

硫/硒代磺酸酯作为自由基试剂的应用研究

于婷婷 宋冬雪 许颖 刘冰 陈宁 刘颖杰*

(哈尔滨商业大学药学院 哈尔滨 150076)

摘要 硫/硒代磺酸酯是天然产物、合成的生物活性分子和上市药物中的关键结构骨架,同时也是有机合成中重要的构建原料,被广泛应用于药物分子和材料科学。随着过渡金属催化、光催化以及电催化自由基反应的迅速发展,自由基化学在合成领域取得了突破性进展,硫/硒代磺酸酯作为自由基试剂的应用也受到了广泛的关注。分别阐述了近年来快速发展的金属催化、可见光催化、金属和光协同催化以及其它类型催化中硫/硒代磺酸酯作为自由基试剂的应用研究,并对部分反应的机理进行了详细论述。

关键词 硫/硒代磺酸酯;自由基;催化

Study on the Application of Thios/Selenium Sulfonates as Radical Reagent

Yu, Tingting Song, Dongxue Xu, Ying Liu, Bing Chen, Ning Liu, Yingjie*

(School of Pharmacy, Harbin University of Commerce, Harbin 150076)

Abstract Thios/selenium sulfonates are key structural skeletons in natural products, synthetic bioactive molecules and marketed therapeutic drugs, as well as important building material in organic synthesis, and are widely used in drug molecules and materials science. With the rapid development of transition metal-catalyzed, photocatalytic and electrocatalytic radical reactions, breakthroughs in radical chemistry have been achieved in the field of synthesis. Therefore, the applications of thios/selenium sulfonates as radical reagent have attracted extensive attention. The applications of thios/selenium sulfonates as radical reagent in metal catalysis, visible light catalysis, metal-light synergistic catalysis and other types of catalysis, which have been developed rapidly in recent years, are reviewed, and the mechanisms of some reactions are discussed in detail.

Keywords thios/selenium sulfonate; radical; catalysis

硫是组成生物体结构、维持生命活动的重要元素,含硫化合物对维持正常的生命活动起重要作用。有机硫化物广泛存在于天然产物和具有生物活性的药物分子中^[1-2],如大蒜素、半胱氨酸和蛋氨酸等都是天然有机硫化物的典型代表,而常见的抗生素类药物青霉素、头孢和治疗人体免疫缺陷病毒(HIV)感染的药物奈非那韦等药物也都是有机硫化物(图 1)。硒是一些酶活性部位的基本组成部分,影响着酶的活性与功能。硒化物具有优秀的抗氧化能力,可以有效清除人体内的过氧化物和有害自由基,防止细胞损伤。有机硒能够通过生物转化与氨基酸结合,一般以硒代氨基酸的形式被人体吸收和利用。因此,有机硒化物在有机化学^[3]、药物^[4-5]及材料^[6-7]等多个方面有着广泛的应用。由于硒和硫为同一

主族元素,最外层电子数相同,因此它们具有相似的化学性质、生物作用和药物活性。有机硫化物和硒化物作为一类重要的反应试剂以及中间体^[8-9],被广泛应用于有机合成中,其中许多化合物还表现出强大的生物学活性和药理特性。同时它们还提供了实现大量不同反应的可能性,包括碳-碳和碳-杂原子键的形成和环化反应^[10-11]。更重要的是,这些反应通常以高度的化学选择性、区域选择性或立体选择性为特征。有机硫化物和硒化物往往可以作为亲核试剂、亲电试剂或自由基,在各种直接的官能团转化过程中发挥作用,能最大限度避免额外的保护-脱保护步骤,使合成更符合绿色化学的要求。

发展有机硫化物和硒化物的合成是有机化学的一

* Corresponding author. E-mail: liuyj691@nenu.edu.cn

Received April 14, 2022; revised July 7, 2022; published online September 1, 2022.

Project supported by the Outstanding Youth Project of Natural Science Foundation of Heilongjiang Province (No. YQ2019B004).

黑龙江省自然科学基金优秀青年(No. YQ2019B004)资助项目。

个重要研究领域^[12-14], 传统的硫代试剂通常面临着有恶臭、难制备、种类较少、在空气中不稳定、不易于保存和毒性较大等问题, 而且反应进行的条件苛刻(如高温和需强氧化剂), 过程中可能导致过渡金属催化剂失活^[15]. 传统的硒化试剂也存在着相似的问题, 例如反应不易操作, 需在无水无氧、高温、适量强碱或金属还原剂条件下进行, 反应的化学选择性、区域选择性和立体选择性差, 且产率偏低, 底物普适性差, 对环境不友好等. 为了解决这些难题, 研究发现硫/硒代磺酸酯中的硫原子或硒原子呈现不同的氧化态, 一个是二价, 一个是六价, 由于 S—S 键和 S—Se 键的极化作用, S—S 键和 S—Se 键很容易断裂, 所以硫/硒代磺酸酯既可以作为硫/硒醚化和磺基化试剂, 也可以作为双官能化试剂参与反应^[16-18]. 同时当硫/硒代磺酸酯作为自由基试剂进行反应时, 味道小, 易于制备, 通常是稳定的固体或液体, 毒性低, 反应进行的条件温和, 过程高效具有潜在的应用前景. 因此, 硫/硒代磺酸酯作为自由基试剂的应用研究成为了合成有机化学家广泛研究的主题, 相关成果的报道层出不穷. 本文将近年来硫/硒代磺酸酯作为自由基试剂涉及金属催化、可见光催化、金属和光协同催化和其它类型催化的相关应用研究进行详细阐述.

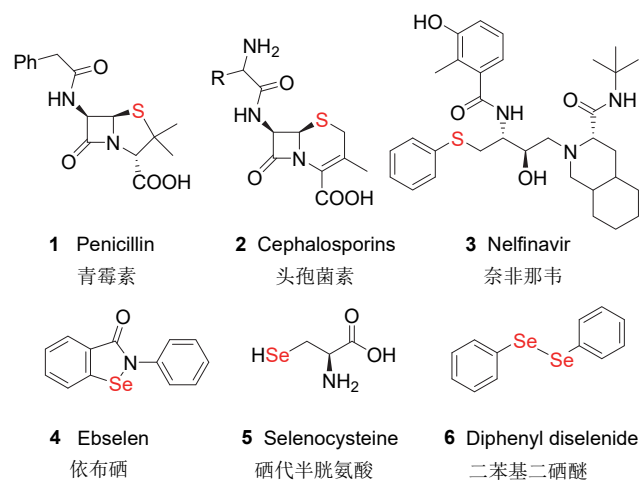


图1 含硫/硒的天然产物、药物和生物活性分子

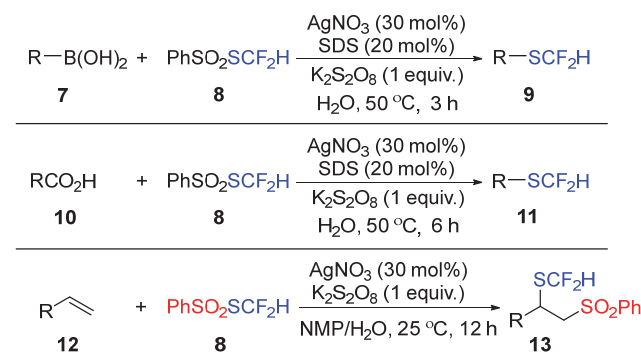
Figure 1 Examples of S/Se-containing natural products, pharmaceuticals and bioactive molecules

1 金属催化

随着过渡金属催化合成有机硫化物反应的发展, 硫/硒代磺酸酯作为自由基试剂在银或铜等催化体系下的应用研究受到广泛关注.

2016 年, 沈其龙课题组^[19]报道了一种银催化下芳基和伯烷基硼酸的自由基二氟甲基硫代化反应, 合成了一系列二氟甲基硫代化合物(Scheme 1). 其中, **8** 是由易得的苯亚磺酸钠和苄基二氟甲基硫醚为原料, 采用两步

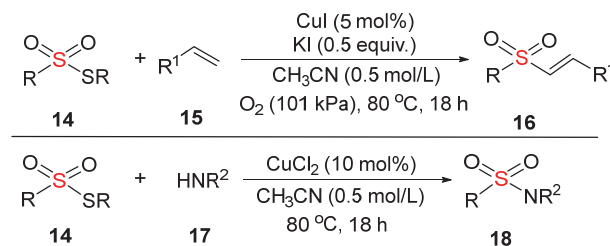
法高效合成的一种耐贮存、易扩展的二氟甲基硫代盐试剂, 同时也是脂肪酸脱羧二氟甲基硫代化和烯烃苯磺酰基二氟甲基硫代化的高效试剂, 各种脂肪族羧酸都可与 **8** 进行脱羧二氟甲基硫代化反应生成二氟甲基烷基醚. 此外, 该课题组还发现, 无论有无银催化剂, **8** 都能与烯烃发生自由基加成反应. 这些反应中较强的官能团耐受性表明了 **8** 作为自由基二氟甲基硫代化通用试剂的潜力, 从而提供了一种直接进行二氟甲基硫代化的补充方法.



图式1 Ag 催化的二氟甲基硫代化反应

Scheme 1 Silver catalyzed difluoromethylthiolation

2017 年, Jang 及其同事^[20]以铜为催化剂, 通过硫代磺酸酯与烯烃和胺的直接偶联, 分别合成了具有药用价值的乙烯基砜和磺胺类化合物(Scheme 2). 该反应利用硫代磺酸酯作为磺酰化试剂, 实现了 C—H/N—H 键的断裂和随后的 C—S/N—S 键的形成. 其中铜催化剂的使用有助于在烯烃和胺不发生卤化的情况下, 以较高产率合成磺胺类化合物. 在最佳反应条件下, 作者对各种硫代磺酸酯与烯烃和胺的反应进行了探究, 测试了官能团的耐受性及其对转化率的影响. 结果表明, 烯烃与缺电子硫代磺酸酯反应的产率较高, 而胺与富电子和缺电子的硫代磺酸酯反应时, 往往都能以中等至优异的产率得到磺胺类化合物.

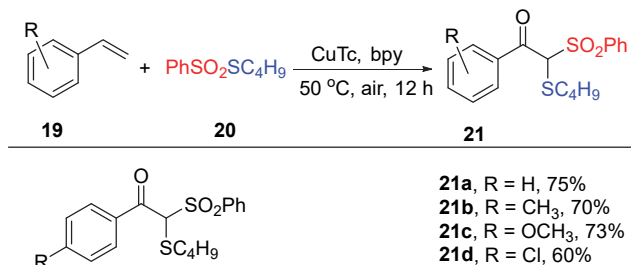


图式2 Cu 催化烯烃和胺的磺酰化反应

Scheme 2 Copper catalyzed sulfonylation of alkenes and amines

2018 年, 徐政虎课题组^[21]研究了铜催化烯烃氧化三功能化反应, 在温和的反应条件下生成一个羰基和两个新的 C—S 键, 构建出了多种功能化 β -硫代酮(Scheme

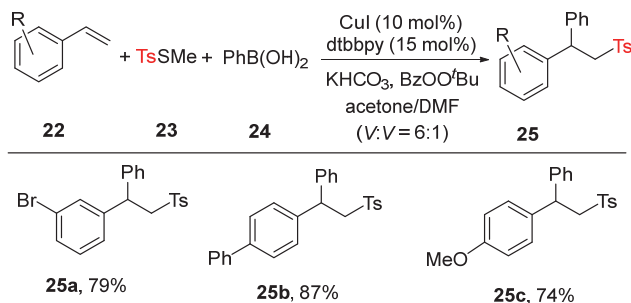
3). 在确定了最优条件后, 研究人员进一步探索了该反应的适用范围和局限性, 发现在苯乙烯的苯环对位上有各种取代基的底物, 均具有良好的耐受性, 并能产生相应的 β -酮基硫醚, 但脂肪族烯烃不适合这种转化。



图式 3 Cu 催化烯烃氧化三功能化反应

Scheme 3 Copper catalyzed oxidative trifunctionalization of olefins

2020 年, 贾铁争课题组^[22]报道了铜催化苯乙烯与硫代磺酸酯和芳基硼酸的分子间双功能化策略(**Scheme 4**)。该方法采用硫代磺酸酯作为磺基自由基的来源, 既具有制备简便和原子经济性好的优势, 又可以有效地抑制磺基自由基与芳基硼酸之间的两组分副反应, 为制备 2,2-二芳基乙基磺类衍生物提供了一个高效且直接的途径。同时, 该反应条件温和, 有广泛的官能团耐受性, 适用于具有生物活性的天然产物后期功能化。

