

可见光促进的烯烃合成研究进展

高盼盼 肖文精 陈加荣*

(华中师范大学化学学院 武汉 430079)

摘要 烯烃及其功能化衍生物是有机合成中最基本的合成砌块之一,同时也普遍存在于许多天然产物和功能材料中。传统的合成方法包括 Wittig 烯炔化、Peterson 烯炔化、Horner-Wadsworth-Emmons 反应等,这些反应已经成为教科书中的经典反应,为烯烃的高效合成提供了诸多选择。这些方法大多基于离子型的反应路径,并且有些方法需要在形成 C—C 双键的位点对起始原料进行预官能化,导致反应效率和选择性较低。可见光光氧化还原催化因其符合绿色化学要求,以及大多涉及自由基中间体的独特反应机理模式,近年来已逐步成为化学家们发展新合成方法学的重要平台。主要介绍近年来在光化学合成烯烃方面的进展,并对该领域的发展方向进行了展望。

关键词 可见光;光氧化还原催化;自由基反应;烯烃合成

Recent Progresses in Visible-Light-Driven Alkene Synthesis

Gao, Pan-Pan Xiao, Wen-Jing Chen, Jia-Rong*

(College of Chemistry, Central China Normal University, Wuhan 430079)

Abstract Alkenes and their functionalized derivatives represent a versatile class of building blocks in organic synthesis. The traditional synthetic methods include Wittig olefination, Peterson olefination, Horner-Wadsworth-Emmons reaction and others, and many of these classic reactions have also become textbook knowledge. Most of these methods are based on ionic pathways and some still require pre-functionalization at the sites where C—C double bonds are formed, resulting some limitations on substrate scope or functional group tolerance. Over the past few years, photoredox catalysis has become a powerful platform for new reaction design owing to its green chemistry characteristics and unique activation modes. The recently developed and representative methods for the synthesis of alkenes under photochemical conditions are summarized. Moreover, the prospects of further developments are also discussed.

Keywords visible light; photoredox catalysis; radical reaction; alkene synthesis

烯烃普遍存在于天然产物和功能材料中,被广泛应用于合成化学和材料化学等领域^[1-3]。由于其结构的重要性,如何高效地构建碳碳双键一直是有机合成中重要的研究领域。在过去几十年中,化学家们发展了许多广谱的反应,如 Wittig 反应、Peterson 烯基化、Tebbe 烯基化、烯烃复分解反应等一系列经典反应来合成烯烃化合物^[4]。最近,过渡金属催化的 C—C 偶联反应或内部炔烃的碳金属化也为烯烃构建和官能化提供了有力的工具^[5-6]。但是,其需要预先制备较为敏感的有机金属活化试剂,例如硼酸、锡烷、锌酸盐和格氏试剂等亲核性试剂来提高反应效率,使得这些反应体系兼容性存在一定局限性。因此,发展新的温和高效的方法学来构建结构多样的烯烃仍然吸引着化学家的兴趣。

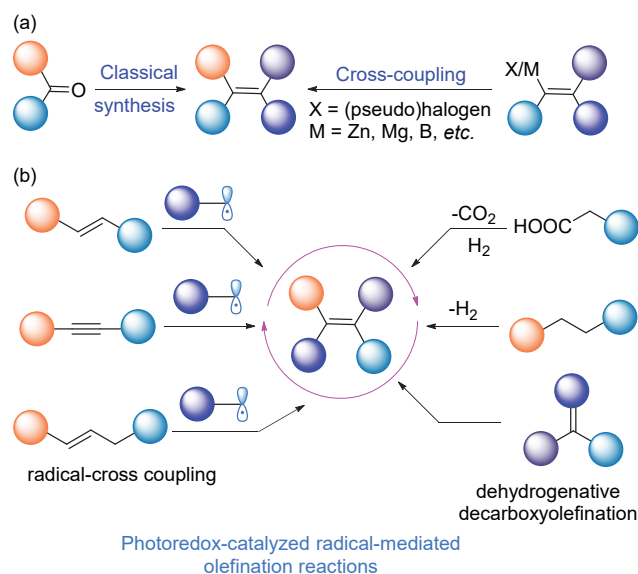
近年来,可见光光氧化还原催化为发展条件温和、符合绿色化学要求的反应提供了重要的平台^[7]。这一催化策略也为发展烯烃合成方法学提供了重要平台。本文将主要介绍近些年来在光化学方面合成官能化烯烃方面取得的研究进展,并对该领域的发展方向和挑战进行了展望。有关可见光促进的烯烃合成反应的研究进展主要分为以下三类。第一类为可见光促进的 C—C 偶联反应构建烯烃化合物;第二类为可见光促进的脱羧脱氢化构建烯烃化合物;第三类为其他反应类型构建烯烃化合物。本文期望进一步加深人们对可见光促进的构建烯烃相关反应机理的认识,为开发新型的合成方法学和催化方法提供帮助。

* Corresponding author. E-mail: chenjiarong@mail.ccnu.edu.cn

Received August 31, 2022; revised October 6, 2022; published online October 24, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21971081, 91856119).

国家自然科学基金(Nos. 21971081, 91856119)资助项目。



图式 1 合成烯烃的策略

Scheme 1 General strategies to access alkenes

(a) Traditional methods to construct alkenes; (b) photoredox catalytic synthesis of alkenes

1 可见光促进的 C—C 偶联反应构建烯烃化合物

近几年来,可见光光氧化还原催化逐渐成为构建 C—C 和 C—X 键的重要方法之一。这些反应大多是基于自由基中间体,因此,选择合适的自由基受体和自由基前体是实现这些反应的关键。结合金属催化,通过氧化加成和还原消除等关键步骤来实现 C—C 键和 C—X 键构建。最近,人们致力于寻找偶联化学结构单元的替代亲电试剂,通过 C—H、C—N、C—C、和 C—S 键的活化来发展偶联反应,从而构建各种官能化的烯烃。接下来我们将根据偶联试剂的不同种类以及自由基前体来介绍该领域的相关代表性研究工作。

