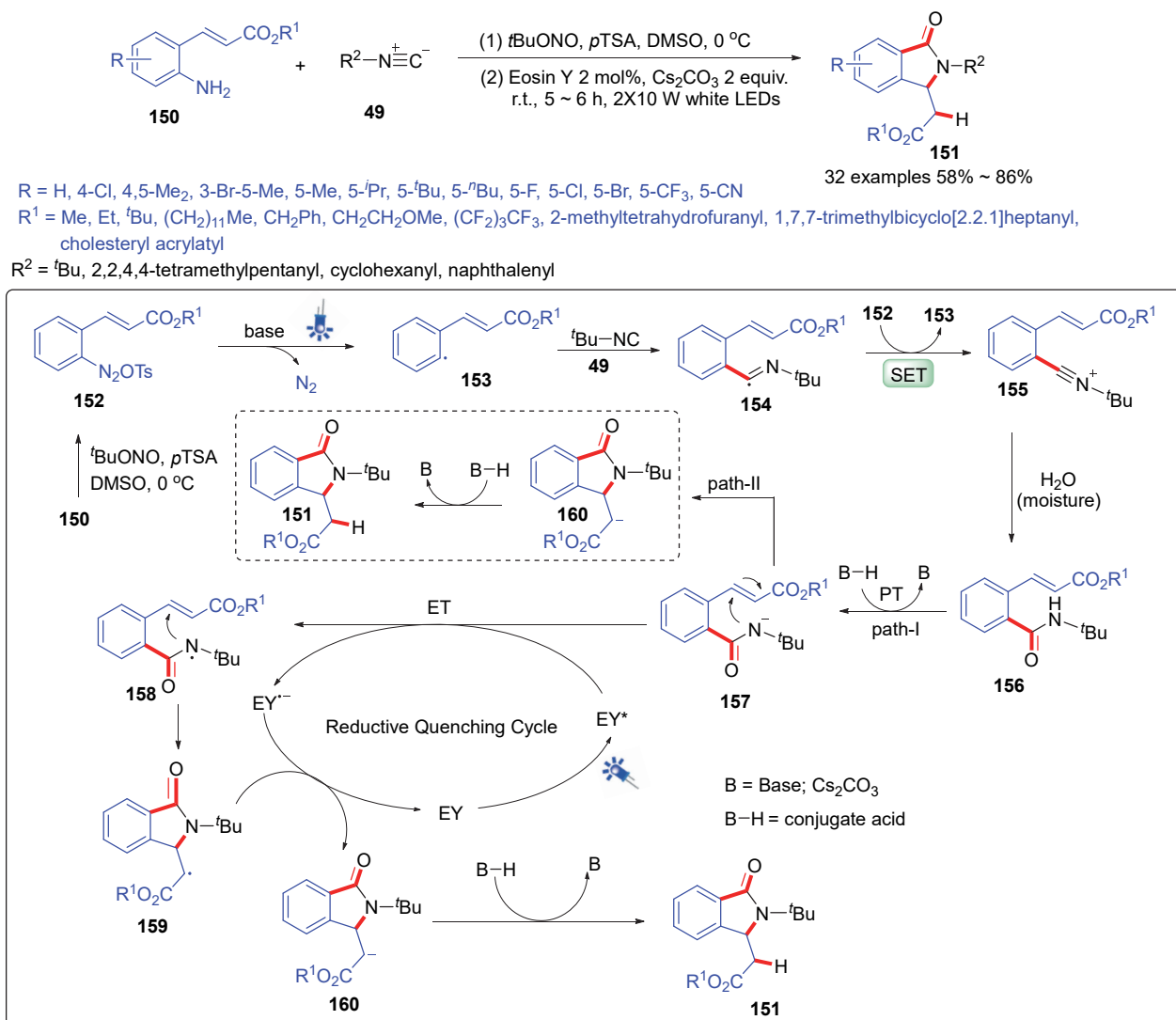
Scheme 20 Eosin Y-catalyzed multicomponent reaction of styrene, 2-aminopyrimidine and tert-butyl isocyanide

2020 年高海翔课题组^[42]报道了可见光诱导 *fac*-Ir(ppy)₃ 为光催化剂的顺式和反式乙烯基异腈 **161** 与三氟乙基碘 **162** 的环化反应, 合成了 1-三氟乙基化异喹啉化合物 **163** (Scheme 22). 基于实验以及文献报道, 作者提出了一个合理的反应机理: 首先, 光催化剂 *fac*-Ir(ppy)₃ 配合物被光激发至 Ir^{III}*, 并通过 CF₃CH₂I 氧化猝灭, 分别得到 Ir^{IV} 配合物和三氟乙基自由基中间体 **164**. 自由基 **164** 被乙烯基异腈化合物捕获生成亚胺基自由基中间体 **165**. 在 Ir^{III}* 的能量转移作用下, 中间体 **165-A** 和 **165-B** 可以异构化成立体异构体 **166**. 然后中间体 **165** 或 **166** 进行分子内均裂芳烃取代得到自由基中间体 **167**,

然后被 Ir^{IV} 氧化成碳阳离子 **168** 并再生 Ir^{III}. 最后, 在碱辅助下去质子化形成三氟乙基化的异喹啉产物 **163**.

1.3 光催化异腈参与涉及 HAT 机制的反应

在氢原子转移过程中, 激发态光催化剂通过直接夺取底物中的氢原子得到相应的自由基中间体, 其中最具代表的是光激发芳香酮(如二苯甲酮或苯乙酮)的反应^[43]. 区分电子和氢原子转移机制最关键的因素为热力学参数. 对于光氧化还原活化机制而言, 电子转移的成功与否取决于底物和激发态光催化剂的氧化还原电位, 但在氢原子转移过程中, 键的强度通常更具预测性.