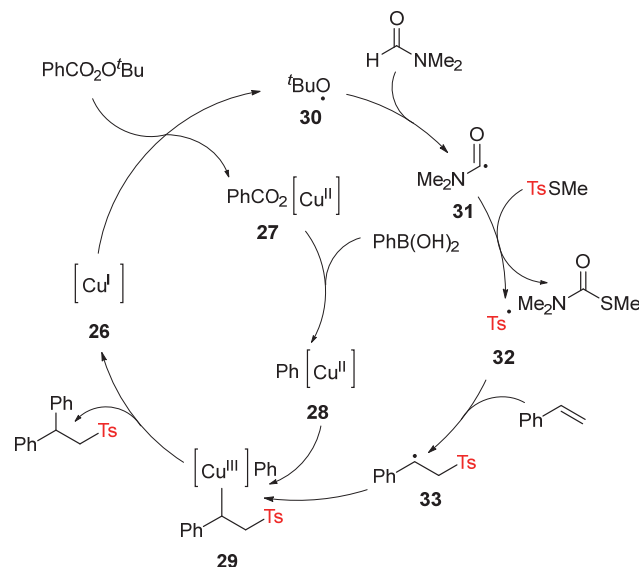


图式 4 Cu 催化苯乙烯的双功能化反应

Scheme 4 Copper catalyzed bifunctionalization of styrenes

此外, 课题组还对该反应进行了对比实验, 根据实验结果和相关文献报道^[23], 推测出了可能的反应机理(**Scheme 5**)。该反应遵循传统的铜催化路径, 值得注意的是, 磺基自由基 **32** 是通过溶剂 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)参与传递自由基产生的。氧化剂过氧苯甲酸叔丁酯(BzOOtBu)经 Cu(I)还原后产生叔丁氧基自由基 **30**^[24], 之后立即夺取 DMF 的氢原子, 产生酰基自由基 **31**^[25], 随后 **31** 开始进攻 **23** 生成磺基自由基 **32**, 最后 **32** 对烯烃进行加成, 产生的苄基自由基 **33** 继续参与之前铜催化的反应。同时, Cu(II)配合物 **27** 与芳基硼酸发生转金属化反应生成芳基铜 **28**, 随后与 **33** 氧化得到中间体 **29**^[26], 最后 **29** 经还原消除生成产物的同时重新生成 **26**,

结束催化循环。该循环过程自由基链传递环环相扣, 紧密联系。



图式 5 Cu 催化苯乙烯双功能化反应可能的机制

Scheme 5 Possible mechanism of copper catalyzed bifunctionalization of styrenes

2 可见光诱导

近年来, 可见光作为清洁、可再生能源在有机合成中得到了广泛的应用^[27]。可见光催化具有温和的反应条件, 同时可以避免过渡金属催化剂所导致的金属残留和对环境的危害。因此, 在可见光催化下的有机合成反应受到了极大的关注。通过大量的研究报道, 按照催化反应原理可分为两种, 一种是可见光介导光催化剂催化, 另一种是可见光介导硫/硫代磺酸酯的直接均裂, 其中可见光介导光催化剂催化又可以分为能量转移和电子转移两种形式。

2.1 可见光介导光催化剂催化

2.1.1 能量转移形式

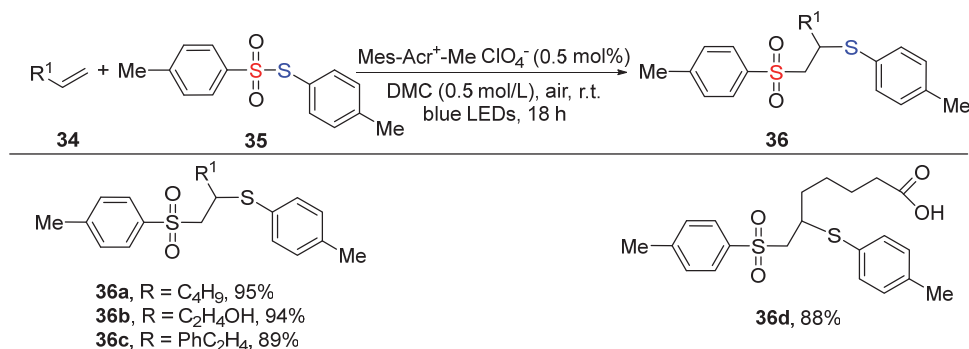
2020 年, Maes 课题组^[28]研究了在可见光照射下未活化烯烃与硫代磺酸酯的硫代磺酰化反应(**Scheme 6**)。该反应以 9-均三甲基-10-甲基吡啶高氯酸盐为光有机催化剂, 通过能量转移使反应物硫代磺酸酯均裂成磺基和磺酰基自由基, 反应具有广泛的底物范围和显著的官能团耐受性。值得注意的是, 该反应无需金属和氧化剂, 在室温空气条件下进行, 以碳酸二甲酯作为绿色溶剂, 适用于药物活性成分中烯烃的功能化。

2021 年, 徐燕丽课题组^[29]报道了可见光诱导的硫代磺酸酯与 2-乙烯氧基芳烃的串联反应, 以中等产率得到了硫代二苯并呋喃衍生物(**Scheme 7**)。在最佳反应条件下, 作者对含不同取代基的底物范围进行探究, 发现

反应对具有不同给电子和吸电子基团的底物都表现出极好的耐受性。

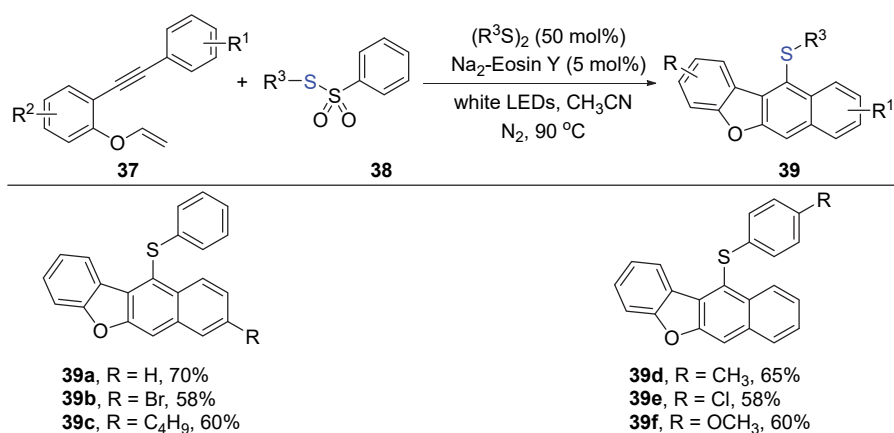
同年, 徐燕丽及其同事^[30]又研究了在可见光下 1-烯丙基-2-乙炔基苯并咪唑和硫代磺酸酯反应制备硫代磺酰化的吡咯[1,2-*a*]苯并咪唑的自由基串联反应(Scheme

8)。该反应在无过渡金属条件下进行, 有着较高的区域选择性。在最佳反应条件下, 对底物 1-烯丙基-2-乙炔基苯并咪唑 **40** 的范围进行了系统的探究, 发现不同的卤素被引入到苯环, 都具有优异的产率, 而供电子基团和吸电子基团也具有显著的耐受性。



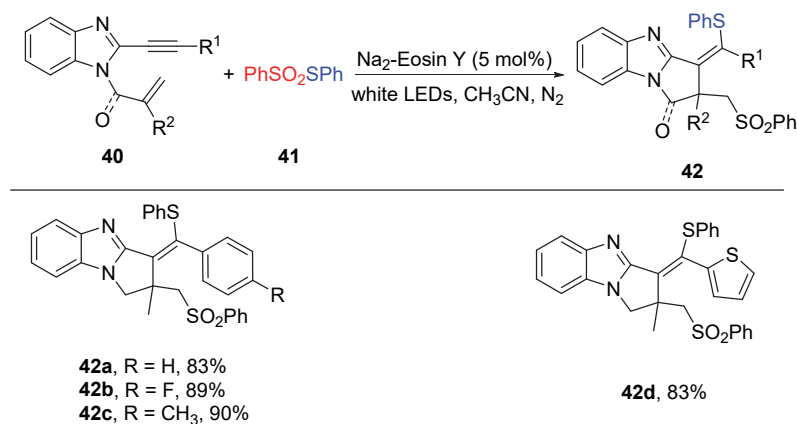
图式 6 光诱导烯烃的硫代磺酰化反应

Scheme 6 Light-induced thiosulfonylation of alkenes



图式 7 光诱导合成硫代二苯并呋喃衍生物

Scheme 7 Light-induced synthesis of thio-substituted dibenzofuran derivatives



图式 8 光诱导 1-烯丙基-2-乙炔基苯并咪唑的自由基串联反应

Scheme 8 Light-induced radical cascade reaction of 1-allyl-2-ethynylbenzimidazoles

研究表明硫代磺酸酯在可见光催化下,可通过能量转移裂解成硫基和磺酰基自由基^[29].因此,作者通过对照实验提出了可能的反应途径(Scheme 9).首先,Na₂-Eosin Y 在可见光照射下被激活到激发态,并将能量转移到硫代磺酸酯 **41**.这个过程产生了一个被激发的 **41***,激发态的 **41***经过均裂形成硫基和磺酰基自由基.然后底物 **43** 被磺酰基自由基进攻生成中间体 **44**,同时硫基与 **41** 反应生成二硫化物和磺酰基自由基.最后, **44** 经分子内自由基环化生成了自由基 **45** 和 **45***,其中较稳定的中间产物 **45** 被 **41** 或二硫化物捕获,生成最终产物 **42a**.

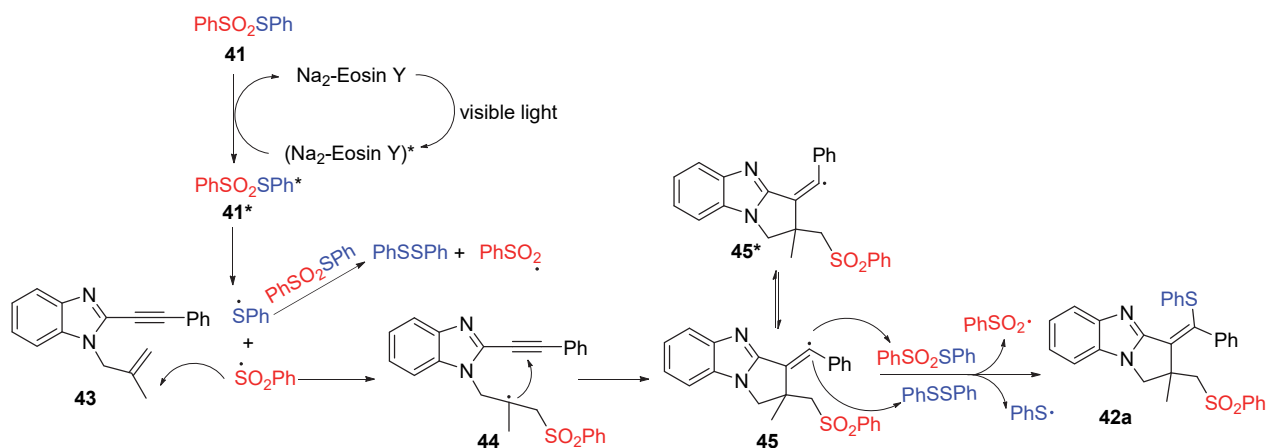
2021 年,汪顺义课题组^[31]研究了可见光激发下丁烯基苯并噻唑磺与硫/硒代磺酸酯的 1,2,4 三功能化反应(Scheme 10).该反应条件温和,利用有机染料 Eosin Y 作为催化剂具有经济实用的特点.在优化条件下,该反应具有广泛的官能团耐受性,可获得一系列丁烯基苯并噻唑磺的 1,2,4-三功能化产物.

在对照实验的基础上^[32],作者提出了该三功能化反应的可能机理(Scheme 11).首先, Eosin Y 吸收光能后,由基态转变为激发态 Eosin Y*,并将能量转移至硫/

硒代磺酸酯,得到相应的激发态.激发态的硫/硒代磺酸酯通过均裂得到硫基和磺酰基自由基,其中硫基自由基可同质偶联生成二硫化物.在 **49** 的末端双键上加入一个磺酰基自由基,形成自由基中间体 **50**.随后中间体 **50** 经分子内自由基环化反应生成一个五元环中间体 **51**,中间体 **51** 经过再芳构化和 C-S 键裂解得到中间体 **52**.最后 **52** 释放一分子 SO₂ 得到自由基中间体 **53**, **53** 进一步与二硫化物发生反应,得到目标产物 **54**.