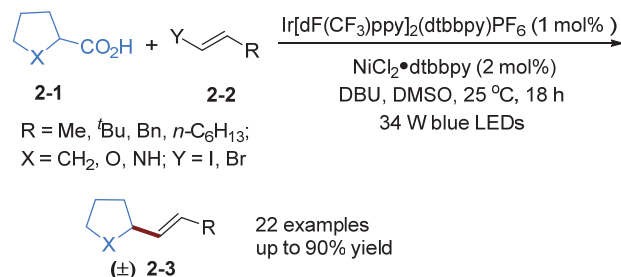
1.1 可见光促进的烯烃衍生物的偶联反应

1.1.1 羧酸作为自由基前体

通过光氧化还原介导的单电子转移(SET)途径可以使脂肪族羧酸或其衍生物发生单电子氧化/脱羧而产生相应的烷基自由基。因此,利用光氧化还原/过渡金属协同催化策略已成为光诱导脱羧转化的重要策略之一^[8-9]。基于这一双催化方法,可以直接从现成的原料羧酸出发,通过脱羧消除得到烯烃。

2014 年,MacMillan 课题组^[10]发展了一种可见光促进的双催化策略,利用脂肪族羧酸与烯基卤化物在光氧化还原催化和过渡金属镍协同催化的作用下进行脱羧偶联反应(Scheme 2)。这个方法适用于烷基羧酸、 α -氨基酸和 α -含氧酸与多种烯基卤化物的偶联,构建新的 C—C 键,以较好的收率得到取代烯烃产物。总之,该反应

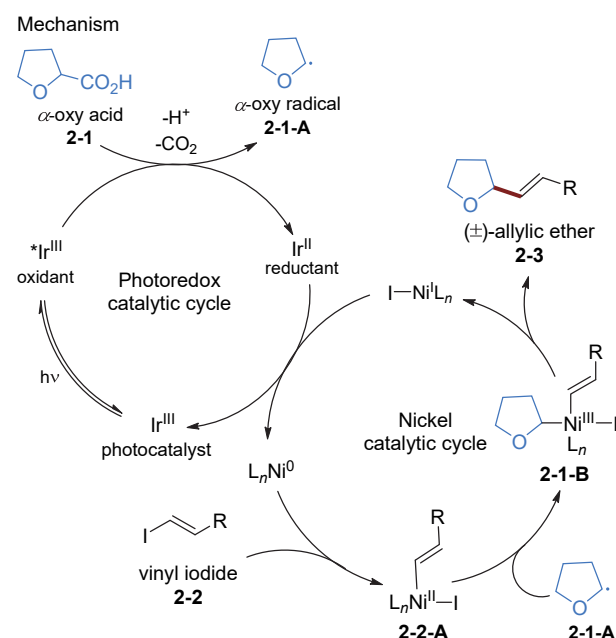
利用简单、丰富和廉价的起始材料来直接获得了复杂的烷基乙烯基、烯丙基氨基和烯丙基醚类产物。



图式 2 烯基卤代物与羧酸的脱羧交叉偶联反应

Scheme 2 Decarboxylative cross-coupling of carboxylic acids with vinyl halides

作者对该反应提出了可能的机理(Scheme 3)。首先,光催化剂[Ir(III)]在光照下被激发,得到激发态的[Ir(III)]*物种,同时羧酸在碱的作用下去质子生成羧酸负离子,并与激发态的光催化剂发生单电子转移被氧化以及脱羧生成 α -氧自由基 2-1-A。与此同时, [L_nNi(0)]物种与烯基碘 2-2 发生氧化加成生成乙烯基-[Ni(II)]中间体 2-2-A,随后捕获 α -氧自由基 2-1-A 生成乙烯基烷基镍络合物 2-1-B。乙烯基烷基镍络合物 2-1-B 经历还原消除得到目标产物 2-3,并释放出[Ni(I)]物种。[Ni(I)]物种与还原态的[Ir(II)]物种发生单电子转移,再生出基态光催化剂和[Ni(0)]催化剂,完成催化循环。

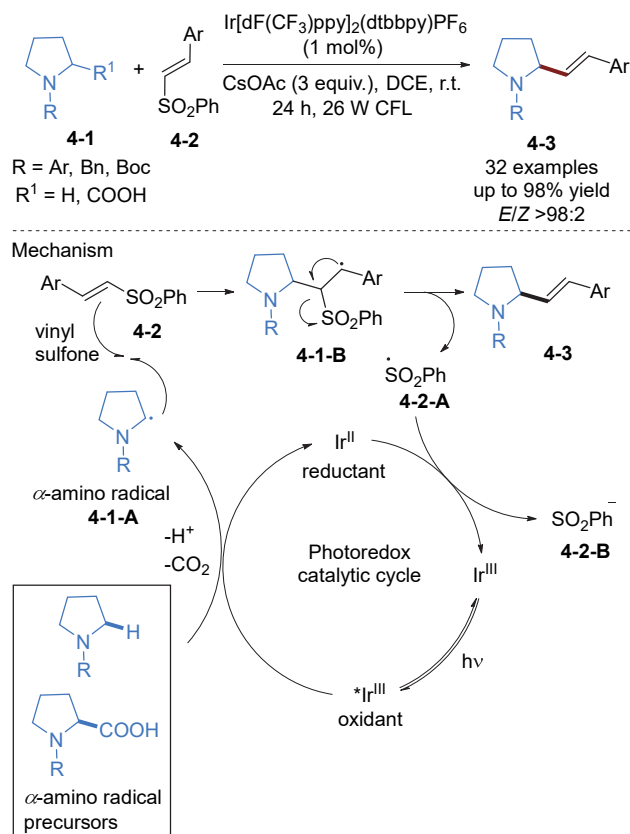


图式 3 烯基卤代物与羧酸脱羧烯烃化反应机理

Scheme 3 Mechanism for decarboxylative olefination of carboxylic acids with vinyl halides

同年,MacMillan 课题组^[11]又报道了乙烯基酮与光氧化还原生成 α -氨基自由基的加成反应,得到了结构多

样的烯丙基胺 **4-3** (Scheme 4). 实现了 *N*-芳基叔胺的直接 C—H 乙烯基化以及 *N*-Boc 保护的 α -氨基酸的脱羧乙烯基化反应, 而且目标产物可以进一步用于实现天然产物的合成. 2016 年, Molander 等^[12]报道了类似的工作,