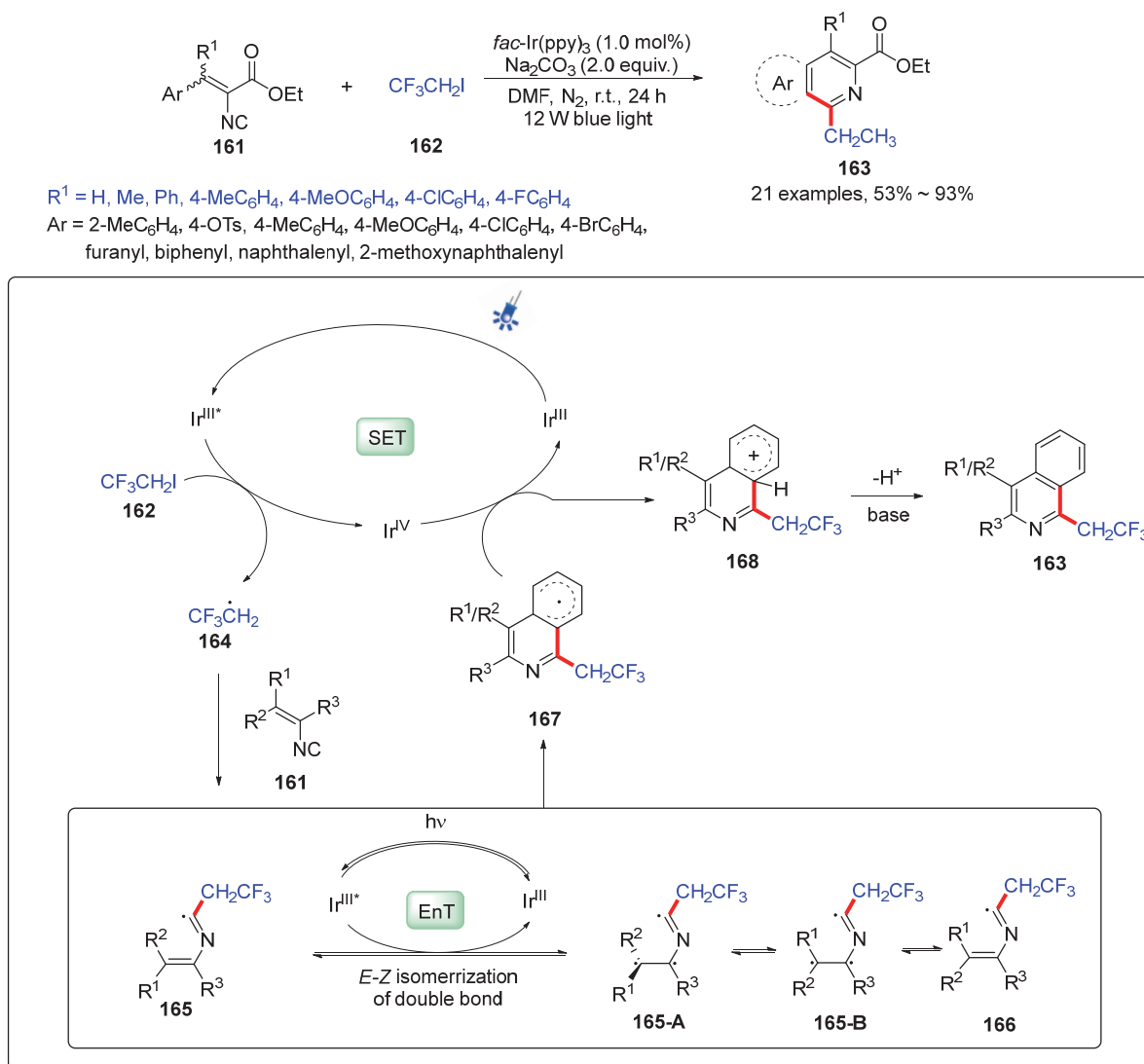


图式 21 有机染料 Eosin Y 催化烯基苯胺和异腈的环化反应
 Scheme 21 Eosin Y-catalyzed cyclization of *o*-alkenylanilines and isocyanides

2020 年 Singh 课题组^[44]报道了可见光诱导 Eosin Y 为光催化剂, 苄胺 **169**、2-氨基吡啶 **170** 和异腈叔丁酯 **139** 的多组分反应, 合成了一系列 3-氨基咪唑并 [1,2-*a*]吡啶 **171** (Scheme 23). 从氧化还原电位的数值来看, Eosin Y 无法氧化苄胺, 该反应机理为 HAT 过程. 基于实验以及文献报道, 作者提出了一个合理的反应机理: 最初, 可见光激发 Eosin Y 产生激发态 EY^* , EY^* 从苄胺中夺取氢原子生成中间体 **172**. 随后, 中间体 **172** 被氧化得到苄亚胺中间体 **173**. 苄亚胺 **173** 与 2-氨基吡啶 **170** 反应脱去一份子 NH_3 得到亚胺中间体 **175**, 随后被异腈 **139** 进攻得到中间体 **176**. 中间体 **176** 受到可见光照射的影响产生自由基中间体 **177**, 进一步环化、1,3-H 迁移得到最终产物 **171**.