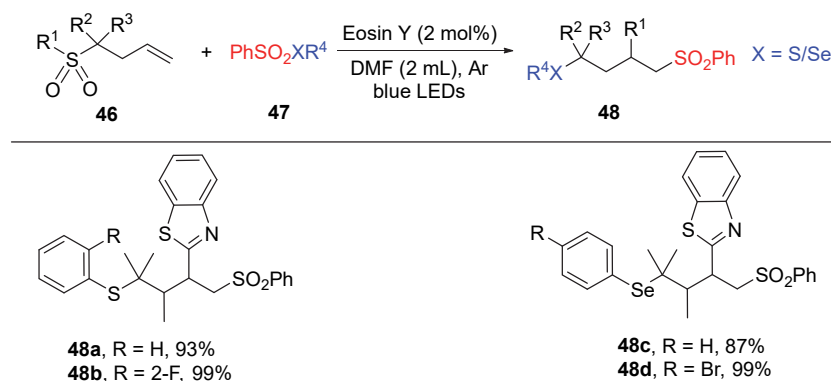
2.1.2 电子转移形式

2020 年,徐盛涛课题组^[33]开发了一种在水相中可见光介导的乙烯基环丙烷 1,5-三氟甲基磺酰化的方法(Scheme 12).在优化条件下,作者探究了芳基乙烯基环丙烷 **55** 双功能化的底物范围,发现反应底物范围大,具有广泛的官能团耐受性、适中的产率以及较高的区域选择性和立体选择性.同时这种水相中的可见光催化为烯烃双功能化反应提供了一种高效、绿色且无金属的策略,证明了有机催化体系用 ArSO₂SR_f 试剂在单一操作中实现烯烃双功能化的可行性.



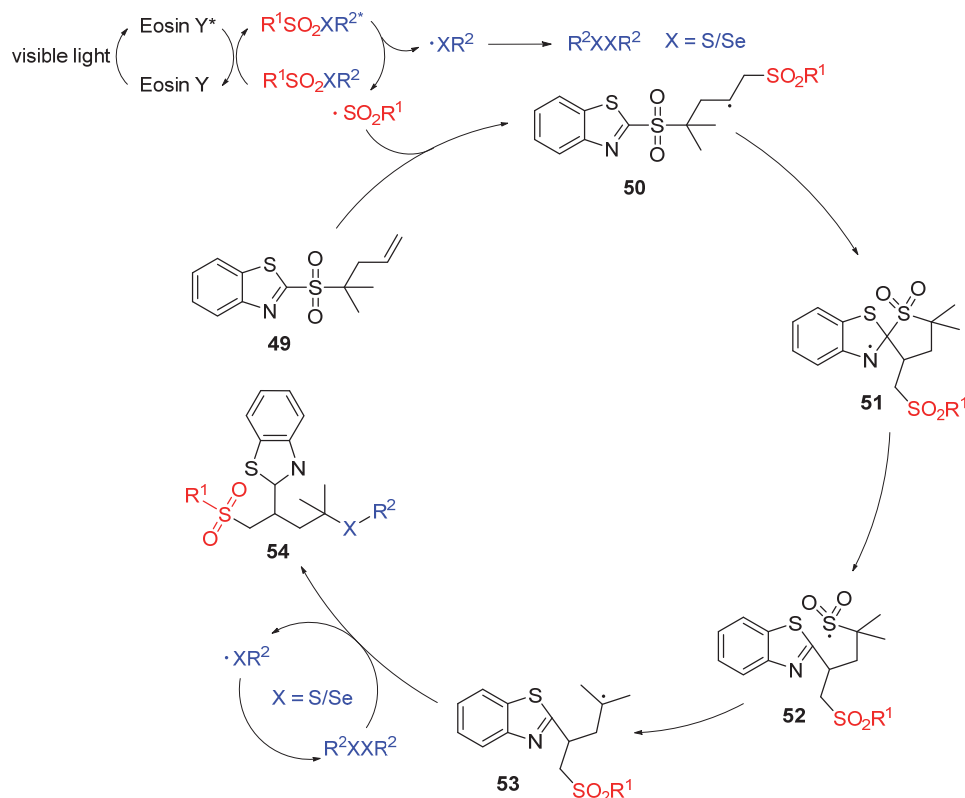
图式 9 光诱导 1-烯丙基-2-乙炔基苯并咪唑可能的反应途径

Scheme 9 Possible pathways for light-induced 1-allyl-2-ethynylbenzimidazoles



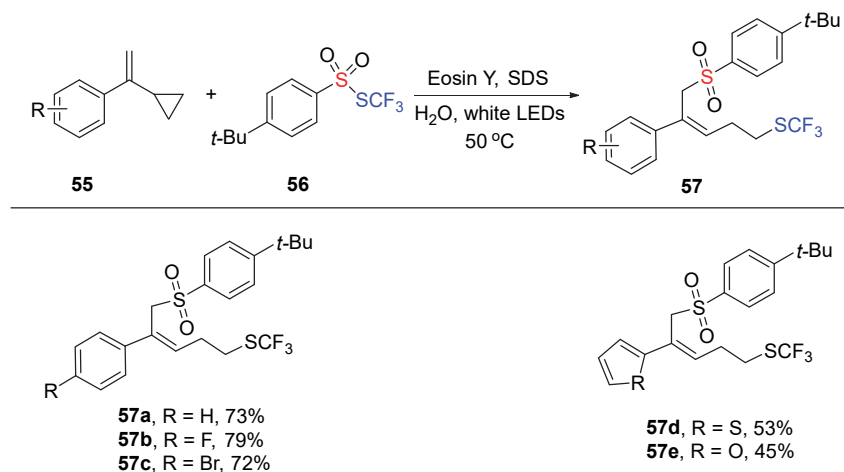
图式 10 光诱导丁烯基苯并噻唑磺衍生物的 1,2,4 三功能化

Scheme 10 Light-induced 1,2,4-trifunctionalization of butenyl benzothiazole sulfone derivatives



图式 11 丁烯基苯并噻唑磺衍生物的 1,2,4 三功能化反应机理

Scheme 11 Mechanism of 1,2,4-trifunctionalization of butenyl benzothiazole sulfone derivatives



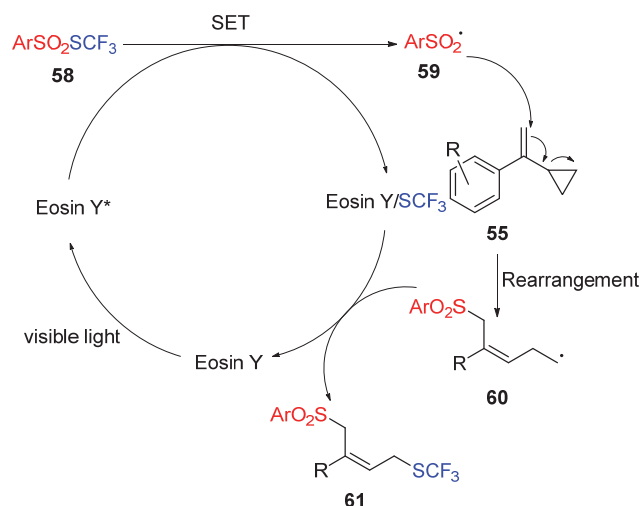
图式 12 光诱导乙烯基环丙烷的 1,5-三氟甲基硫代磺酰化反应

Scheme 12 Light-induced 1,5-trifluomethylthio-sulfonylation of vinylcyclopropane

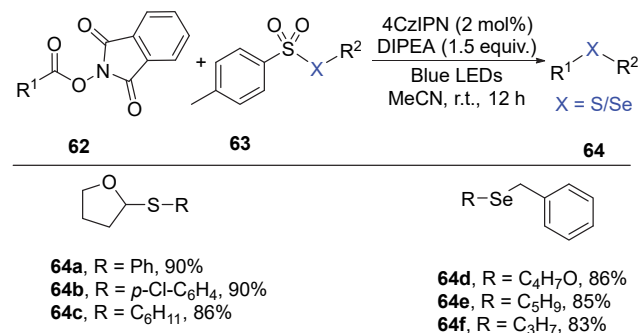
为了探究反应机理, 作者进行了一系列对照实验. 当向体系中加入自由基捕获剂 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO), 反应完全被抑制, 表明其自由基性质. 基于相关调查和报道^[34], 提出了可能的合成机理(Scheme 13). 最初, Eosin Y 在可见光照射下被激发到激发态 Eosin Y*, 这是可见光介导的一种常见途径^[35]. 然后底物 **58** 被激发生成自由基 **59**, 可能形成 Eosin Y/SCF₃ 复合物. ArSO₂ 自由基 **59** 与底物 **55** 进一步反应, 环丙烷重

排生成中间产物 **60**, **60** 与 Eosin Y/SCF₃ 复合物反应生成产物 **61**, 释放出染料 Eosin Y 进行下一个循环.

2020 年, 王卫课题组^[36]开发了一种温和的有机光氧化还原合成方法, 通过广泛的氧化还原活性酯与硫/硒代磺酸酯反应构建 C(sp³)—S/Se 键(Scheme 14). 该方法工艺条件温和, 采用羧酸的衍生物作为自由基前体, 发展了一个前所未有的广泛的底物范围, 这些优点使其成为有机合成中应用广泛的构筑 C—S/Se 键的策略.



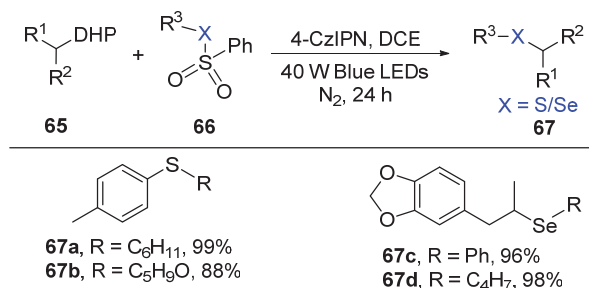
图式 13 光诱导的 1,5-三氟甲基硫代磺酰化可能的反应机理
Scheme 13 Possible mechanism of light-induced 1,5-trifluomethylthio-sulfonylation



图式 14 光诱导 C-S/Se 键的构筑

Scheme 14 Construction of photoinduced C-S/Se bond

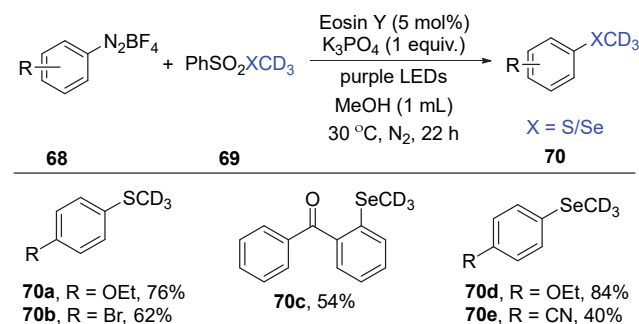
2020 年, 纪顺俊及其同事^[37]报道了在无过渡金属条件下, 可见光促进 4-烷基-1,4-二氢吡啶与硫/硒代磺酸酯的交叉偶联反应(Scheme 15). 该反应具有底物易得、反应条件温和、产率优良和化学选择性高等优点, 同时实现了在无金属、无氧化和无碱条件下构建 C-S/Se 键, 从而获得硫代或硒化糖苷, 这是目前尚未开发的一种新方法。



图式 15 光诱导二氢吡啶的交叉偶联反应

Scheme 15 Light-induced cross-coupling reaction of dihydropyridines

同年, 汪顺义及其同事^[38]又以 S/Se-甲基-*d*₃ 磺代酸盐为原料, 开发了一种新型的可见光催化芳基重氮盐氙代硫/硒甲基化反应(Scheme 16). 条件优化后, 探索了多种重氮盐 69 的底物范围, 发现各官能团均具有较好的耐受性. 该反应在生物活性分子后期修饰中的应用进一步证明了其优越性, 并为三甲基硫化物、亚砷和硒化物的合成提供了一种强有力的替代方法。