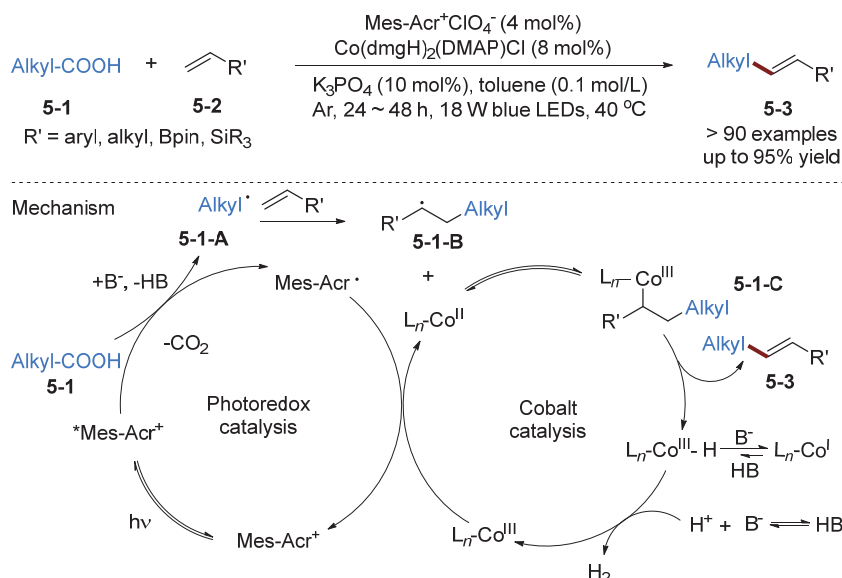
图式 4 乙烯基磺与三级胺的烯基化反应及反应机理

Scheme 4 Plausible mechanism for the radical addition between vinyl sulfones and tertiary amines

与之前工作相比, 该策略使用廉价的有机染料 Eosin Y 作为光敏剂, 实现了 *N*-Boc 保护的 α -氨基甲基三氟硼酸钾与各种取代的烯基磺的偶联反应.

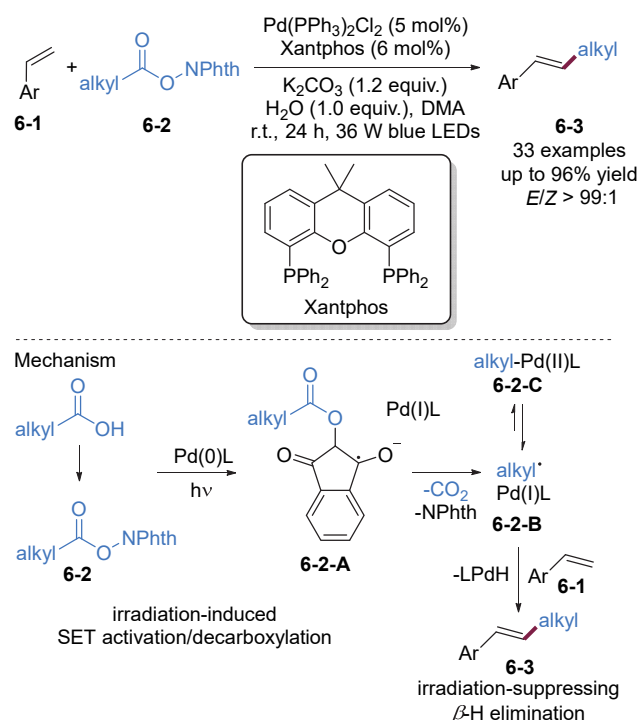
Mizoroki-Heck 反应是利用卤代物与烯烃偶联反应来构建多取代烯烃, 然而由于羧酸相对卤代物更加广泛与廉价, 在这类偶联反应中也是一类很好的偶联试剂. 2018 年, 吴杰课题组^[13]报道了通过有机吡啶鎓光催化剂和钴催化剂的结合, 使用烷基羧酸作为原料, 有效地合成了 90 多种具有广泛应用潜力的 1,2-二取代烯烃, 如乙烯基芳烃、乙烯基硅烷和乙烯基硼酸酯等. 该策略也可以用于脂肪族羧酸、丙烯酸酯和乙烯基芳烃的选择性三组分脱羧 Heck 偶联反应(Scheme 5). 作者提出的反应机理是: 首先羧酸 **5-1** 在碱的作用下去质子化, 然后与激发态的光催化剂发生单电子转移, 随后离解一分子 CO₂ 得到烷基自由基 **5-1-A**. **5-1-A** 与烯烃发生加成得到 **5-1-B**, 然后与 [Co(II)] 催化剂加成得到 [Co(III)]-烷基物种 **5-1-C**, 随后发生 β -H 消除得到产物 **5-3** 和 [Co(III)]-H 络合物. 该络合物与另一质子作用释放出一分子氢气得到 [Co(III)] 络合物, 然后与还原态光催化剂发生单电子转移得到 [Co(II)] 络合物和基态光催化剂, 完成催化循环.

2018 年, Shang 等^[14]在可见光诱导钯催化的条件下实现了苯乙烯类化合物与脂肪族 *N*-(酰氧基)邻苯二甲酰亚胺的脱羧烷基 Heck 反应(Scheme 6). 该反应不仅具有广泛的底物适用范围, 立体选择性也很好. 对于可能的反应机理, 作者认为光诱导 *N*-(酰氧基)邻苯二甲酰亚胺 **6-2** 与 [Pd(0)] 物种发生单电子转移, 产生中间体 **6-2-A** 和烷基自由基-[Pd(I)] 中间体 **6-2-B**, 随后, 中间体 **6-2-B**