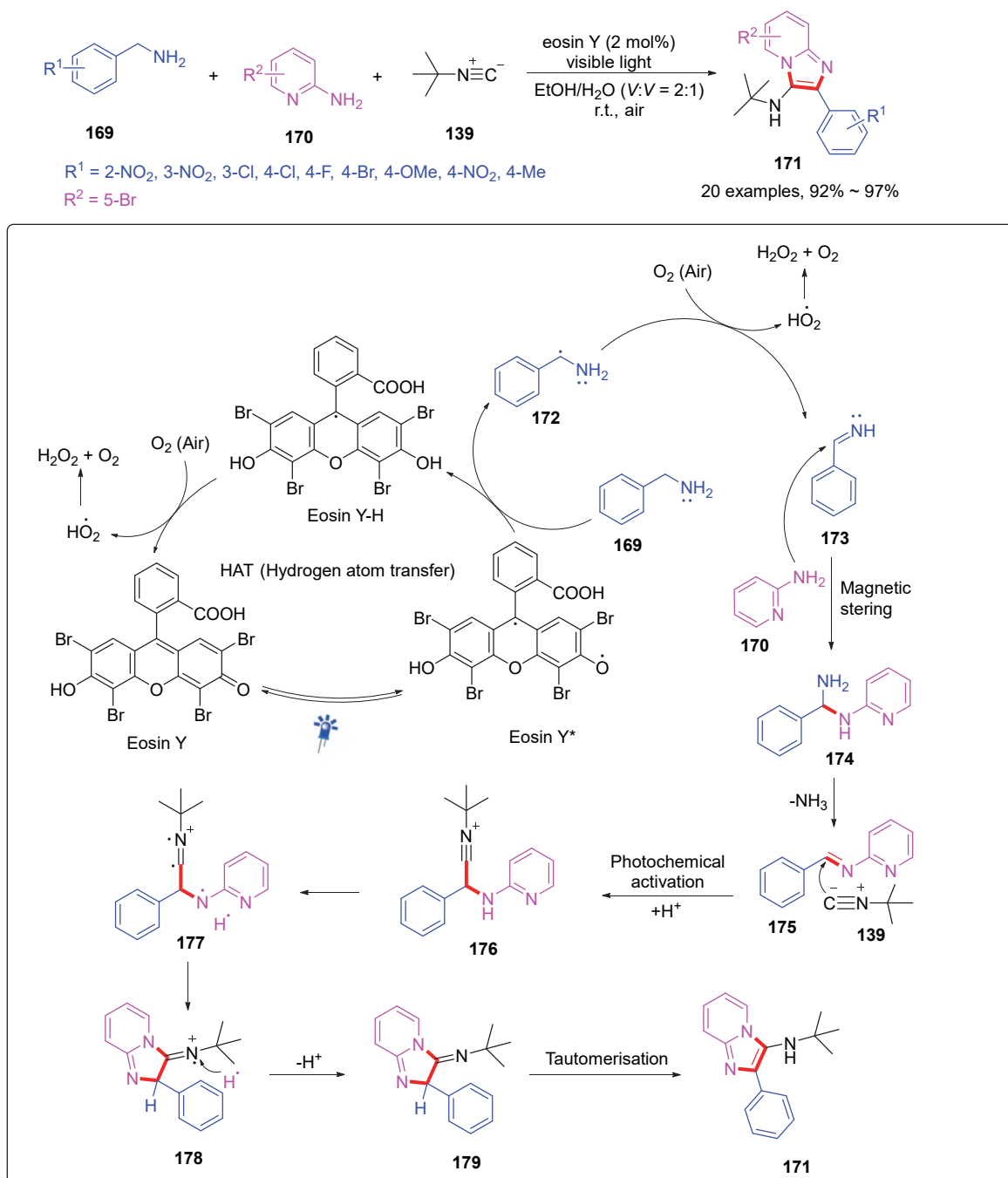
2020 年 Paixão 课题组^[45]报道了可见光诱导 [Ru-

(bpy)₃](PF₆)₂ 催化 2-烯基芳基异腈化合物 **30** 和硫醇 **115** 的自由基级联反应, 合成了一系列硫-功能化的咪唑化合物 **180** (Scheme 24). 基于实验以及文献报道, 作者提出了一个合理的反应机理: 首先, 在可见光的激发下, 基态 Ru^{2+} 被光激发产生激发态 Ru^{2+*} , 其与 Brønsted 碱对对甲苯胺 **181** 进行还原猝灭得到 Ru^+ , 同时产生苄胺自由基阳离子 **182**. 随后, 胺自由基阳离子 **182** 通过氢原子转移氧化硫醇 **115**, 从而产生硫自由基 **183**. 硫自由基 **183** 加成到异腈 **30** 上会触发化学和区域选择性自由基级联反应, 产生亚胺自由基中间体 **185**. 该自由基中间体经过 5-*exo-trig* 环化产生自由基中间体 **186**, **186** 被光催化剂猝灭产生碳负离子中间体 **187** 并再生催化剂 Ru^{2+} , 以完成光氧化还原循环. 最后, **187** 质子化以生成产物 **180**.

图式 22 fac-Ir(ppy)_3 催化异腈参与的 SET 和 EnT 协同机制Scheme 22 fac-Ir(ppy)_3 -catalyzed isonitrile-involved SET and EnT synergistic mechanism

2021 年许鹏飞和徐国强团队^[17]设计了一种高效的羧酰胺基有机光催化剂, 在温和条件下可以直接利用异腈 **49** 对饱和氮杂杂环 **188** 的 $\alpha\text{-C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ 进行氨基甲酰化(Scheme 25). 在优化条件过程中, 作者发现光敏剂的结构对反应有显著影响. 实验表明, 光催化剂 Cz-NI 因具有较大的二面角(65.3°)、较大的跃迁偶极矩和有效的激发态氧化还原电位可以高效催化该反应. 另一方面, 作者发现氧化剂和助催化剂的选择也很重要. 经过一系列实验得出最佳反应条件是使用 PFNB 作为氧化剂以及 TsOH 作为助催化剂. 在该报道中, 不同尺寸的氮杂环, 包括五元、六元和七元环, 都可以以良好至优异的产率得到相应的产物. 较大的环如八、九元环也适用于该反应, 得到中等产率的酰胺. 作者还发现氮杂环上的取代基对反应有明显影响. 当苯基被吡啶或 2,6-二异

丙基苯基取代时, 反应被完全抑制. 作者进行了 Stern-Volmer 发光猝灭实验, 验证该反应光氧化还原过程的初始步骤为单电子转移. 此外, KIE 实验表明 C-H 键断裂是该反应的限速步骤. 基于以上控制实验的结果, 作者提出了一个合理的反应机理: 最初, Cz-NI 在可见光照射下吸收光子产生激发的光催化剂 $[\text{Cz-NI}]^*$. PFNB 与具有强还原性的 $[\text{Cz-NI}]^*$ 混合得到一个电子, 形成 PFNB 自由基阴离子 **190-A** 以及 $[\text{Cz-NI}]^+$. $[\text{Cz-NI}]^+$ 是一种强氧化剂, 能够从胺 **188** 中接受一个电子再生光催化剂 Cz-NI , 同时生成相应的胺自由基阳离子 **192**. 通过胺自由基阳离子 **192** 和 PFNB 自由基阴离子 **190-A** 之间的氢原子转移, 分别生成关键的亚胺中间体 **193** 和中间体 **190-B**, 后者在酸性条件下转化为五氟亚硝基苯 **190-C**. 最后, 异腈作为亲核试剂进攻亚胺中间体 **193** 形成中间