图式 16 可见光催化芳基重氮盐氙代硫/硒甲基化反应

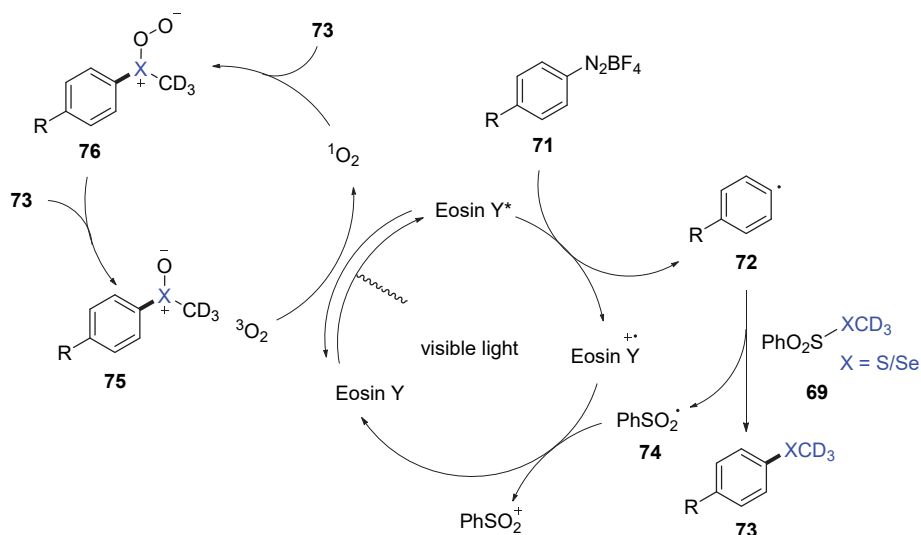
Scheme 16 Visible light-catalyzed deuterated thiomethylation/methylselenation of aryl diazonium salts

为了研究该方法可能的反应机理, 作者进行了多次对照实验. 在标准反应条件下, 将 TEMPO 或 2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)加入到反应体系中, 反应完全被抑制. 此外, 对反应混合物进行了液相色谱串联电喷雾质谱(LC-ESI-MS)分析, 结果表明形成了 TEMPO-PhOEt 复合物, 证实了反应可能涉及自由基途径。

基于上述结果和报道^[39], 作者提出了一个合理的反应机理(Scheme 17). Eosin Y 在可见光照射下产生激发态 Eosin Y*, 随后 Eosin Y*通过单电子转移(SET)过程, 协助芳香重氮盐 71 反应生成芳基自由基 72, 芳基自由基 72 再和 69 反应生成氙代三甲基硫化物 73 和砷自由基 74. 然后, 74 与光催化剂的自由基阳离子通过 SET 生成磺酰基阳离子, 并再生光催化剂 Eosin Y. 其中, ³O₂ 与 Y*之间发生能量转移生成 ¹O₂ 时, 可将 73 氧化为 75。

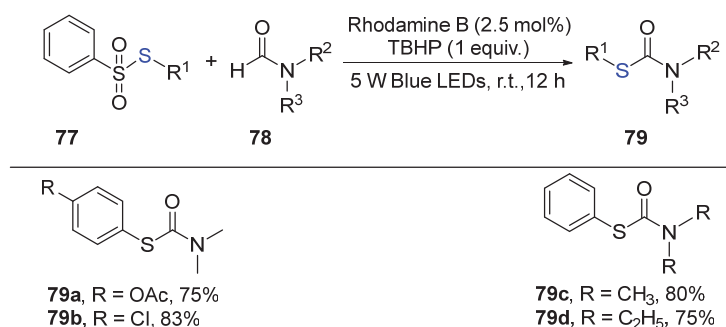
2021 年, 耿阳及其同事^[40]开发了一种在温和的反应条件下, 利用硫代磺酸酯和 *N*-取代甲酰胺合成硫代氨基甲酸酯的无金属方案(Scheme 18). 该方法采用罗丹明 B 作为光催化剂, 叔丁基过氧化氢(TBHP)作为氧化剂, 在室温下蓝光照射 12 h, 通过酰基 C-H 键的直接硫醇化, 从而获得广泛的硫代氨基甲酸酯。

2021 年, 汪顺义课题组^[41]在可见光诱导下开展了双邻苯二酚高价硅衍生物与硒/硫代磺酸酯的自由基交叉偶联反应, 并成功构建了初级不对称的烷基-烷基硒/硫化物(Scheme 19). 该方案反应条件温和, 底物易得且范围广, 产率优良, 操作简单, 不需要昂贵的光敏催化



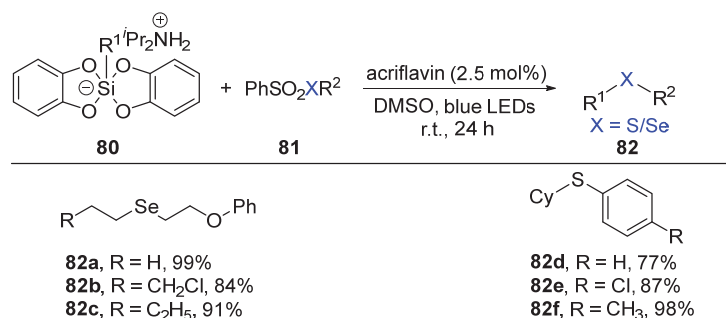
图式 17 芳基重氮盐氘代硫/硒甲基化反应机理

Scheme 17 Mechanism of deuterated thiomethylation/methylselenation of aryldiazonium salts



图式 18 光诱导硫代氨基甲酸酯的合成

Scheme 18 Light-induced synthesis of thiocarbamates



图式 19 光诱导不对称烷基-烷基硒/硫化物的构建

Scheme 19 Construction of light-induced unsymmetrical alkyl-alkyl selenides/sulfides

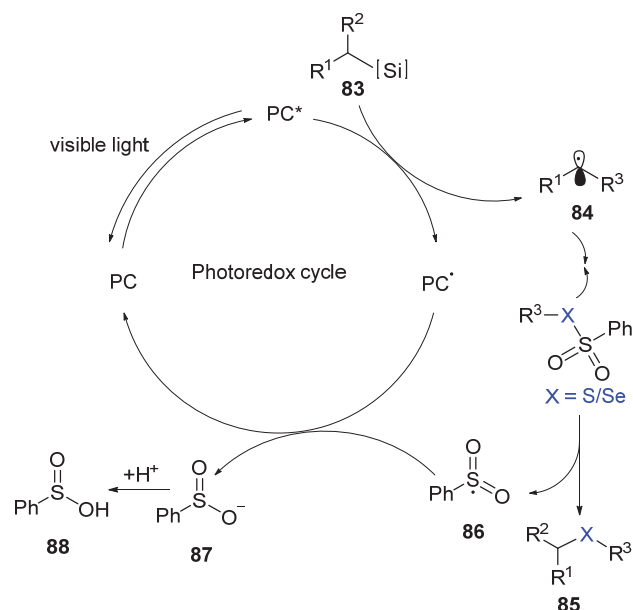
剂, 为不对称烷基-烷基硒/硫化物的制备提供了一种绿色、便捷的方法. 同时, 该方案也适用于芳基烷基硒化物、杂酰基烷基硒化物和芳基烷基硫化物的高效构建.

通过对照实验和相关文献报道^[42-43], 作者提出了一个合理的反应机理(Scheme 20). 光催化剂协助烷基硅酸盐进行单电子转移生成烷基自由基 **84**. 随后, 烷基自由基 **84** 与硒/硫代磺酸酯反应, 得到所需的产物 **85** 和磺自由基中间体 **86**^[44]. 其中, 磺自由基中间体 **86** 又经过

光催化还原为磺阴离子中间体 **87**, 磺阴离子中间体 **87** 质子化得到苯并亚磺酸 **88**^[45].

2.2 可见光介导硫/硒代磺酸酯的直接均裂

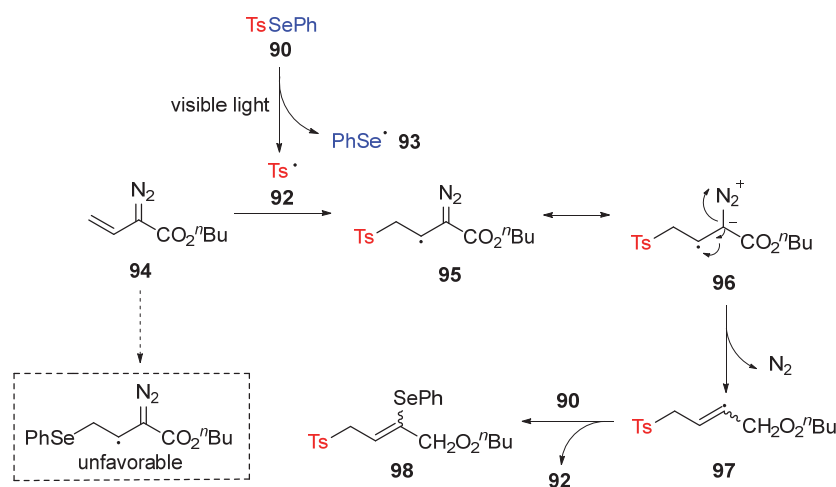
2021 年, 周磊课题组^[46]报道了在可见光驱动下, 磺磺酸酯对乙烯基重氮化合物的 1,3-自由基加成反应 (Scheme 21). 在对底物范围进行探究时, 发现该反应可耐受一系列酯取代的乙烯基重氮盐, 得到所需化合物的



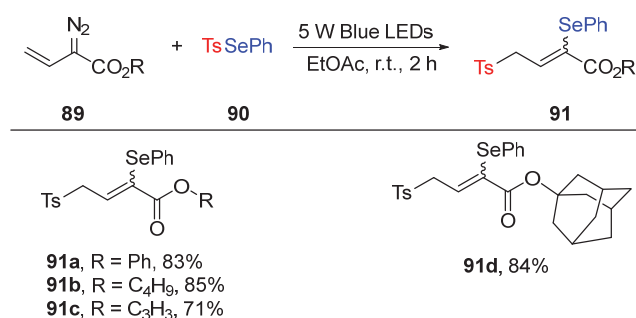
图式 20 不对称烷基-烷基硒/硫化物构建的反应机理
Scheme 20 Mechanism of constructing unsymmetrical alkyl-alkyl selenides/sulfides

产率为 71%~85%。该反应无需催化剂和添加剂,在温和的反应条件下以乙酸乙酯为溶剂,具有较高的原子经济性。

为了探究该反应机理,作者将 TEMPO 或 BHT 加入到反应体系中,发现反应被完全抑制,说明反应涉及自由基过程。因此,通过对照实验和文献报道^[47],作者提出了一个可能的反应途径(Scheme 22)。首先,硒磺酸酯 90 在可见光作用下直接裂解成苯基自由基 92 和苯硒自由基 93。随后底物乙烯基二氮乙酸酯 94 在 92 的作用下生成中间体 95,95 的共振结构中间体 96 在氮气的驱动下生成中间体 97,最后中间体 97 与 90 反应生成最终产



图式 22 1,3-硒代磺酰化可能的反应途径
Scheme 22 Possible pathways for 1,3-selenosulfonylation



图式 21 光诱导亚硒酸酯对乙烯基重氮化合物的 1,3-自由基加成

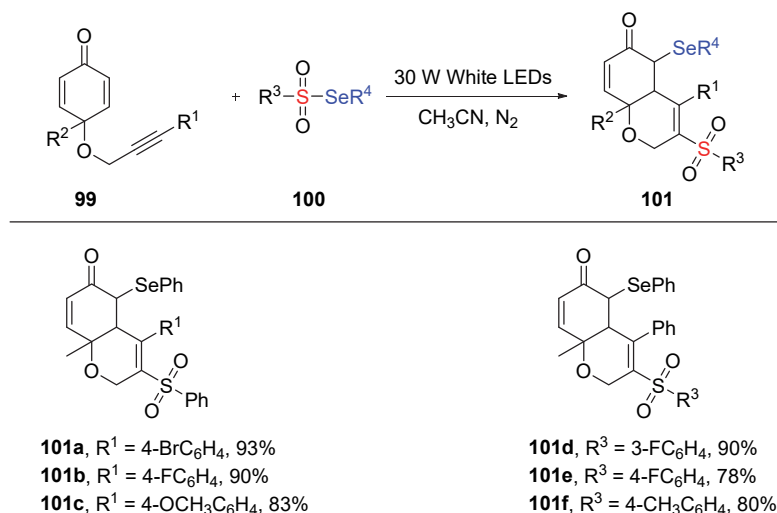
Scheme 21 Light-induced radical 1,3-addition of selenosulfonates to vinyl diazo compounds

物 98,同时传递苯基自由基 92 参与下一个自由基反应途径。

2021 年,徐燕丽课题组^[48]报道了在可见光驱动下,炔系环己二烯酮和硒代磺酸酯的分子间级联环化反应(Scheme 23)。该方案反应条件温和,操作简单,目标化合物产率优良。并且可以将苯基和硒基同时引入环己烯酮骨架,通过级联的方式形成三个立体中心。