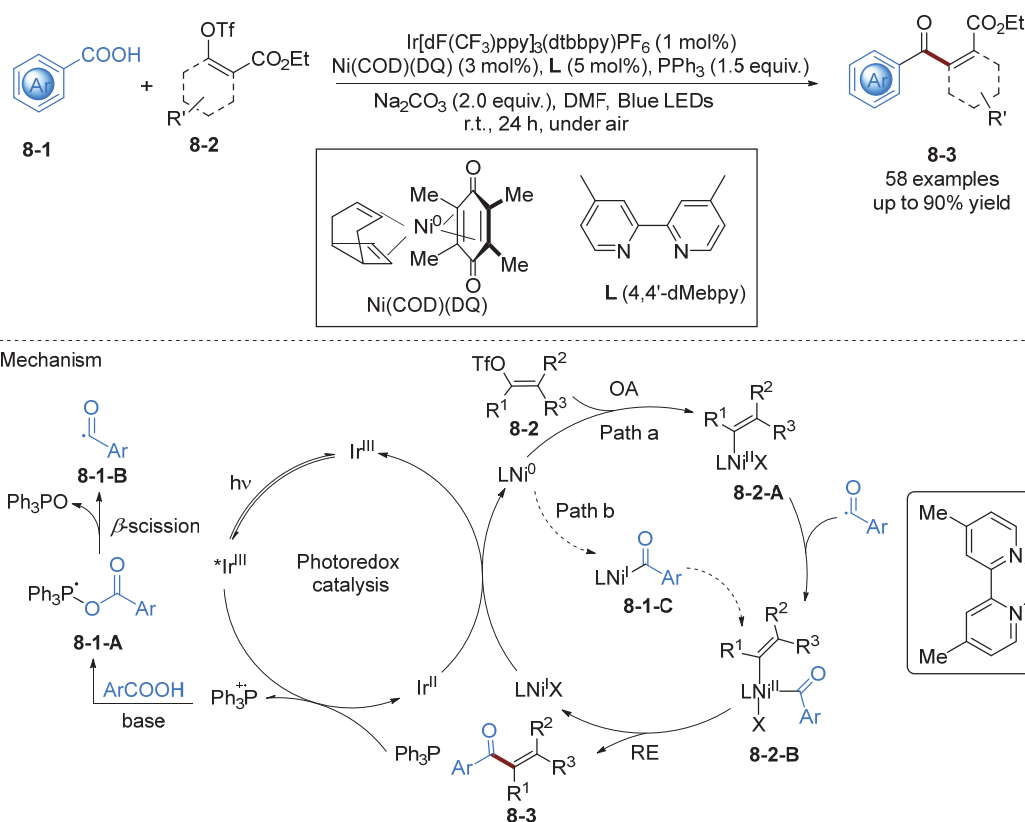
图式 5 光诱导脂肪酸和末端烯烃的脱羧 Heck 型偶联

Scheme 5 Photo-induced decarboxylative Heck-type coupling reaction of aliphatic acids and terminal alkenes



图式 6 *N*-(酰氧基)邻苯二甲酰亚胺与(杂)芳基烯烃的脱羧 Heck 偶联反应

Scheme 6 Decarboxylative Heck reaction of (hetero)aryl-alkenes with aliphatic *N*-(acyloxy)phthalimides

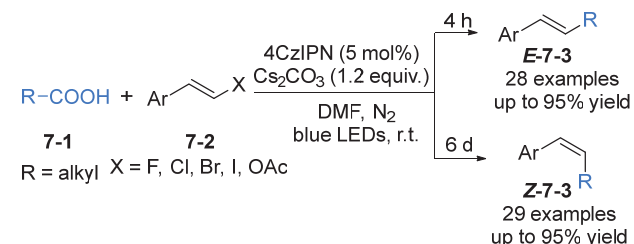


图式 8 光诱导芳基羧酸和烯基三氟甲磺酸酯的烯基化反应

Scheme 8 Photo-induced alkenylation of aryl carboxylic acids and alkenyl triflates

与芳基烯烃加成后发生 β -H 消除, 得到目标产物 **6-3**.

2021 年, 王卫和 Mariano 等^[15]报道了光催化下使用简单的有机染料 4CzIPN 作为光催化剂, 实现了烷基羧酸 **7-1** 和 β -芳基取代的乙烯基卤化物 **7-2** 之间的偶联 (Scheme 7). 该策略具有高效的化学选择性和 *E*-立体选择性. 此外, 反应混合物在长时间照射下, 可以与激发态光敏剂 4CzIPN 通过能量转移途径, 促使最初形成的烯烃形成双电子自由基中间体, 随后发生 σ 单键旋转, 异构化为 *Z*-异构体的化合物.



图式 7 光诱导羧酸与 β -芳基卤代乙烯的交叉偶联反应

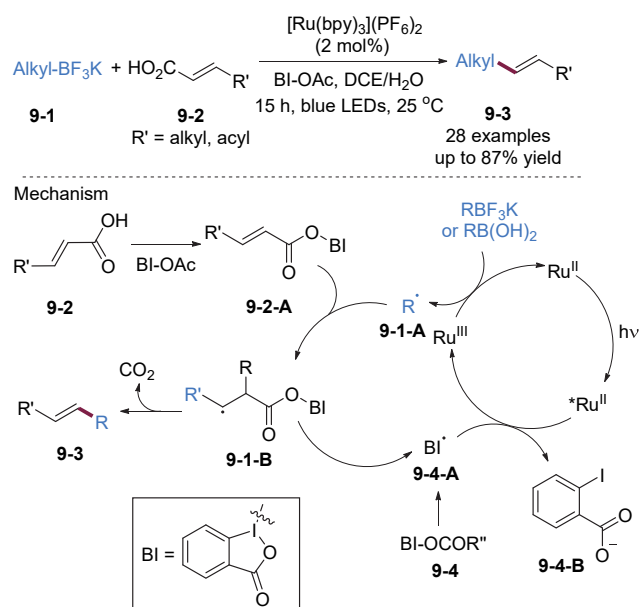
Scheme 7 Photo-induced cross coupling reactions of carboxylic acids with β -aryl-vinyl halides

2022 年, 谢劲和薛小松^[16]合作发展了一类光/镍协同催化的高选择性羧酸脱氧烯基化反应来制备四取代烯烃的新方法 (Scheme 8). 该反应具有广泛的底物适用

范围和良好的官能团兼容性,无论是吸电子基团、给电子基团以及一些敏感基团,如(羟基、胺基)取代的芳香族羧酸和环状、非环状烯基三氟甲磺酸酯均适用于该反应,目标产物也可以进一步进行修饰得到更加复杂的分子,进一步说明了该方法的实用性.另外,作者对反应进行了理论计算,发现零价镍先与烯基酯底物发生氧化加成,再与酰基自由基发生加成,这一过程是有利的.而合成四取代烯烃的关键是底物中的酯基与镍之间有相互作用,形成了立体的五元环状结构,然后发生类似 S_N2' 的氧化加成过程,离去OTf得到中间体**8-2-A**.这一过渡态不仅大大降低了反应能垒,还确保了反应的Z-式选择性.