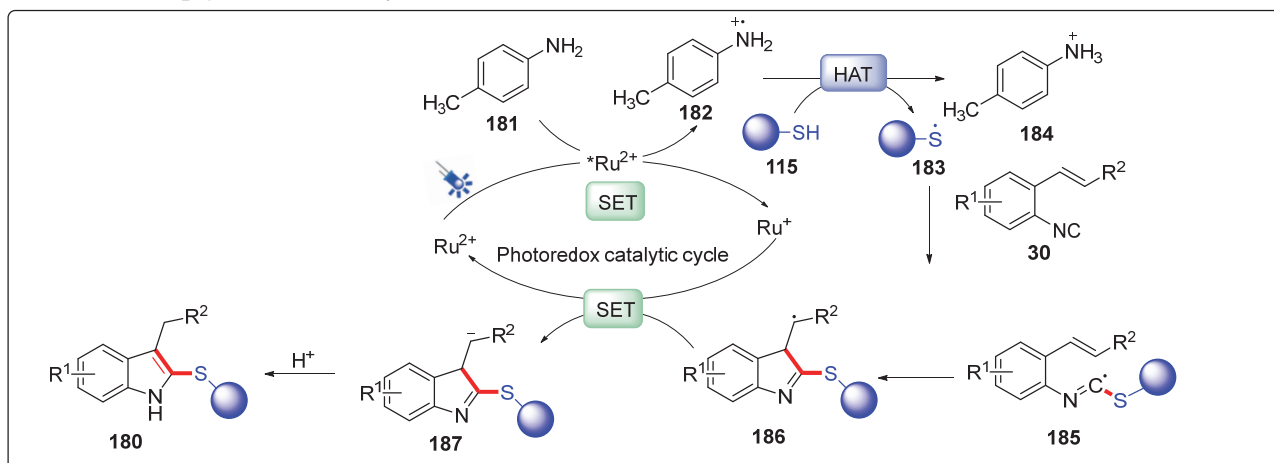
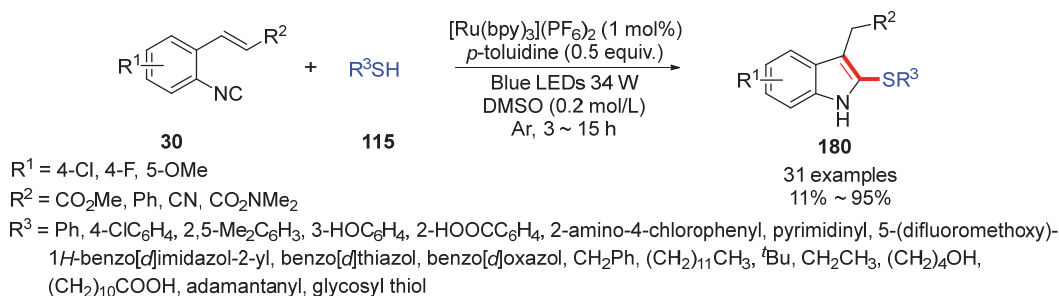
图式 23 通过 HAT 机制合成咪唑并[1,2-*a*]吡啶Scheme 23 Synthesis of 3-aminoimidazo[1,2-*a*]pyridines via the HAT mechanism

体 **194**, 经历重排过程得到所需的酰胺产物 **189**。此外, 作者提出在该反应中还存在另一种形成酰胺产物 **189** 的反应路径。由于中间体五氟亚硝基苯 **190-C** 具有较高的反应性, 很容易接受来自底物胺 **188** 的电子, 提供五氟亚硝基苯自由基阴离子 **190-D** 和胺自由基阳离子 **192**。通过中间体 **192** 和中间体 **190-D** 之间的氢原子转移, 分别生成了临界环状亚胺离子 **193** 和末端还原产物五氟苯胺 **191**, 后者通过 GC-MS 检测。随后, 酰胺产物 **189** 通

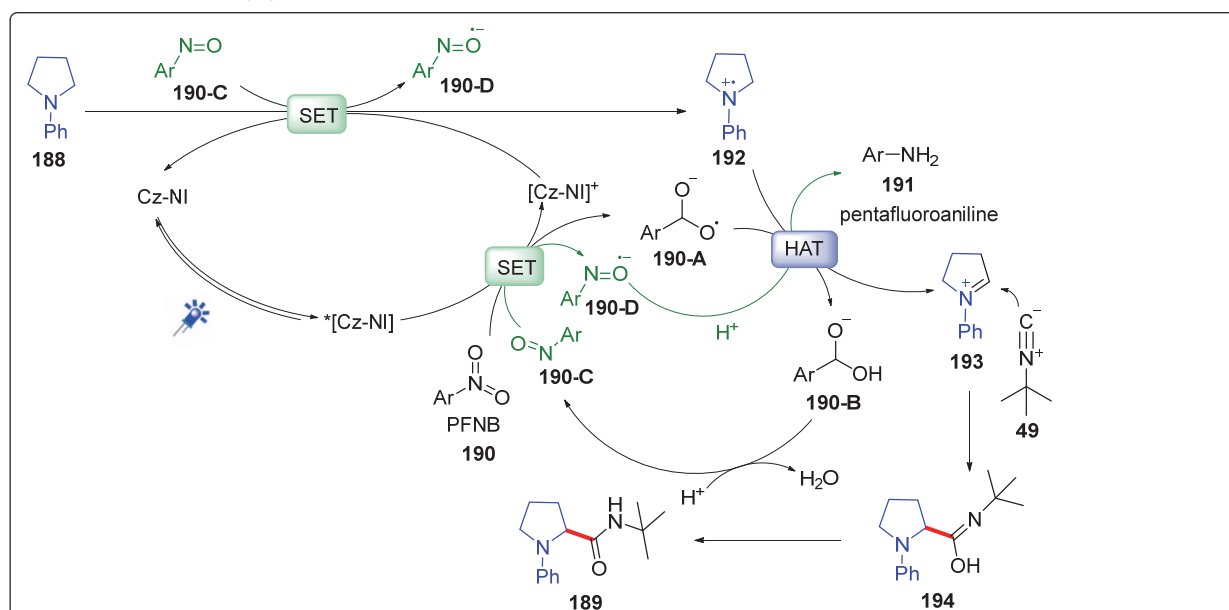
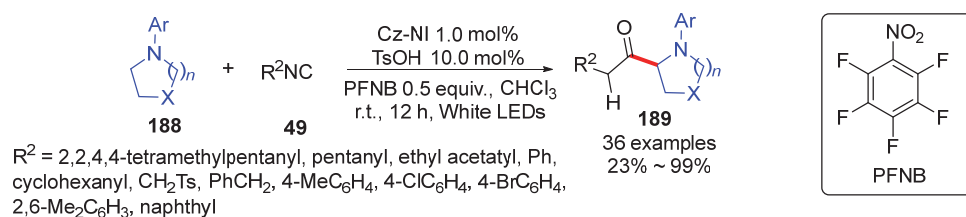
过 Ugi 反应机制形成。