3 金属和光协同催化

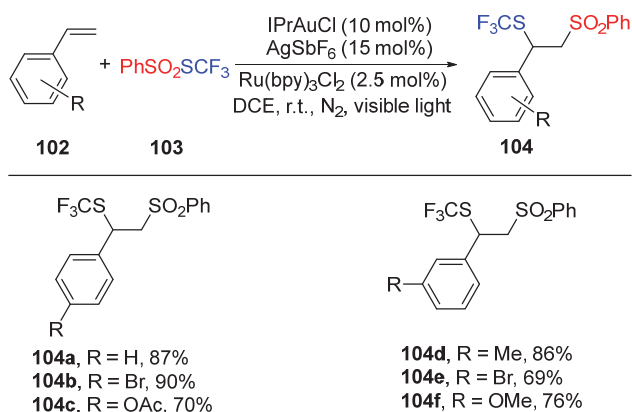
协同催化,指的是多种催化剂的共同作用,通过活化不同的底物形成多个活性中间体进而完成反应。将过渡金属催化的丰富反应性与光氧化还原催化的单电子化学相结合,利用两个催化体系的优势协同催化,既克服了传统催化反应条件苛刻、原子经济性低和污染严重等问题,又减少了副产物的生成,丰富了有机合成化学反应的类型。近年来已经发展成为一种新型高效的通用合成策略,在合成有机分子、药物分子及高分子材料等领域具有重要意义。



图式 23 光诱导炔系环己二酮的环化

Scheme 23 Visible-light induced cyclization of alkyne-tethered cyclohexadienones

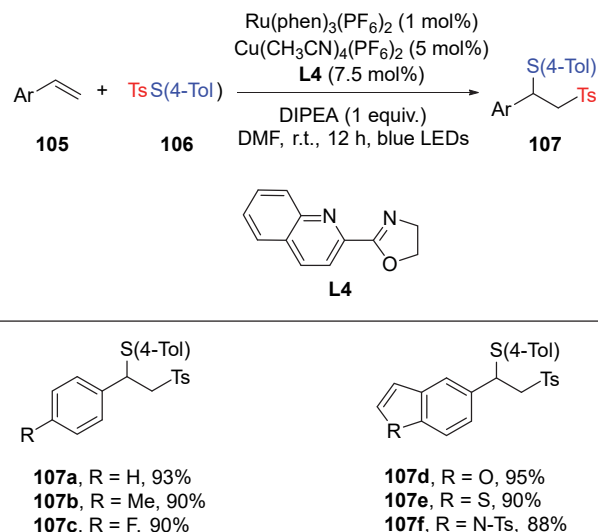
2017 年, 徐政虎课题组^[49]报道了一种在金和可见光氧化还原协同催化下, 烯烃分子间的原子转移硫代磺酰化反应(Scheme 24). 该反应以最经济的原子方式, 将三氟甲基硫代基团和其他功能化硫代基团连同磺酰基一起选择性地引入烯烃中, 为苯乙烯 α 位引入三氟甲基硫代基团提供了一种新的途径. 这是之前报道的 Au 催化转化中前所未有的, 新的金和光双催化模式具有应用于其他重要转化的潜力.



图式 24 金和光氧化还原催化烯烃的硫代磺酰化

Scheme 24 Gold and photoredox catalyzed thiosulfonylation of alkenes

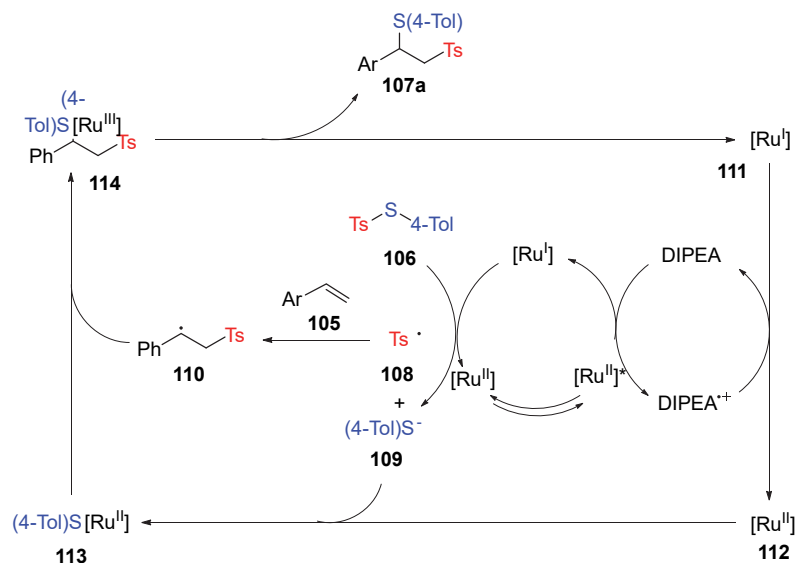
2021 年, 贾铁争课题组^[50]研究了铜/光氧化还原协同催化苯乙烯和硫代磺酸酯的原子转移自由基加成 (ATRA) 反应(Scheme 25). 该反应可以用于在烯烃中引入荧光基团, 并在后期衍生出具有生物活性的天然产物. 作者在最佳反应条件下考察了苯乙烯的底物范围, 发现芳环上有供电子和吸电子取代基时均表现出了良好的反应活性.



图式 25 铜/光氧化还原协同催化苯乙烯和硫代磺酸酯的 ATRA 反应

Scheme 25 Copper/photoredox catalyzed ATRA of styrenes and thiosulfonates

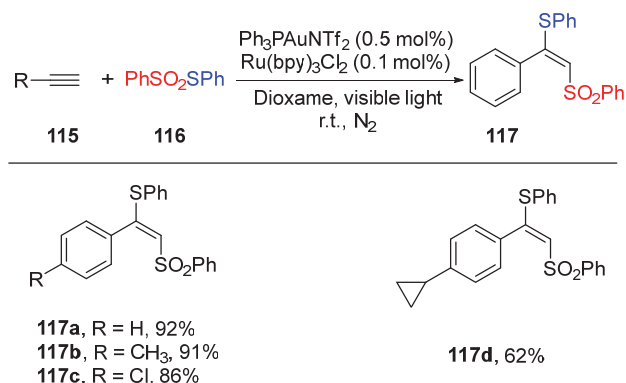
最后, 作者基于对比实验提出了可能的反应机理 (Scheme 26). 该循环从激发态 Ru(phen)₃(PF₆)₂ ([Ru^{II}]^{*}) 与 *N,N*-二异丙基乙胺 (DIPEA) 还原猝灭开始, 生成 DIPEA 自由基阳离子和 [Ru^I], 后一种物质和 105 通过单电子转移 (SET) 产生磺基自由基 108 和硫基阴离子 109. 111 被 DIPEA 的自由基阳离子氧化生成 112, 开始了铜催化循环. 而 109 结合 112 生成中间体 113. 同时, 108 与 105 加成生成苯基中间体 110, 110 与 113 以单电子氧化的方式反应生成 114. 最后, 114 经过还原消除生成最终产物 107a, 再生成 111 结束整个催化循环.



图式 26 铜/光氧化还原协同催化苯乙烯和硫代磺酸酯的 ATRA 反应机理

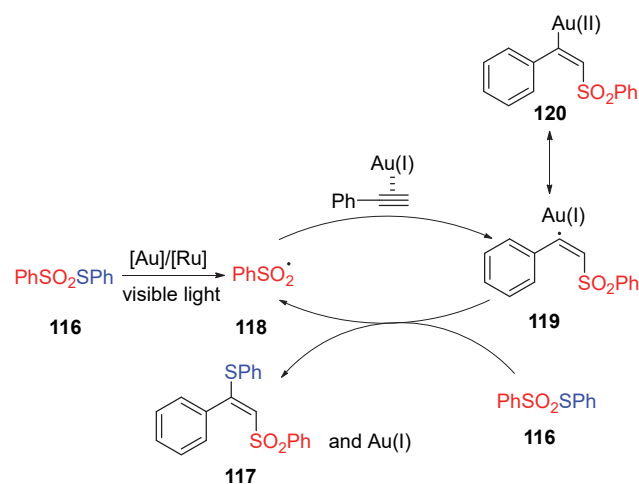
Scheme 26 Mechanism of copper/photoredox catalyzed ATRA of styrenes and thiosulfonates

2019 年, 徐政虎及其同事^[51]又报道了一种金和光氧化还原联合自由基法, 用于从炔烃中快速合成硫代功能化乙烯基砜(Scheme 27). 该方法具有良好的区域选择性和立体选择性、100%的原子经济性、广泛的底物范围和极低的催化剂负载. 在最佳反应条件下, 作者测试了该反应的炔烃范围, 发现芳族炔和脂肪族炔都能与 **116** 反应, 得到良好的双功能化产物. 其中, 苯环对位含给电子基的芳香炔有利于该反应, 相应的产物收率高; 具有吸电子基团的炔烃也是合适的底物, 尽管产率稍低.

图式 27 金/光氧化还原共催化炔烃的原子转移硫代磺酰化
Scheme 27 Gold/photoredox-cocatalyzed atom transfer thiosulfonylation of alkynes

此外, 作者还提出了一种合理的反应机理(Scheme 28). 首先, 在金和光的协同催化作用下, **116** 的 S—S 键裂解形成磺酰基自由基 **118**. 在金催化剂的作用下, **118** 与炔叁键结合形成乙烯基自由基. 随后乙烯基可能与金(I)催化剂发生反应形成 **119**, 又或者形成金(II)中间体

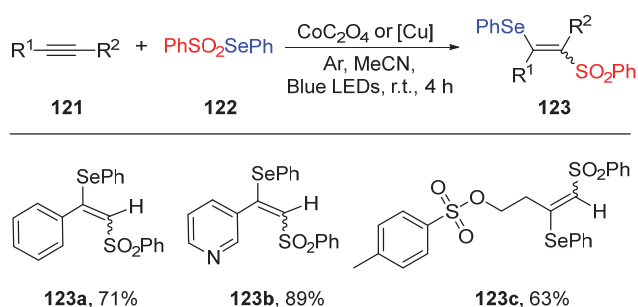
120, 从而使乙烯基倾向于 *E* 构型. 最后再与 **116** 进行自由基传递, 得到理想的硫代磺酰化产物, 并再生出金(I)催化剂. 金催化剂可以稳定活性乙烯基, 抑制可能的 *E/Z* 异构化反应, 具有较好的立体选择性; 而在无金催化剂的情况下, 乙烯基可能异构形成 *E/Z* 混合物.



图式 28 炔烃的原子转移硫代磺酰化反应机理

Scheme 28 Mechanism of atom transfer thiosulfonylation of alkynes

2019 年, 纪顺俊及其同事^[52]报道了可见光诱导 Co 或 Cu 催化炔烃硒磺酰化合成 β -(硒)乙烯基砜的方法(Scheme 29). 该方法利用廉价钴盐或金属铜作为催化剂, 在温和条件下, 通过光诱导磺酰基自由基加成到炔烃进行 1,2-磺酰化反应. 该反应具有底物的广泛、试剂易得和官能团耐受性好等特点. 此外, 利用廉价的过渡金属和可见光协同催化进行反应是之前一系列贵金属催化和可见光催化实验的创新和突破.



图式 29 可见光诱导 Co 或 Cu 催化炔烃的硒磺酰化

Scheme 29 Visible light-induced Co or Cu-catalyzed seleno-sulfonylation of alkynes

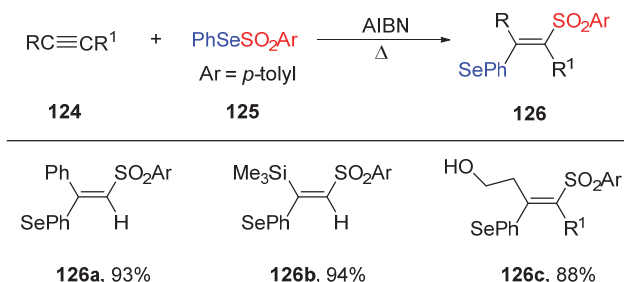
4 其他类型催化

在传统的过渡金属催化、绿色的可见光催化和金/光协同催化的基础上, 大量化学家开始关注其它类型催化, 其主要可分为自由基引发、有机分子催化和热均裂三种形式. 这种其它类型催化条件下的反应, 以其独特的魅力在化学合成方面取得了显著进展.