1.1.2 (类)卤代物作为自由基前体

有机硼酸盐是一类容易获得且稳定的烷基自由基前体^[17],但化学选择性和官能团相容性受到传统自由基反应条件的限制,例如需要加热或使用强氧化剂^[18].2015年,陈以昀课题组^[19]报道了在室温条件下通过可见光诱导的脱硼/脱羧的烯基化反应,以优异的收率构建了一系列多取代烯烃**9-3** (Scheme 9).对于该反应可能的机理,作者认为乙烯基羧酸和BI-OAc先原位生成苯并氧唑乙烯基羧酸络合物**9-2-A**,同时,硼酸盐与氧化态的光催化剂发生单电子转移得到烷基自由基**9-1-A**.该烷基自由基与乙烯基羧酸络合物**9-2-A**发生加成得到中间体**9-1-B**,随后脱羧释放自由基**9-4-A**得到烯烃.



图式 9 光诱导硼酸盐与烯基羧酸的偶联反应

Scheme 9 Photo-induced coupling reaction of borates with alkenyl carboxylic acids

2016年,刘雪原等^[20]报道了 α,β -不饱和羧酸**10-1**在光氧化还原/铜协同催化下合成二氟烷基化烯烃的反应(Scheme 10).这种方法以优异的收率和高立体选择

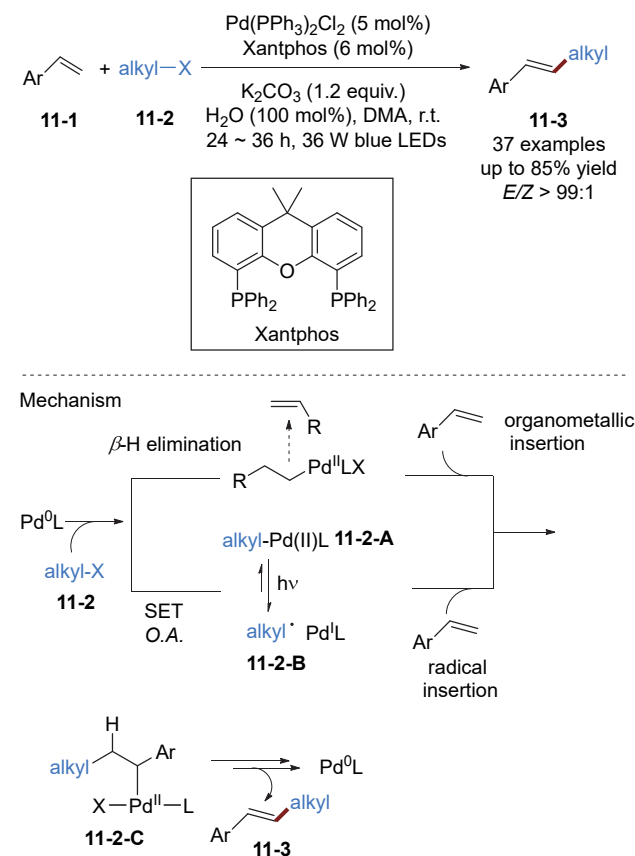
性合成得到了一系列二氟乙酰基烯烃化合物**10-3**.



图式 10 光催化/铜双催化 α,β -不饱和羧酸的脱羧二氟乙酰化反应

Scheme 10 Photoredox/copper catalyzed decarboxylation difluoroacetylation of α,β -unsaturated carboxylic acids

2017年,Shang等^[21]实现了可见光介导的钯催化条件下未活化的三级 $C(sp^3)-X$ 卤代烃的Heck反应(Scheme 11).双膦配体的使用对于这种转化的成功至关重要.这一发现进一步扩大了钯催化自由基交叉偶联反应的底物适用范围.机理实验表明烷基钯(II)中间体**11-2-A**在光照下可以形成烷基自由基-[Pd(I)]物种**11-2-B**,从而抑制卤代烃自身 $\beta-H$ 消除的副反应,然后中间体**11-2-B**与芳基烯烃发生自由基迁移插入,得到中间体**11-2-C**,该中间体发生 $\beta-H$ 消除得到目标化合物

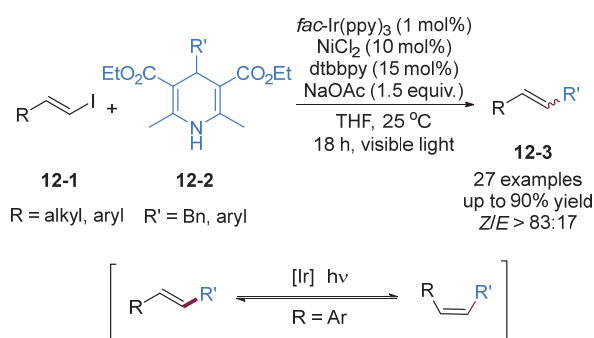


图式 11 光诱导芳基烯烃与卤代烃的偶联反应

Scheme 11 Photo-induced coupling reaction of arylalkenes with halogenated hydrocarbons

11-3 和二价钯物种, 然后[Pd(II)]物种再经历还原消除得到零价钯络合物, 完成催化循环。

2018 年, Nishibayashi 课题组^[22]通过镍和光氧化还原双催化, 实现了烯基卤化物与 4-烷基-1,4-二氢吡啶的交叉偶联反应(Scheme 12). 烷基和芳基取代基的烯基卤化物都可以顺利发生反应. 值得注意的是, 当使用烷基取代的烯基碘时, 烯烃的立体化学构型保持, 但当使用芳基取代的烯基碘化物时, 无论是起始原料芳基烯基碘化物还是交叉偶联产物, 都可以与激发态光敏剂通过能量转移途径得到双电子自由基中间体, 随后 σ 单键发生旋转, 双自由基中间体重新形成 Z-式烯烃产物, 完成整个 E $\rightarrow$ Z 的异构化过程, 进而得到相应的 Z-异构产物, 因此该反应为 Z-烯烃的合成提供了一个新的方法。

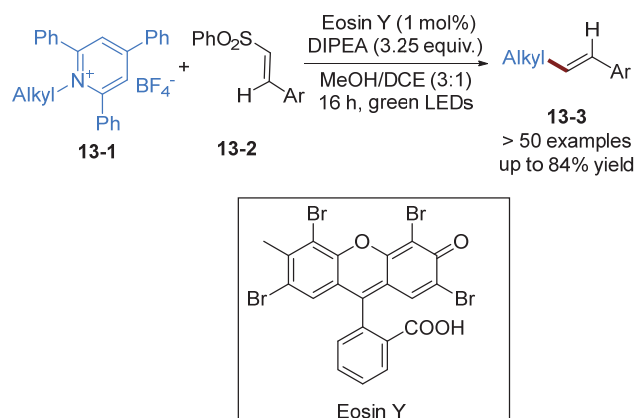


图式 12 光诱导烯基卤化物与 4-烷基-1,4-二氢吡啶的交叉偶联反应

Scheme 12 Photo-induced cross-coupling of alkenyl halides with 4-alkyl-1,4-dihydropyridines