1.4 光催化异腈参与的 PCET 机制

自然界存在的大量氧化还原反应(如光合作用、呼吸作用等)中, 电子的转移经常伴随着质子的同步迁移, 这种现象称为质子耦合电子转移(Proton-Coupled Electron transfer, PCET)。PCET 与传统的氧化还原反应最大的不同在于: 电子和质子可以来自相同或不同的供体, 流向相同或不同的受体^[46]。



图式 24 可见光诱导[Ru(bpy)₃](PF₆)₂ 催化 2-烯基芳基异腈化合物和硫醇的自由基级联反应
 Scheme 24 Photoredox catalysis toward 2-sulfenylindole synthesis through a radical cascade process



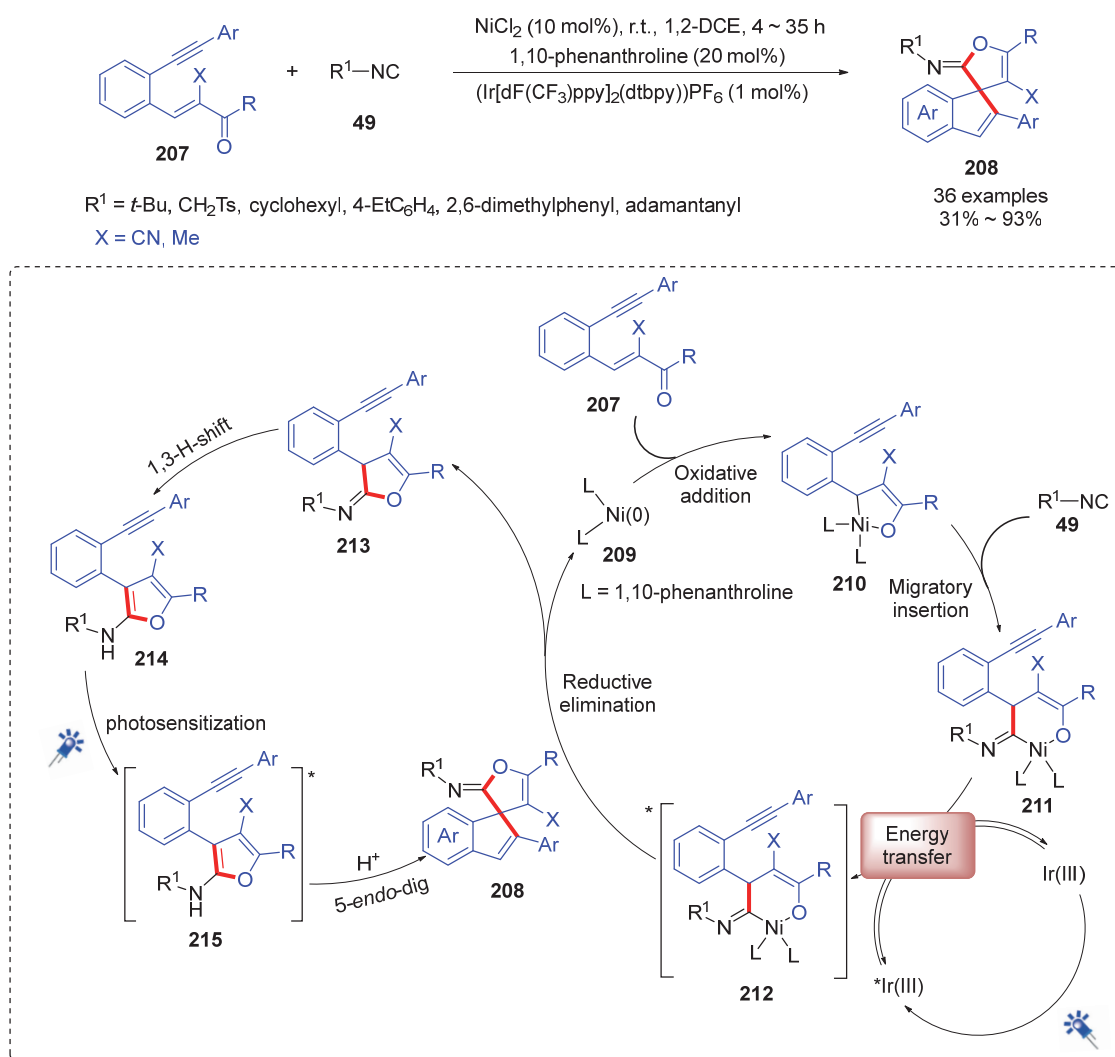
图式 25 Cz-Ni 催化诱导饱和氮杂杂环的无金属 $\alpha\text{-C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ 氨基甲酰化反应
 Scheme 25 Photoinduced metal-free $\alpha\text{-C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ carbamoylation of saturated aza-heterocycles via Cz-Ni organic photocatalyst

$\text{Bu}^\cdot$, 随后与 TBHP 反应, 通过电子转移产生氢氧根离子和叔丁氧基自由基以及再生 $4\text{CzIPN}^\cdot\text{Bu}$. **203** 与底物 **38** 的异腈基发生自由基加成反应得到相应的亚胺自由基中间体 **204**. 随后, 中间体 **204** 分子内环化生成自由基中间体 **205**, 然后 $\text{BuO}^\cdot$ 夺取一个电子形成叔丁氧基阴离子和阳离子中间体 **206**. 阳离子中间体 **206** 向碱提供质子得到结构稳定的 *N*-杂多芳烃产物 **197**.

2 协同光催化异腈参与的反应研究

近年来, 基于光催化与过渡金属催化的协同体系, 发展有机反应新模式以及提高传统反应转化效率成为了有机合成领域研究热点. 在这类催化体系反应中, 一种催化剂用于吸收光和活化有机底物, 另一种独立的催化剂用于进一步控制所得光生中间体的反应性. 最近王志钲课题组^[48]报道了基于铱光催化与镍过渡金属催化