4.1 自由基引发

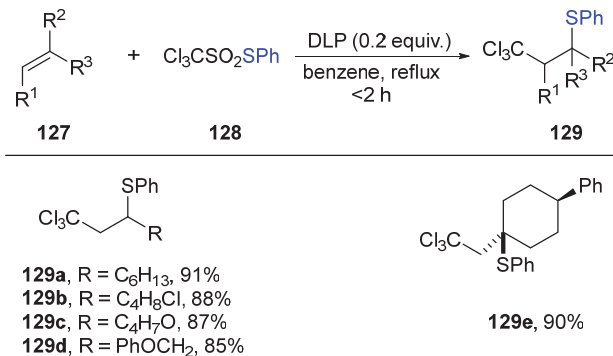
在其它类型催化过程中, 研究人员通常加入偶氮化合物(AIBN)、过硫化物和过氧化物[过氧化双月桂酰(DLP)、TBHP]作为自由基引发剂来介导硫/硒代磺酸酯作为自由基试剂的反应.

1983 年, Back 课题组^[53]报道了在温和条件下硒-苯基对甲苯二烯磺酸酯与乙炔的 1,2 加成, 得到了新型 β -(苯硒基)乙烯基磺(Scheme 30). 该反应具有优异的产率以及高度的区域和立体选择性, 同时反应中 **124** 的硒磺酰化制备 β -官能化磺提供了一种简便、新颖的方法.

图式 30 β -(苯硒基)乙烯基磺的制备

Scheme 30 Preparation of β -(phenylseleno)vinyl sulfones

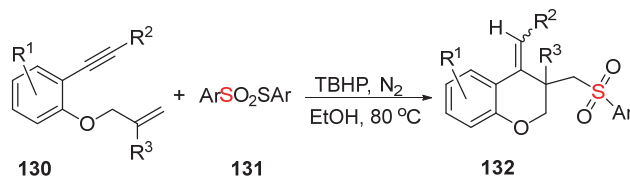
2020 年, Renaud 课题组^[54]介绍了一种以现成的硫代磺酸酯作为起始原料和廉价的自由基引发剂, 不需要过渡金属催化剂, 在温和条件下通过自由基脱硫磺基转移实现烯炔硫代烷基化的有效方法(Scheme 31). 在最佳反应条件下, 发现利用简单的太阳光照射时反应具有相似甚至更高的效率. 随后对一系列底物范围进行了探究, 发现氯、酮和醚等相当数量的官能团都可以耐受.



图式 31 烯炔的脱硫硫代烷基化反应

Scheme 31 Desulfurative thioalkylation of alkenes

2021 年, 荣良策课题组^[55]研究了含氧 1,7-烯炔与硫代磺酸酯通过无金属自由基环化反应合成具有砷骨架的烯炔衍生物的新策略(Scheme 32). 该策略具有广泛的底物范围、显著的官能团耐受性和中等至优良的产率. 此外, 由脂肪族炔衍生的羰基 1,7-烯炔与硫代磺酸酯反应可得到双官能化产物, 所得产物为 *E* 异构体, 表明该反应具有良好的构型选择性.



图式 32 含氧 1,7-烯炔的无金属自由基环化反应

Scheme 32 Metal-free radical annulation of oxygen-containing 1,7-enynes

4.2 有机分子催化

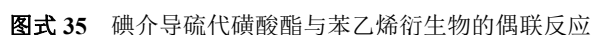
2016 年, Maes 及其同事^[56]报道了以廉价的碘化钠为催化剂, 利用易得的异氰化物和具有显著官能团耐受性的硫代磺酸酯合成仲硫代氨基甲酸酯的新方法(Scheme 33). 该方法反应条件温和, 反应中异丙醇既可作为反应物, 又可用作绿色溶剂. 随后作者进一步评估了反应物 **133** 的范围, 发现弱吸电子和供电子取代基耐受性均良好. 这种有机小分子协助催化方案在异氰化物和硫代磺酸酯反应方面表现优异, 适用于合成广泛的仲硫代氨基甲酸酯.

作者经一系列对照实验发现选择合适的磺化剂对硫代氨基甲酸酯的合成至关重要, 并由此提出了可能的自由基反应机理(Scheme 34). 首先, 芳基磺酸酯与碘化钠反应产生苯亚磺酸阴离子 **137** 和 PhSI (**138**), 然后 **138** 通过均裂反应生成苯磺酰自由基 **139**^[57], 随后 **139** 与异氰化物 **134** 反应生成自由基 **141**. **141** 可与中间体 **140** 反应生成 **141**. 最后中间体 **141** 与异丙醇醇解生成 **135a** 和 **136**. 其中中间产物 **140** 是由 **137** 向碘自由基的电子转移

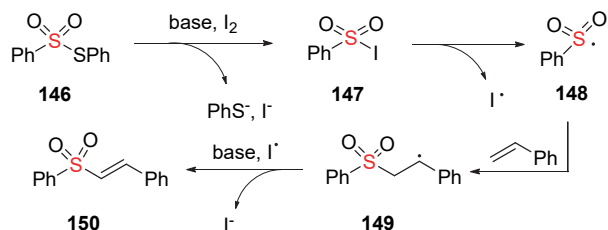


Scheme 34 Possible mechanism for the synthesis of thiocarbamates

此外,该课题组在对照实验的基础上,提出了一条可行的合成机理(Scheme 36). 首先硫代磺酸酯 **146** 与 I_2 反应生成磺酰碘化物 **147**^[60-61]. **147** 通过均裂反应生成苯磺酰基自由基 **148**, 之后 **148** 与苯乙烯反应生成中间体 **149**, 最后通过碱辅助清除 HI, 从而得到产物 **150**. 甚至



在无碱的情况下,也没有在产物中检测到碘的存在.据作者推测,从任何含碘产品中消除 HI 是很容易的.



图式 36 乙烯基磺的合成机理

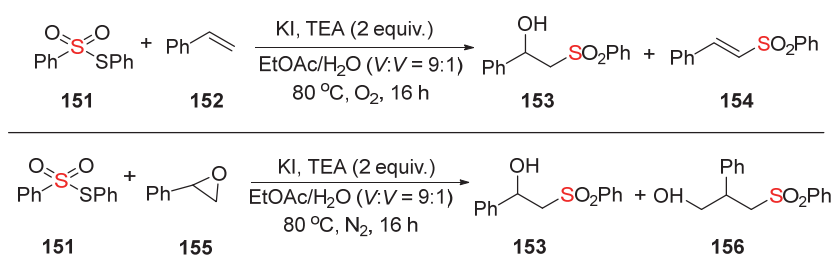
Scheme 36 Mechanism of the synthesis of vinyl sulfone

2018 年, Jang 课题组^[62]又报道了以硫代磺酸酯为原料和烯烃通过过氧自由基中间体区域选择性合成不同取代羟基磺的方法(Scheme 37). 作者研究了硫代磺酸酯在非自由基和自由基条件下作为磺酰基转移剂的效用, 发现硫代磺酸酯与各种亲电试剂进行亲核加成, 可以得到各种磺和磺胺类物质. 其中通过硫代磺酸酯和烯烃的自由基偶联反应可以得到乙烯基磺. 因此, 课题组提出了这种互补策略, 利用硫磺酸酯合成不同取代的羟基磺.

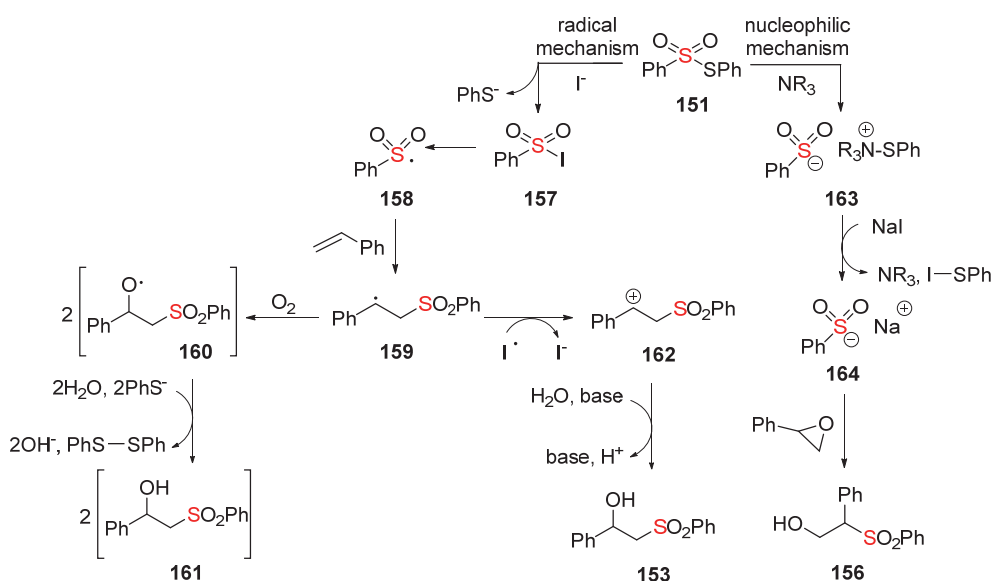
在对照实验的基础上, 作者提出了硫代磺酸酯与烯

烃的自由基偶联反应机理以及硫代磺酸酯与环氧化物的亲核加成机理(Scheme 38). 在自由基机理中, 硫代磺酸酯与碘化物反应生成 PhSO_2I , PhSO_2I 分解为苯磺酰自由基和碘化物自由基^[63]. 在引入苯乙烯后生成中间体 **159**, 氧与 **159** 反应形成过氧自由基, 然后被另一分子 **159** 捕获, 再经过氧键的均裂形成中间体 **160**^[64-65], 最后在水和 PhS^- 的帮助下形成羟基磺 **161**. 其中中间体 **159** 氧化生成碳正离子 **162** 是次要途径, 在碳正离子上加水也能得到相同的产物 **153**. 此外为了解释环氧化物反应的实验结果, 提出了亚磺酸阴离子的亲核加成. 在这个反应中, 胺基加入到硫基上形成中间体 **163**, 碘化物加入后, 生成反应性苯亚磺酸钠 **164**, 最后与环氧化物反应生成 **156**. 钠离子的配位作用可以在环氧化物的苯基附近形成阳离子性质, 从而诱导所观察到的区域化学^[66]. 硫代磺酸酯在碘化物和胺基存在的情况下, 根据反应物的不同, 会经过自由基途径生成 PhSO_2I 或者通过亲核途径生成亚磺酸阴离子.

2021 年, Reddy 研究小组^[67]报道了 Cs_2CO_3 在温和条件下促进森田-贝里斯-希尔曼(MBH)溴化物与硫代磺



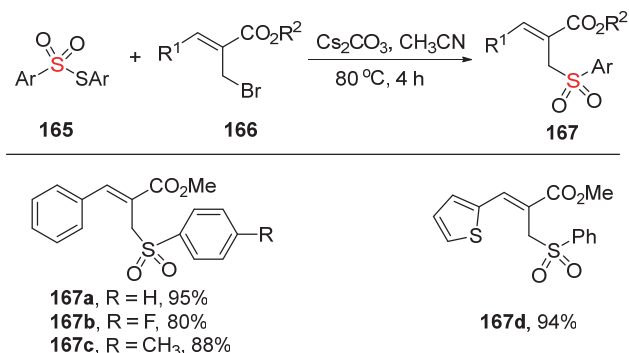
图式 37 区域选择性合成多种羟基磺

Scheme 37 Regioselective synthesis of diverse β -hydroxysulfones

图式 38 硫代磺酸酯与烯烃和硫代磺酸酯与 2-苯基-环氧乙烷的反应机理

Scheme 38 Mechanism of thiosulfonates with alkenes and thiosulfonates with styrene oxide

酸酯的自由基磺酰化反应(Scheme 39). 该反应具有多种不同的取代模式和广泛的官能团耐受性, 反应生成的一系列烯丙基磺, 具有优异的收率和较高立体选择性.



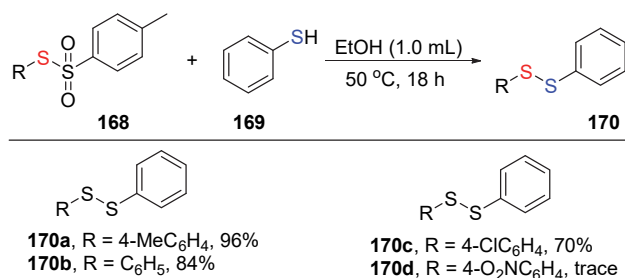
图式 39 Cs_2CO_3 介导烯烃的自由基磺酰化反应

Scheme 39 Cs_2CO_3 -mediated radical sulfonylation of alkenes

4.3 热均裂

2017 年, Taniguchi^[68]报道了以乙醇作为溶剂, 利用硫代磺酸酯与硫醇反应高收率合成不对称二硫化物的反应(Scheme 40). 在最佳反应条件下, 作者对多种取代的硫代磺酸酯 **168** 进行了系统的探究, 测试官能团的耐受性及其对产率的影响. 发现芳基和烷基硫代磺酸酯能以较高的产率得到目标产物, 但具有 NO_2 基团的硫代磺酸酯几乎没有进行反应.