N-官能化吡啶鎓盐是许多天然产物和生物活性化合物中的特定结构单元, 在过去的几十年中, 吡啶鎓盐作为有机转化中重要的组成部分, 被应用于各种有机合成反应中. 直到最近几年 N-官能化吡啶鎓盐才被用于自由基反应, 并引起了化学家们的极大关注^[23]. 例如 2018 年, Gryko 课题组^[24]报道了一种温和有效的可见光介导的烷基吡啶鎓盐 **13-1** 与芳基烯基磺 **13-2** 的反应(Scheme 13). 利用伯胺原位产生烷基吡啶鎓盐 **13-1**, 在光催化下脱氨基生成烷基自由基, 随后被烯基衍生物捕获形成烯基化合物. 这个方法拓展了烷基自由基的形成途径, 极大地丰富了 C—C 键形成方法, 为烯基化合物的后续转化提供更多的选择. 亲电的炔烃也适用于该反应来制备内烯。

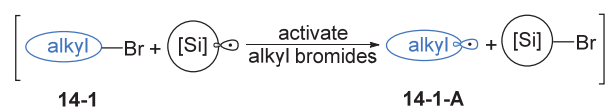
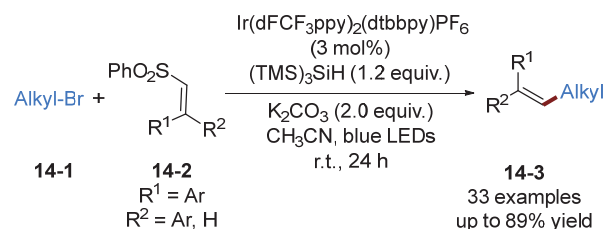
2019 年, 肖文精和 König 等^[25]报道了可见光驱动的未活化烷基溴 **14-1** 的烯基化反应(Scheme 14). 作者使用 $\text{Ir(dFCF}_3\text{ppy)}_2(\text{dtbbpy})\text{PF}_6$ 作为光催化剂和 $(\text{TMS})_3\text{SiH}$ 作为原子转移试剂来活化烷基溴代物, 该方法不需要额外添加配体, 简化了实验操作步骤, 可用于在温和的反应条件下从易于获得的原料构建各种烯基, 具有良



图式 13 光诱导三苯基吡啶鎓盐与烯基磺的偶联反应

Scheme 13 Photo-induced coupling reaction of triphenylpyridinium salts with vinyl sulfones

好的反应效率和优异的化学选择性。

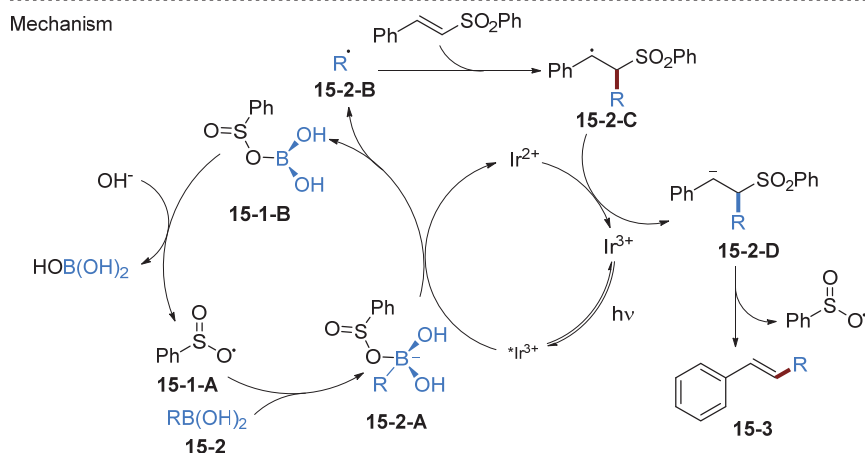
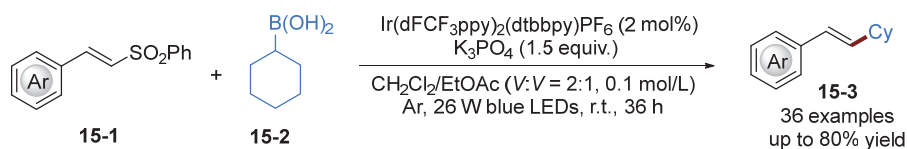


图式 14 光催化烷基溴代物与烯基磺的偶联反应

Scheme 14 Photocatalytic coupling of alkyl bromides and alkenyl sulfones

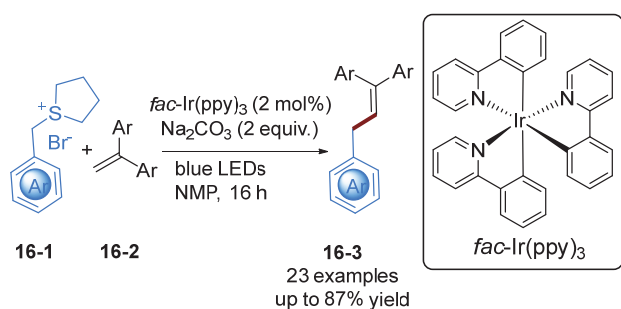
众所周知, 烷基三氟硼酸盐可以作为烷基自由基源, 而烷基硼酸由于具有高氧化电位, 不能有效地淬灭激发态的光催化剂, 因此它们的合成应用受到限制. 然而, 随着化学家们的深入研究, 发现可以通过添加路易斯碱的方式来降低烷基硼酸的氧化电位, 从而使反应顺利发生. 2021 年, 汪清民课题组^[26]报道了一种在室温下可见光介导的烷基硼酸烯基化反应(Scheme 15). 发现该反应无需外加路易斯碱作为活化剂, 作者提出了一种从烯基磺中获得的苯磺酸盐, 可以有效地活化硼酸的反应机制. 该方法底物范围广泛, 环状和非环状伯和仲烷基硼酸均适用于该反应。