的协同体系, 以异腈和 1,5-烯炔为底物合成了一系列螺环化合物(Scheme 27). 荧光猝灭实验表明, 1,5-烯炔 **207**、异腈 **49** 以及 Ni 催化剂可以有效地猝灭激发态 Ir 光催化剂. 此外, 作者用锌粉替代 $(\text{Ir}[\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy}]_2(\text{dtbpy}))\text{PF}_6$ 光催化剂, 将反应放置于黑暗处, 选用 1,5-烯炔 **207** 和异腈 **49** 作为底物进行了对照实验, 结果表明未检测到螺环产物. 在该反应条件下增加锌粉的量以及延长反应时间也无法得到螺环产物. 因此, 排除了 Ni(I)/Ni(III)催化的可能性. 基于以上控制实验结果, 作者提出了一个合理的反应机理: 首先, **207** 与 **209** 发生氧化加成得到镍络合物 **210**. 异腈化合物 **49** 的插入和扩环得到六元氧杂镍环络合物 **211**. 同时, 用可见光照射铱光催化剂, 可以产生长寿命的三重态光激发态 $^*\text{Ir}^{\text{III}}$. 接下来, 激发态 $^*\text{Ir}^{\text{III}}$ 将能量传递给中间体 **211** 得到中间体 **212** 以及 Ir^{III} 的再生. 三重激发态中间体 **212** 经历还原消除



图式 27 三组分协同光催化烯炔 1,2-烷基氨基甲酰化/氧化反应

Scheme 27 Visible light-promoted dual nickel- and photoredox catalyzed spirocyclization of isocyanides with 1,5-enynes

步骤产生中间体 **213** 和 Ni(0), 从而完成镍催化循环. 中间体 **213** 经历 1,3-H 迁移, 产生中间体 **214**. 随后在光照条件下产生光激发态 **215***, 该中间体通过环化得到产物 **208**.

3 可见光诱导过渡金属催化异腈参与的反应研究

可见光诱导过渡金属催化异腈参与的反应中, 过渡金属络合物发挥双重作用, 利用光子能量作为光催化剂, 以及通过传统或新型机制催化键的断裂/形成. 因此, 在该类反应中不要额外添加光敏剂^[49].

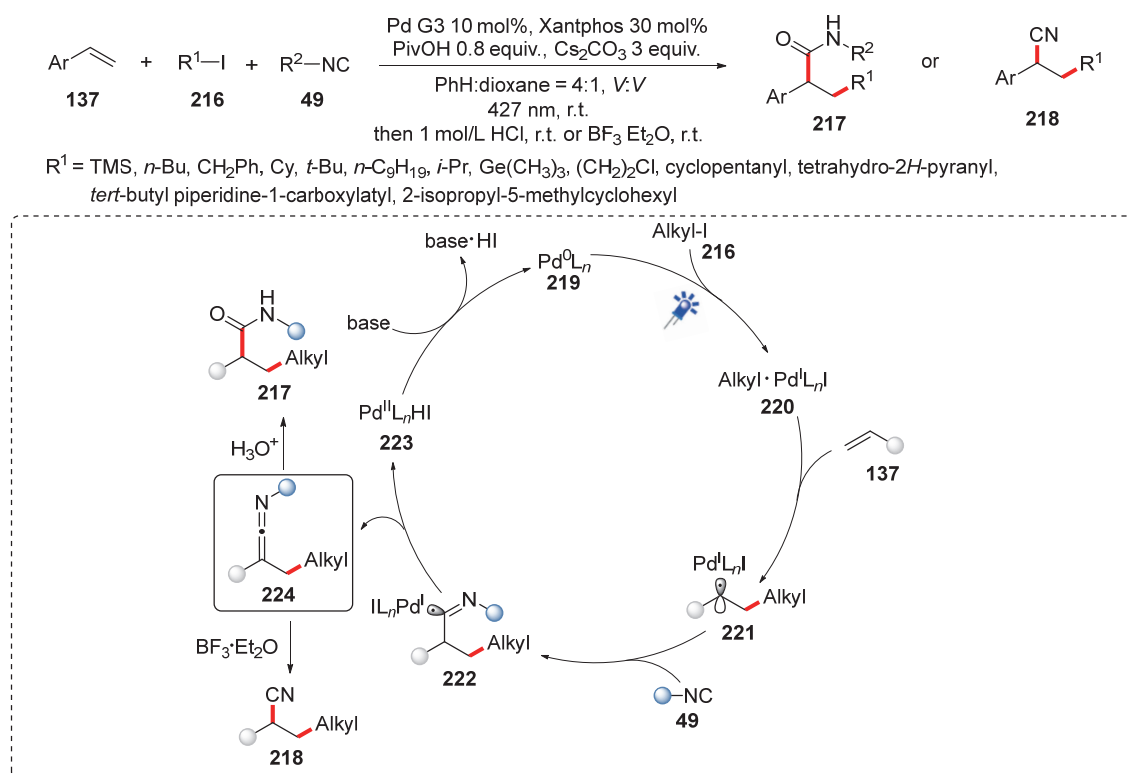
几十年来钯有机金属配合物的光物理性质一直引起科学家们的关注^[50]. 1985 年, Caspar 课题组^[50b]研究了两种零价钯-膦配合物的激发态寿命, 最高可达 5.4 μs . 2016 年, Gevorgyan 课题组^[51]报道了第一个可见光诱导的钯催化转化, 作者发现从芳基碘化合物出发在催化循环中可以得到杂化芳基钯自由基中间体. 迄今为止, 大部分钯可见光催化皆是通过该路径进行的.

2021 年 Gevorgyan 课题组^[52]报道了可见光诱导钯催化烯烃 **137**、烷基碘 **216** 和异腈 **49** 三组分 1,2-烷基官能化反应(Scheme 28). 在三组分偶联反应过程中, 需要避免产生 Heck 偶联反应副产物以及异腈直接捕获烷基

自由基得到的 *N*-(叔丁基)-2-(三甲基甲硅烷基)乙酰胺副产物. 作者进行了一系列条件筛选得到最优反应条件为: 使用 Pd G3 作为预催化剂, Xantphos 作为配体, 新戊酸作为添加剂, 苯/1,4-二恶烷作为助溶剂. 当选用 1 mol/L HCl 淬灭该反应时可以得到酰胺 **217**, 选用 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 淬灭该反应时可以得到腈 **218**. 该方法适用于结构多样的环状以及支链型底物, 同时也适用于结构复杂的分子, 如雌酮衍生物. 从机理上讲, 催化循环从光激发 Pd(0)配合物开始. 光激发的 Pd(0)配合物与烷基碘进行单电子转移得到杂化烷基 Pd(I)-自由基中间体 **220**. 中间体 **220** 与烯烃 **137** 发生自由基加成反应生成杂化苄基中间体 **221**, 随后迅速被异腈 **49** 捕获生成亚胺自由基中间体 **222**. 中间体 **222** 发生 $\beta\text{-H}$ 消除得到高活性中间体酮亚胺 **224**, 同时伴随 Pd 催化剂的再生. 酮亚胺中间体 **224** 在酸性条件下水解为酰胺 **217**, 或用路易斯酸处理后转化为腈 **218**.