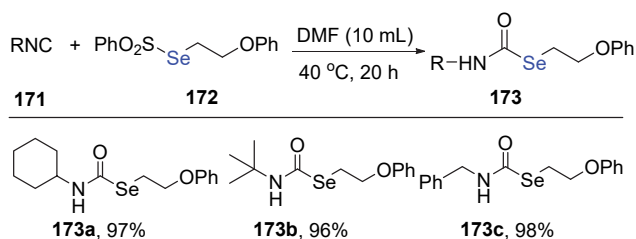
2019 年, 纪顺俊及其同事^[69]报道了在无金属条件下, 以异氰化物和硒磺酸酯为原料, 通过自由基链式反应以优良产率合成硒代氨基甲酸酯(Scheme 41). 该方



图式 40 不对称二硫化物的制备

Scheme 40 Preparation of unsymmetrical disulfides

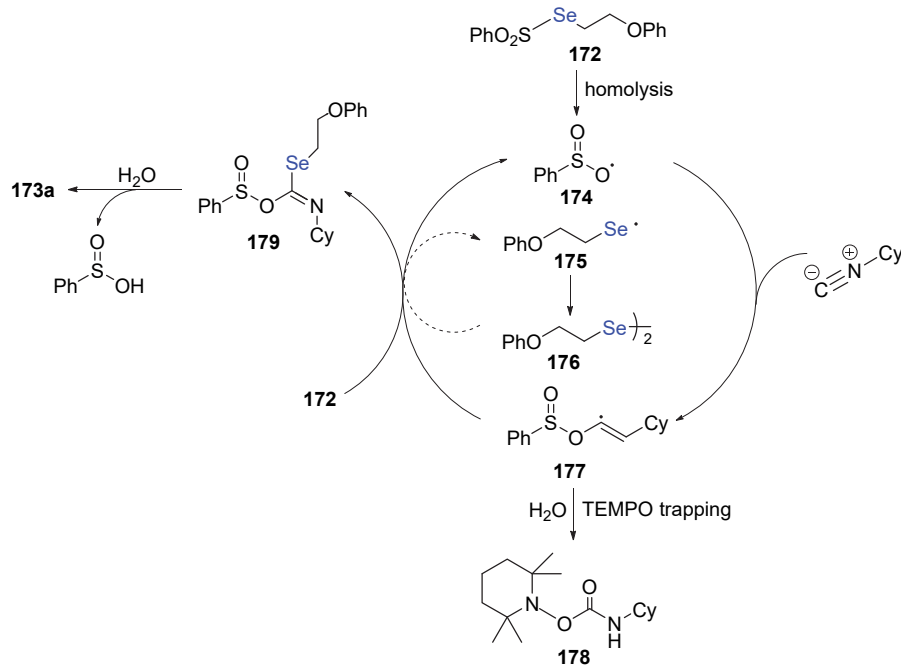
法反应条件温和, 官能团相容性好, 不需要额外的催化剂. 在最佳条件下, 作者探索了各种异氰化物的底物范围, 一系列异氰化物都能得到预期产物且产率较高.



图式 41 异氰化物与硒磺酸酯的自由基链式反应

Scheme 41 Radical-chain reaction of isocyanides with selenosulfonates

为了深入了解该反应机理, 作者进行了几组对照实验. 然后基于实验结果和先前的报道^[70], 提出了一种自由基链反应模型(Scheme 42). 首先亚硒磺酸酯 **172** 在混



图式 42 异氰化物与硒磺酸酯的自由基链式反应机理

Scheme 42 Radical-chain reaction mechanism of isocyanides with selenosulfonates

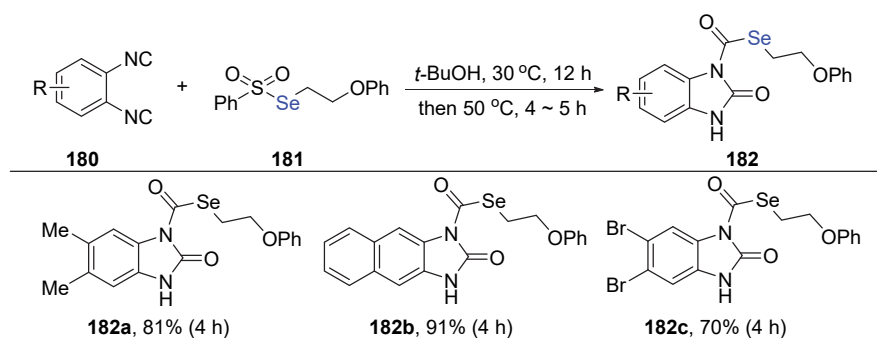
合物中发生均裂,生成苯磺酰基自由基 **174** 和硒自由基 **175**. 然后, **174** 与异氰化物反应生成中间产物 **177**, 中间产物 **177** 可被 TEMPO 捕获. 最后, **177** 与 **172** 反应生成中间体 **179**, 再生 **174** 为主要途径. 另外, 由 **174** 的同质偶联形成的二硒化物 **176** 可以与 **177** 反应生成 **179**, 并再生 **175** 为次要途径. 中间体 **179** 经水解得到最终产物 **173a**.

同年, 受上述实验的启发, 纪顺俊及其同事^[71]又报道了一种在无金属条件下, 通过邻二异氰酸酯与硒磺酸酯反应构建 *N*-(碳硒酸酯)苯并咪唑酮的新方法(Scheme 43). 该反应具有良好的化学选择性和广泛的官能团耐受性, 反应收率适中, 并首次将邻二异氰酸酯应用于 2-苯并咪唑酮衍生物的构建.

随后, 为了进一步阐明反应机理, 在标准反应体系

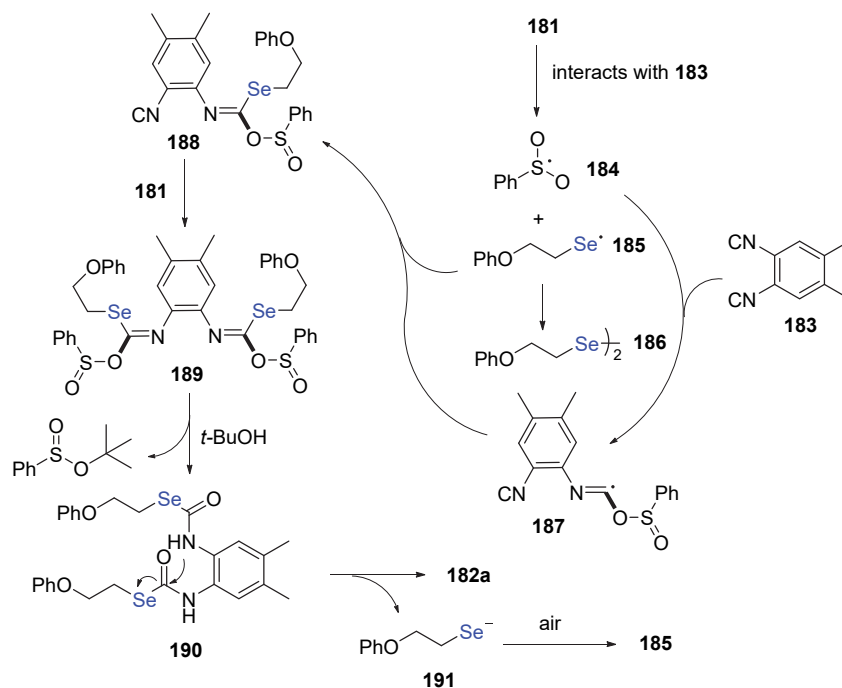
中加入 TEMPO 或 BHT, **182a** 的产率明显降低, 表明反应受到抑制. 基于上述结果和先前的文献报道, 提出了一个涉及自由基过程的机理(Scheme 44). 首先, 通过与 **183** 的相互作用硒磺酸酯 **181** 生成苯磺酰基自由基 **184** 和硒自由基 **185**. 其中 **184** 可与邻二异氰酸酯 **183** 反应生成中间体 **187**, 随后与 **185** 通过协同作用生成另一分子异氰化物 **188**. **188** 与 **181** 进行第二次加成得到中间体 **189**, 中间体 **189** 经过醇解得到 **190**. 最后 **190** 发生分子内环化反应, 得到终产物 **182a**. 二硒化物 **186** 可以通过 **185** 或 **191** 的同质偶联得到.

2020 年, 汪顺义及其同事^[72]在无过渡金属条件下, 研究了硫代磺酸酯的化学选择性插入反应(Scheme 45). 该反应具有底物范围广、反应条件温和和操作简单等优点. 通过调节反应条件, 可以选择性地制备高度功能化



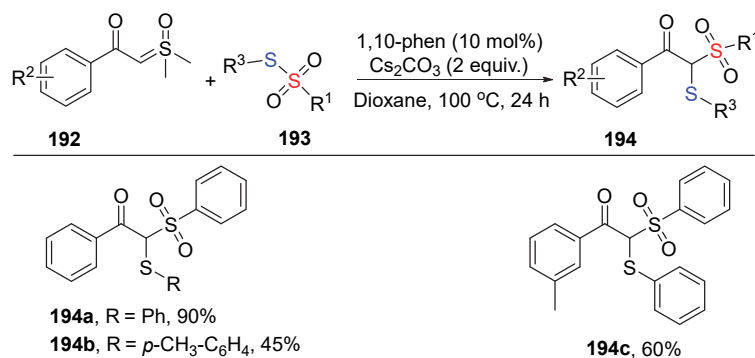
图式 43 无金属条件下 *N*-(碳硒酸酯)苯并咪唑酮的构建

Scheme 43 Construction of *N*-(carboselenoate) benzimidazolones under metal-free condition



图式 44 无金属条件下 *N*-(碳硒酸酯)苯并咪唑酮的合成机理

Scheme 44 Synthesis mechanism of *N*-(carboselenoate) benzimidazolones under metal-free condition



图式 45 硫代磺酸酯的化学选择性插入反应

Scheme 45 Chemoselective insertion reaction of thiosulfonates

的 1,4-二酮类化合物、芳基硫代亚砷和 β -酮类硫代砷。同时其底物范围的广泛性为合成砷取代的 1,4-二甲基化合物提供了一种简单新颖的方法。

5 结论与展望

对近年来金属催化、可见光催化、金属和光协同催化以及其它类型催化(加入自由基引发剂、有机分子催化)和热均裂)下,硫/硒代磺酸酯作为自由基试剂的相关应用研究进行了较为详细的阐述,并对部分反应的底物范围和机理进行了讨论。从以上论述可以看出,硫/硒代磺酸酯作为自由基试剂,为各种取代砷、磺胺、硫代酮和硒/硫代氨基甲酸酯等化合物的合成提供了一种新型高效的策略,因此成为了有机化学家近年来研究的热点。

虽然该类反应的应用研究已获得重大进展,但多数情况下需在高温、过渡金属催化条件下进行,反应存在局限性。有机分子和电化学催化下硫/硒代磺酸酯作为自由基试剂的反应虽有研究,但相关的工作报道不够普遍。因此,通过引入过氧化物、电化学等其他形式的催化体系,开发更为绿色高效、经济实用的硫/硒代磺酸酯作为自由基试剂的反应,并将其应用于工业化生产与药物研发,为后期值得关注的发展方向,仍有待科学家的持续研究。相信随着研究的不断深入,未来硫/硒代磺酸酯作为自由基试剂的应用研究一定会更加丰富。