2019 年, Rovis 课题组^[27]报道了可见光介导苄基磺盐的自由基烯基化反应(Scheme 16). 该反应具有底物范围较广和官能团兼容性好等特点, 如卤素、酯和氰基, 在这种反应中都具有良好的耐受性. 起始的苄基磺盐底物可以很容易地从苄醇中制备, 实验操作简单。



图式 15 光催化烷基硼酸与芳基烯基磺的偶联反应

Scheme 15 Photocatalytic coupling reaction of alkyl boronic acids with arylalkenyl sulfones



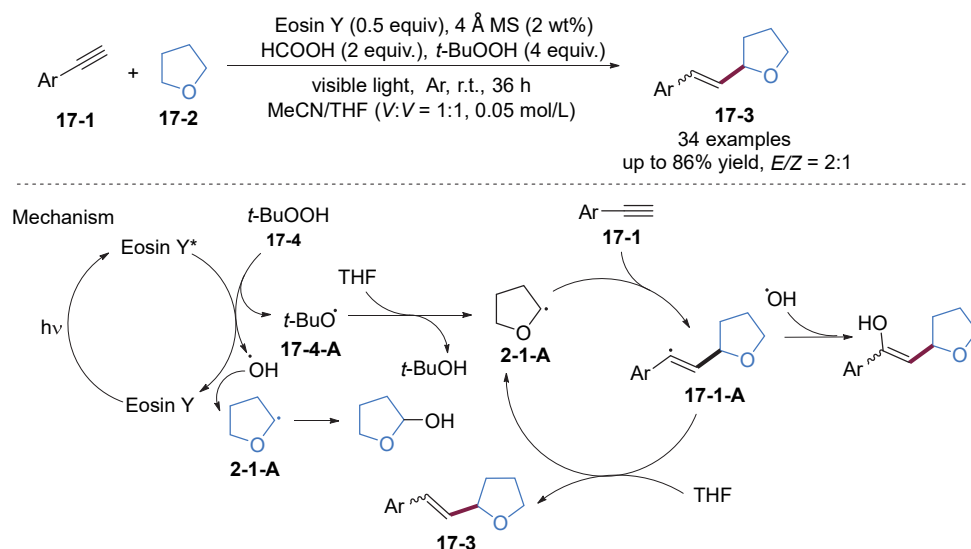
图式 16 光诱导苄基硫盐与芳基烯烃的偶联反应

Scheme 16 Photo-induced coupling reaction of benzyl sulfonium salts with aryl alkenes

1.2 可见光催化炔烃氢官能化反应

通过分子间的炔烃氢官能化反应构建 C—C 键是获得取代烯烃的最基本反应之一。迄今为止,该领域的大部分工作都集中在 C(sp²)—H 键的活化上。其中 C(sp³)—H 键的直接烯基化途径非常有限,并且选择性较差。随着可见光光氧化还原催化的发展,这一催化策略也为 C(sp³)—H 键功能化提供了重要手段。

2015 年,王智刚等^[28]报道了在有机染料曙红 Y 作光催化剂、叔丁基过氧化氢作为氧化剂的协同催化下,实现了四氢呋喃与炔烃的直接 C—H 键官能化的乙烯基化反应(Scheme 17),得到了一系列乙烯基四氢呋喃类

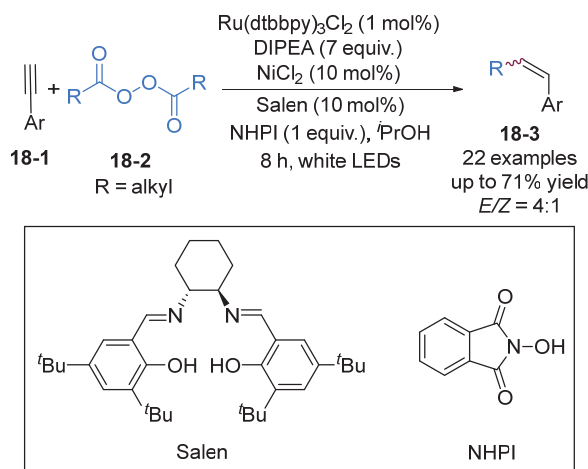


图式 17 光诱导四氢呋喃与炔烃的烯基化反应

Scheme 17 Photo-induced vinylation of tetrahydrofuran with alkynes

化合物. 其中氧化剂的种类对于该反应极为重要, 因为它不仅要作为自由基前体, 同时也是反应中的攫氢试剂.

烷基二酰基过氧化物是工业中常用的自由基引发剂或氧化剂化学品, 它们很容易从羧酸中获得. 对于过氧化物作为烷基化试剂的利用仍在探索之中, 2016 年, 鲍红丽课题组^[29]报道了末端芳基炔烃 **18-1** 与烷基二酰基过氧化物作为亲电试剂的加氢烷基化反应(Scheme 18). 通过光催化和镍催化共催化策略合成了顺式 1,2-二取代烯烃. 氘代标记实验表明苯基上的质子来自于二异丙基乙胺而不是异丙醇溶剂.



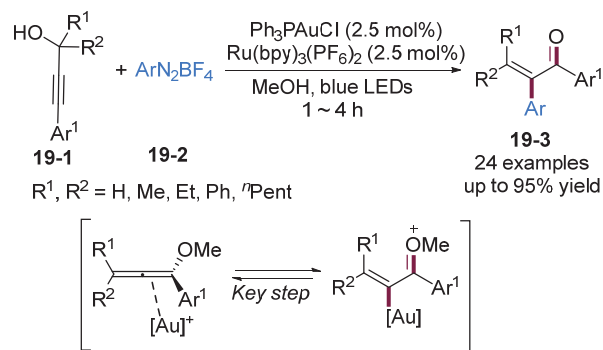
图式 18 光诱导烷基二酰基过氧化物对末端芳基炔烃的加氢烷基化

Scheme 18 Photo-induced hydroalkylation of terminal aryl alkynes with alkyl diacyl peroxides

2016 年, Shin 课题组^[30]报道了光氧化还原和金催化的炔丙醇衍生物 **19-1** 与芳基重氮盐 **19-2** 的交叉偶联反应(Scheme 19), 得到结构多样的 α -芳基烯酮化合物 **19-3**. 该反应使用 $[\text{Ph}_3\text{PAu}]\text{Cl}$ 和 $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ 作为催化剂. 作者提出, 反应过程中的关键步骤首先是芳基重氮盐与 $[\text{Au}]^+$ 催化剂发生氧化加成得到 $[\text{Au}]^{3+}$ 活性物质, 与三键配位后与反应溶剂 MeOH 发生亲核加成, 然后消除 OH 基团得到丙二烯中间体. 同时, Glorius 课题组^[31]报道了类似的工作, 只是需要使用 KH_2PO_4 作为额外添加剂, 就可以达到良好的反应效率. Alcaide 及其同事^[32]也报道了类似的光诱导重排反应. 与之前报道的方法相比, 使用 $(\text{PPh}_3)\text{AuNTf}_2$ 代替 $[\text{Ph}_3\text{PAu}]\text{Cl}$ 作为催化剂时, 反应效率大大提升.