4 结论与展望

近五年来, 异腈参与的光催化反应取得了极大的进展, 为构筑 C—C 或 C—N 键提供了新思路. 在天然产物和药物的合成, 以及生物活性分子和复杂分子骨架的后期功能化等方面, 异腈参与的光催化反应得到了广泛的



图式 28 可见光诱导钯催化烯烃、烷基碘和异腈三组分 1,2-烷基官能化反应

Scheme 28 Visible-light-induced Pd-catalyzed three-component 1,2-alkyl functionalization of alkenes with alkyl iodides and isocyanides

探索和应用, 展现出了巨大的发展前景. 尽管取得了一定的进展, 该研究领域仍然存在较多的挑战, 我们认为有以下几点需要关注: (1) 异腈反应底物类型较为单一, 需设计和开发新型异腈底物并探究其反应机制; (2) 大多数反应机制都是通过 SET 机制进行的, 并且使用的催化剂大多为铑配合物、铱配合物、Eosin Y 和 Rose Bengal, 因此设计和开发新型光催化剂并研究其反应机制是十分必要的; (3) 对于协同光催化异腈参与的反应和可见光诱导过渡金属催化异腈参与的反应而言, 近几年来只有少数的几例报道, 还需开发新型催化剂并深入研究其反应机制. 我们相信在科研工作者不懈的努力之下, 异腈参与的光催化反应将会在合成化学、药物化学和材料科学中得到广泛的应用.

References

- [1] Schultz, D. M.; Yoon, T. P. *Science* **2014**, *343*, 985.
- [2] Ciamician, G. *Science* **1912**, *36*, 385.
- [3] Cano-Yelo, H.; Deronzier, A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1984**, 1093.
- [4] König, B. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 1979.
- [5] Pandey, G.; Hajra, S.; Ghorai, M. K.; Kumar, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8777.
- [6] Nicewicz, D. A.; MacMillan, D. W. C. *Science* **2008**, *322*, 77.
- [7] (a) Tucker J. W.; Stephenson, C. R. J. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1617.
(b) Prier, C. K.; Rankic, D. A.; MacMillan, D. W. C. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322.
(c) Schultz, D. M.; Yoon, T. P. *Science* **2014**, *343*, 1239176.
(d) Meggers, E. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3290.
(e) Romero, N. A.; Nicewicz, D. A. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10075.
- [8] (a) Tellis, J. C.; Kelly, C. B.; Primer, D. N.; Jouffroy, M.; Patel, N. R.; Molander, G. A. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1429.
(b) Skubi, K. L.; Blum, T. R.; Yoon, T. P. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10035.
(c) Lang, X.; Zhao, J.; Chen, X. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 3026.
- [9] (a) Nenaydenko, V. G. *Isocyanide Chemistry: Applications in Synthesis and Material Science*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2012**.
(b) Qiu, G.; Ding, Q.; Wu, J. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5257.
(c) Liu, J.; Fang, Z.; Zhang, Q.; Liu, Q.; Bi, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 6953.
(d) Rotstein, B. H.; Zaretsky, S.; Rai, V.; Yudin, A. K. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 8323.
(e) He, Y.; Wang, Y.-C.; Hu, K.; Xu, X.-L.; Wang, H.-S.; Pan, Y.-M. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 11813.
(f) Song, B.; Xu, B. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 1103.
(g) Giustiniano, M.; Basso, A.; Mercalli, V.; Massarotti, A.; Novellino, E.; Tron, G. C.; Zhu, J. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 1295.
(h) Zhang, R.; Gu, Z.-Y.; Wang, S.-Y.; Ji, S.-J. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 5510.
(i) Wan, J.-P.; Gana, L.; Liu, Y. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 9031.
(j) He, Y.; Wang, Y.; Liang, X.; Huang, B.; Wang, H.; Pan, Y.-M. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 7117.
(k) Tong, W.; Li, W.-H.; He, Y.; Mo, Z.-Y.; Tang, H.-T.; Wang, H.-S.; Pan, Y.-M. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 2494.
(l) Cao, M.; Liu, L.; Tang, S.; Peng, Z.; Wang, Y. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 1887.
(m) Wang, M.-R.; Deng, L.; Liu, G.-C.; Wen, L.; Wang, J.-G.; Huang, K.-B.; Tang, H.-T.; Pan, Y.-M. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 4929.
(n) Cao, M.; Fang, Y.-L.; Wang, Y.-C.; Xu, X.-J.; Xi, Z.-W.; Tang, S. *ACS Comb. Sci.* **2020**, *22*, 268.
(o) Cao, M.; Teng, Q.-H.; Xi, Z.-W.; Liu, L.-Q.; Gu, R.-Y.; Wang, Y.-C. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 655.
(p) Xi, Z.-W.; He, Y.; Liu, L.-Q.; Wang, Y.-C. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 8089.
(q) Li, Y.; Miao, T.; Li, P.; Wang, L. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 1735.
- [10] Ren, X.; Lu, Z. *Chin. J. Catal.* **2019**, *40*, 1003.
- [11] Heitz, D. R.; Tellis, J. C.; Molander, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12715.
- [12] Hoffmann, N. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *15*, 1982.
- [13] Flamigni, L.; Barbieri, A.; Sabatini, C.; Ventura, B.; Barigelletti, F. *Top. Curr. Chem.* **2007**, *281*, 143.
- [14] Lowry, M. S.; Goldsmith, J. I.; Slinker, J. D.; Rohl, R.; Pascal, R. A.; Malliaras, G. G.; Bernhard, S. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5712.
- [15] Slinker, J. D.; Gorodetsky, A. A.; Lowry, M. S.; Wang, J.; Parker, S.; Rohl, R.; Bernhard, S.; Malliaras, G. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2763.
- [16] (a) Kalyanasundaram, K. *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *46*, 159.
(b) Juris, A.; Balzani, V.; Belser, P.; von Zelewsky, A. *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 2175.
- [17] Yi, M.-J.; Zhang, H.-X.; Xiao, T.-F.; Zhang, J.-H.; Feng, Z.-T.; Wei, L.-P.; Xu, G.-Q.; Xu, P.-F. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 3466.
- [18] Ravelli, D.; Fagnolia, M.; Albini, A. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 97.
- [19] Vidyasagar, A.; Shi, J.; Kreitmeier, P.; Reiser, O. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 6984.
- [20] Yuan, Y.; Dong, W.-H.; Gao, X.-S.; Xie, X.-M.; Zhang, Z.-G.; *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 11900.
- [21] Yuan, Y.; Dong, W.; Gao, X.; Xie, X.; Zhang, Z. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 469.
- [22] Zhang, X.; Zhu, P.; Zhang, R.; Li, X.; Yao, T. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 9503.
- [23] Qin, W.-B.; Xiong, W.; Li, X.; Chen, J.-Y.; Lin, L.-T.; Wong, H. N. C.; Liu, G.-K. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 10479.
- [24] Cannalire, R.; Amato, J.; Summa, V.; Novellino, E.; Tron, G. C.; Giustiniano, M. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 14077.
- [25] Pelliccia, S.; Alfano, A. I.; Luciano, P.; Novellino, E.; Massarotti, A.; Tron, G. C.; Ravelli, D.; Giustiniano, M. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 1981.
- [26] Cannalire, R.; Santoro, F.; Russo, C.; Graziani, G.; Tron, G. C.; Carotenuto, A.; Brancaccio, D.; Giustiniano, M. *ACS Org. Inorg. Au* **2022**, *2*, 66.
- [27] Zhang, J.; Xu, W.; Qu, Y.; Liu, Y.; Li, Y.; Song, H.; Wang, Q.; *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 15212.
- [28] López-Mendoza, P.; Miranda, L. D. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 3487.
- [29] Yuan, Y.; Zhang, S.-Y.; Dong, W.-H.; Wu, F.; Xie, X.-M.; Zhang, Z.-G. *Adv. Synth. Catal.* **2021**, *363*, 4216.
- [30] Wei, J.; Gu, D.; Wang, S.; Hu, J.; Dong, X.; Sheng, R. *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 2568.
- [31] Yuan, Y.; Dong, W.; Gao, X.; Gao, H.; Xie, X.; Zhang, Z. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 2840.
- [32] Zhu, Z.-F.; Zhang, M.-M.; Liu, F. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 1531.
- [33] (a) Liu, W.; Ackermann, L. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 3743.
(b) Mukherjee, A.; Milstein, D. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 11435.
(c) Rohit, K. R.; Radhika, S.; Saranya, S.; Anilkumar, G. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 1602.
(d) Cano, R.; Mackey, K.; McGlacken, G. P. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 1251.
(e) Das, K.; Mondal, A.; Pal, D.; Srivastava, H. K.; Srimani, D. *Organometallics* **2019**, *38*, 1815.
(f) Das, K.; Mondal, A.; Srimani, D. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 10582.
(g) Das, K.; Mondal, A.; Srimani, D. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 9553.
- [34] Cheng, W.-M.; Shang, R. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 9170.
- [35] Wang, L.; Ding, Q.; Li, X.; Peng, Y. *Asian J. Org. Chem.* **2019**, *8*, 385.
- [36] Wei, W.; Bao, P.; Yue, H.; Liu, S.; Wang, L.; Li, Y.; Yang, D. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 5291.