References

- [1] Ilardi, E. A.; Vitaku, E.; Njardarson, J. T. *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 2832.
- [2] Feng, M.; Tang, B. H.; Liang, S.; Jiang, X. *Curr. Top. Med. Chem.* **2016**, *16*, 1200.
- [3] (a) Luo, J.; Zuo, Z. C.; Liu, Y. N.; Zhao, X. D. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3620.
(b) Kumar, S.; Sharma, N.; Maurya, I. K.; Bhasin, A. K. K.; Wangoo, N.; Brandao, P.; Fleix, V.; Bhasin, K. K.; Kumar, R. K. *Eur. J. Med. Chem.* **2016**, *123*, 916.
(c) Liao, L. H.; Guo, R. Z.; Zhao, X. D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 3201.
(d) Wang, X.; Wang, Q. L.; Xue, Y. R.; Sun, K.; Wu, L. L.; Zhang, B. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 4436.
- [4] (a) Sajomsang, W.; Tantayanon, S.; Tangpasuthadol, V.; Daly, W. H. *Carbohydr. Res.* **2009**, *344*, 2502.
(b) Guan, Q.; Han, C. M.; Zuo, D. Y.; Zhai, M. A.; Li, Z. Q.; Zhang, Q.; Zhai, Y. P.; Jiang, X. W.; Bao, K.; Wu, Y. L.; Zhang, W. G. *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, *87*, 306.
- [5] Wang, X.; Guo, S.; Zhang, Y.; Zhang, Z. G.; Zhang, G. S.; Ye, Y.; Sun, K. *Adv. Synth. Catal.* **2021**, *363*, 3290.
- [6] Maegi, E. C.; Fu, L. B.; Nguyen, H. C. *Opt. Express* **2007**, *15*, 10324.
- [7] (a) Patra, A.; Wijsboom, Y. H.; Leitens, G.; Bendikov, M. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 896.
(b) Brutchey, R. L. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2918.
- [8] (a) Liu, H.; Jiang, X. *Chem.-Asian. J.* **2013**, *8*, 2546.
(b) Qiao, Z.; Jiang, X. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 1942.
(c) Kaiser, D.; Klose, I.; Oost, R.; Neuhaus, J.; Maulide, N. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8701.
- [9] Sun, K.; Wang, X.; Li, C.; Wang, H.; Li, L. *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 3100.
- [10] Mutra, M. R.; Kudale, V. S.; Li, J.; Tsai, W. H.; Wang, J. J. *Green Chem.* **2020**, *22*, 2288.
- [11] Fan, T.; Ma, X. L.; Liu, Y.; Jiang, C.; Xu, Y. L.; Chen, Y. Y. *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 5846.
- [12] (a) Sun, K.; Wang, X.; Fu, F. F.; Zhang, C.; Chen, Y.; Liu, L. *Green Chem.* **2017**, *19*, 1490.
(b) Sun, K.; Shi, Z. D.; Liu, Z. H.; Luan, B. X.; Zhu, J. L.; Xue, Y. R. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 6687.
- [13] Sun, K.; Wang, S. G.; Feng, R. R.; Zhang, Y. X.; Wang, X.; Zhang, Z. G.; Zhang, B. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 2052.
- [14] Wang, X.; Lei, J.; Guo, S.; Zhang, Y.; Ye, Y.; Tang, S.; Sun, K. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 1526.
- [15] Song, T. T.; Xu, Z. H. *Sci. Sin. Chim.* **2021**, *51*, 628.
- [16] (a) Back, T. G.; Collins, S. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2215.
(b) Gancarz, R. A.; Kice, J. L. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 4155.
- [17] (a) Ghiazza, C.; Khrouz, L.; Monnerau, C.; Billard, T.; Tlili, A. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 9909.
(b) Li, H. Y.; Cheng, Z. R.; Tung, C. H.; Xu, Z. H. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 8237.
- [18] Peng, Z. Y.; Yin, H. L.; Zhang, H.; Jia, T. Z. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 5885.
- [19] Zhu, D. H.; Shao, X. X.; Hong, X.; Lu, L.; Shen, Q. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 15807.
- [20] Shyam, P. K.; Son, S.; Jang, H. Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 5025.
- [21] Huang, S.; Thirupathi, N.; Tung, C. H.; Xu, Z. H. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 9449.
- [22] Liang, Q. J.; Walsh, P. J.; Jia, T. Z. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 2633.
- [23] Wang, F.; Chen, P.; Liu, G. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2036.
- [24] (a) Kharasch, M. S.; Sosnovsky, G.; Yang, N. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5819.
(b) Xiong, Y.; Sun, Y.; Zhang, G. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 6250.

- [25] Xiang, J.-N.; Yuan, Y.-Q.; Guo, S.-R. *Synlett* **2013**, 24, 443.
- [26] Wang, F.; Wang, D.; Mu, X.; Chen, P.; Liu, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 10202.
- [27] Liu, R.; Liu, Q.; Meng, H.; Ding, H.; Hao, J.; Ji, Z.; Yue, H.; Wei, W. *Org. Chem. Front.* **2021**, 8, 1970.
- [28] Gadde, K.; Mampuy, P.; Guidetti, A.; Ching, H. Y. V.; Herrebout, W. A.; Van Doorslaer, S.; Abbaspour Tehrani, K.; Maes, B. U. W. *ACS Catal.* **2020**, 10, 8765.
- [29] Chen, H.; Yan, Y. Y.; Zhang, N. N.; Mo, Z. Y.; Xu, Y. L.; Chen, Y. Y. *Org. Lett.* **2021**, 23, 376.
- [30] Liu, Y.; Zhang, N. N.; Xu, Y. L.; Chen, Y. Y. *J. Org. Chem.* **2021**, 86, 16882.
- [31] Liu, X. Y.; Tian, S. Y.; Jiang, Y. F.; Rao, W. D.; Wang, S. Y. *Org. Lett.* **2021**, 23, 8246.
- [32] Swarnkar, S.; Ansari, M. Y.; Kumar, A. *Org. Lett.* **2021**, 23, 1163.
- [33] Liu, J. K.; Yao, H.; Li, X. N.; Wu, H. Y.; Lin, A. J.; Yao, H. Q.; Xu, J. Y.; Xu, S. T. *Org. Chem. Front.* **2020**, 7, 1314.
- [34] (a) Rubin, M.; Rubina, M.; Gevorgyan, V. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 3117.
(b) Hudlicky, T.; Reed, J. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 4864.
- [35] (a) Majek, M.; Wangelin, A. J. *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49, 2316.
(b) Zhou, C.; Li, P.; Zhu, X. *Org. Lett.* **2015**, 17, 6198.
(c) Majek, M.; Wangelin, A. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 2270.
- [36] Dong, Y.; Ji, P.; Zhang, Y. T.; Wang, C. Q.; Meng, X.; Wang, W. *Org. Lett.* **2020**, 22, 9562.
- [37] Li, J.; Yang, X. E.; Wang, S. L.; Zhang, L. L.; Zhou, X. Z.; Wang, S. Y.; Ji, S. J. *Org. Lett.* **2020**, 22, 4908.
- [38] Huang, C. M.; Li, J.; Ai, J. J.; Liu, X. Y.; Rao, W. D.; Wang, S. Y. *Org. Lett.* **2020**, 22, 9128.
- [39] (a) Wang, W. G.; Zhang, S. X.; Zhao, H. Q.; Wang, S. F. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, 16, 8565.
(b) Li, Y. M.; Xie, W. S.; Jiang, X. F. *Chem.-Eur. J.* **2015**, 21, 16059.
- [40] Bi, W. Z.; Zhang, W. J.; Li, Z. J.; He, Y. H.; Feng, S. X.; Geng, Y.; Chen, X. L.; Qu, L. B. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, 19, 8701.
- [41] Wang, F.; Wang, S. Y. *Org. Chem. Front.* **2021**, 8, 1976.
- [42] (a) Bahrami, K.; Khodaei, M. M.; Yousefi, B. H.; Arabi, M. S. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 6939.
(b) Fang, Y.; Rogge, T.; Ackermann, L.; Wang, S. Y.; Ji, S. J. *Nat. Commun.* **2018**, 9, 2240.
- [43] Patel, N. R.; Kelly, C. B.; Siegenfeld, A. P.; Molander, G. A. *ACS Catal.* **2017**, 7, 1766.
- [44] Carta, P.; Puljic, N.; Robert, C.; Dhimane, A. L.; Ollivier, C.; Fensterbank, L.; Lacote, E.; Malacria, M. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 11865.
- [45] (a) Xie, P. Z.; Wang, J. Y.; Liu, Y. N.; Fan, J.; Wo, X. Y.; Fu, W. S.; Sun, Z. L.; Loh, T. P. *Nat. Commun.* **2018**, 9, 1321.
(b) Li, J.; Yang, X. E.; Wang, S. L.; Zhang, L. L.; Zhou, X. Z.; Wang, S. Y.; Ji, S. Y. *Org. Lett.* **2020**, 22, 4908.
- [46] Li, W. Y.; Zhou, L. *Green Chem.* **2021**, 23, 6652.
- [47] Li, F.; Pei, C.; Koenigs, R. M. *Chem. Sci.* **2021**, 12, 6362.
- [48] Zhou, X. J.; Zhang, N. N.; Li, Y. Z.; Mo, Z. Y.; Ma, X. L.; Chen, Y. Y.; Xu, Y. L. *Green Synth. Catal.* **2021**, 2, 397.
- [49] Li, H. Y.; Shan, C. C.; Tung, C. H.; Xu, Z. H. *Chem. Sci.* **2017**, 8, 2610.
- [50] Zhou, X.; Peng, Z. Y.; Wang, P. G.; Liu, Q. C.; Jia, T. Z. *Org. Lett.* **2021**, 23, 1054.
- [51] Song, T. T.; Li, H. Y.; Wei, F.; Tung, C. H.; Xu, Z. H. *Tetrahedron Lett.* **2019**, 60, 916.
- [52] Zhang, R.; Xu, P.; Wang, S. Y.; Ji, S. J. *J. Org. Chem.* **2019**, 84, 12324.
- [53] Back, G. T.; Collins, S.; Kerr, G. R. *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 3077.
- [54] Cao, L. D.; Jimeno, C.; Renaud, P. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, 362, 3644.
- [55] Mao, K. M.; Bian, M. W.; Dai, L.; Zhang, J. H.; Yu, Q. Y.; Wang, C.; Rong, L. C. *Org. Lett.* **2021**, 23, 218.
- [56] Mampuy, P.; Zhu, Y. P.; Sergeyev, S.; Ruijter, E.; Orru, R. V. A.; Van Doorslaer, S.; Maes, B. U. W. *Org. Lett.* **2016**, 18, 2808.
- [57] Zheng, Y.; He, Y.; Rong, G.; Zhang, X.; Weng, Y.; Dong, K.; Xu, X.; Mao, J. *Org. Lett.* **2015**, 17, 5444.
- [58] Wang, X.; Stanbury, D. M. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 3415.
- [59] Hwang, S. J.; Shyam, K. P.; Jang, H. Y. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2018**, 39, 535.
- [60] Zhang, N.; Yang, D.; Wei, W.; Yuan, L.; Cao, Y.; Wang, H. *RSC Adv.* **2015**, 5, 37013.
- [61] Gao, J.; Lai, J.; Yuan, G. *RSC Adv.* **2015**, 5, 66723.
- [62] Son, S.; Shyam, P. K.; Park, H.; Jeong, I.; Jang, H. Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 2018, 3365.
- [63] Hwang, P. K.; Shyam, P. K.; Jang, H. Y. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2018**, 39, 535.
- [64] Choudhuri, K.; Achar, T. K.; Mal, P. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, 359, 3566.
- [65] Keshari, T.; Yadav, V. K.; Srivastava, V. P.; Yadav, L. D. S. *Green Chem.* **2014**, 16, 3986.
- [66] Murthy, S. N.; Madhav, B.; Reddy, V. P.; Rao, K. R.; Nageswar, Y. V. D. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 5009.
- [67] Shankar, A.; Waheed, M.; Reddy, R. J. *SynOpen* **2021**, 5, 91.
- [68] Taniguchi, N. *Tetrahedron Lett.* **2017**, 73, 2030.
- [69] Fang, Y.; Liu, C.; Wang, F.; Ding, R.; Wang, S. Y.; Ji, S. J. *Org. Chem. Front.* **2019**, 6, 660.
- [70] (a) Schaffner, A. P.; Montermini, F.; Pozzi D.; Darmency, V.; Scanlan E. M.; Renaud, P. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 1163.
(b) Gorokhovik, I.; Rieder, S.; Povic, G.; Renaud, P. *ARKIVOC* **2014**, 3, 274.
(c) Wang, X.; Lei, J.; Guo, S.; Zhang, Y.; Ye, Y.; Tang, S.; Sun, K. *Chem. Commun.* **2022**, 58, 1526.
- [71] Fang, Y.; Liu, C.; Rao, W. D.; Wang, S. Y.; Ji, S. J. *Org. Lett.* **2019**, 21, 7687.
- [72] Wang, F.; Liu, B. X.; Rao, W. D.; Wang, S. Y. *Org. Lett.* **2020**, 22, 6600.

(Zhao, C.)