- [37] Singh, M.; Yadav, A. K.; Yadav, L. D. S.; Singh, R. K. P. *Synlett* **2018**, 29, 176.
- [38] Lv, Y.; Bao, P.; Yue, H.; Li, J.-S.; Wei, W. *Green Chem.* **2019**, 21, 6051.
- [39] Yang, W.; Li, B.; Zhang, M.; Wang, S.; Ji, Y.; Dong, S.; Feng, J.; Yuan, S. *Chin. Chem. Lett.* **2020**, 31, 1313.
- [40] Singh, H. K.; Kamal, A.; Kumari, S.; Maury, S. K.; Kushwaha, A. K.; Srivastava, V.; Singh, S. *ChemistrySelect* **2021**, 6, 13982.
- [41] Dahiya, A.; Das, B.; Sahoo, A. K.; Patel, B. K. *Adv. Synth. Catal.* **2022**, 364, 966.
- [42] Liu, Y.; Kang, Y.; Wang, H.; Dong, Y.; Yang, T.; Wei, Q.; Jiang, Y.; Yang, Y.; Gao, H. *Tetrahedron Lett.* **2020**, 61, 152348.
- [43] (a) Jones, G. H.; Edwards, D. W.; Parr, D. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 969.
(b) West, J. G.; Huang, D.; Sorensen, E. J. *Nat. Commun.* **2015**, 6, 10093.
- [44] Singh, H. K.; Kamal, A.; Kumari, S.; Kumar, D.; Maury, S. K.; Srivastava, V.; Singh, S. *ACS Omega* **2020**, 5, 29854.
- [45] Santos, M. S.; Betim, H. L. I.; Kisukuri, C. M.; Delgado, J. A. C.; Corrêa, A. G.; Paixão, M. W. *Org. Lett.* **2020**, 22, 4266.
- [46] (a) Zhou, Z.; Kong, X.; Liu, T. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, 41, 3844 (in Chinese).
(周子杰, 孔祥梅, 刘天飞, 有机化学, **2021**, 41, 3844.)
(b) Gentry, E. C.; Knowles, R. R. *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49, 1546.
- [47] Liu, Y.; Chen, X.-L.; Li, X.-Y.; Zhu, S.-S.; Li, S.-J.; Song, Y.; Qu, L.-B.; Yu, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 964.
- [48] Gore, B. S.; Kuo, C.-Y.; Wang, J.-J. *Chem. Commun.* **2022**, 58, 4087.
- [49] Cheung, K. P. S.; Sarkar, S.; Gevorgyan, V. *Chem. Rev.* **2022**, 122, 1543.
- [50] (a) Kunkely, H.; Vogler, A. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 559, 215.
(b) Caspar, J. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6718.
(c) Harvey, P. D.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2145.
(d) Harvey, P. D.; Schaefer, W. P.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1101.
(e) Ohkubo, T.; Takao, K.; Tsubomura, T. *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, 20, 27.
(f) Riese, S.; Holzapfel, M.; Schmiedel, A.; Gert, I.; Schmidt, D.; Wurthner, F.; Lambert, C. *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 12480.
- [51] Parasram, M.; Chuentragool, P.; Sarkar, D.; Gevorgyan, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 6340.
- [52] Jia, X.; Zhang, Z.; Gevorgyan, V. *ACS Catal.* **2021**, 11, 13217.

(Lu, Y.)