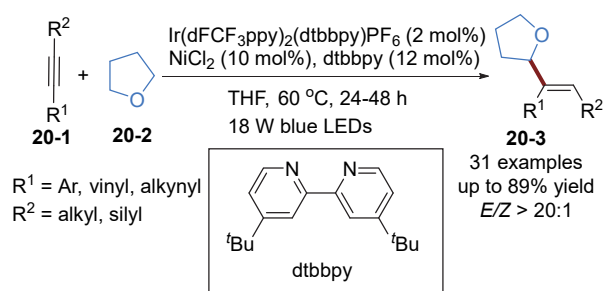
2017 年, 吴杰课题组^[33]报道了光诱导镍催化下内炔烃与醚/酰胺 α -C—H 键的化学区域选择性加氢烷基化反应(Scheme 20). 该反应不需要外加氧化剂, 实现了一系列烯基醚和烯基酰胺化合物的合成.

2017 年, 雷爱文课题组^[34]报道了可见光介导的 α -



图式 19 光诱导与炔丙醇和重氮盐的交叉偶联

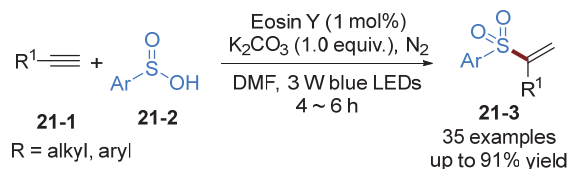
Scheme 19 Photo-induced cross-coupling reaction of propargyl alcohols and diazonium salts



图式 20 光诱导协同镍催化的内炔烃与醚和酰胺 α -杂 $\text{C}(\text{sp}^3)$ -H 键的加氢烷基化反应

Scheme 20 Photo-induced nickel-catalyzed hydroalkylation of internal alkynes with ether and amide α -hetero $\text{C}(\text{sp}^3)$ -H bonds

乙烯基碳自由基与磺酰基自由基的交叉偶联反应. 该反应利用炔烃作为自由基受体, 亚磺酸作为磺酰基自由基前体, 反应可以以高的区域选择性合成 α -取代的乙烯基磺(Scheme 21). 该方法表现出广泛的官能团耐受性, 并且可以扩展到克级规模. 值得注意的是, 当使用芳基硫醇作为自由基前体时, 也可用于构建 α -取代的乙烯基硫化物. 该方法为合成 α -官能化含硫乙烯基化合物提供了一个新方法.

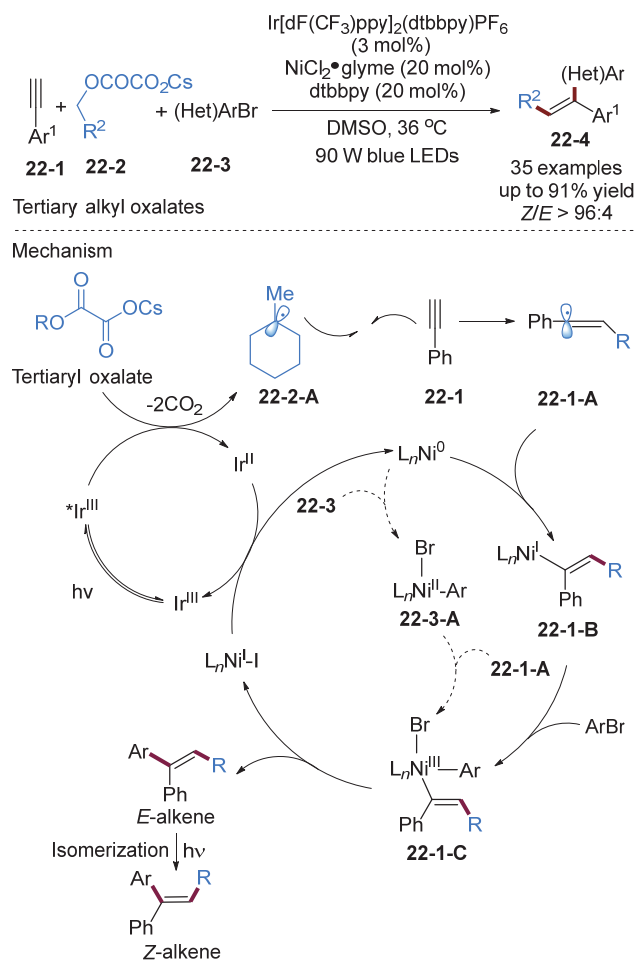


图式 21 光催化的炔烃与芳基亚磺酸的偶联反应

Scheme 21 Photocatalytic coupling reaction of alkynes with aryl sulfonic acids

2018 年, 储玲玲课题组^[35]报道了使用草酸叔烷基酯作为自由基前体在可见光介导下与末端炔烃和芳基溴化物的三组分偶联反应(Scheme 22). 在这个反应过程中, 形成了两种不同类型的 C—C 键, 一个烷基-烯键和一个芳基-烯键. 反应机理是草酸酯衍生物经脱

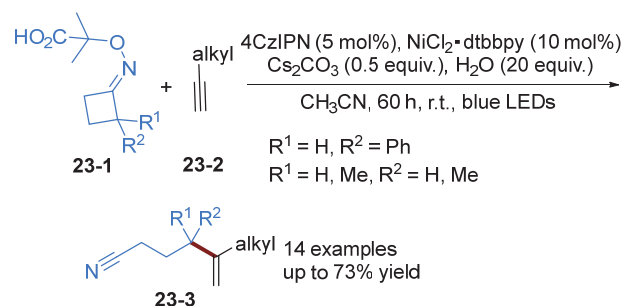
羧后得到叔烷基自由基 **22-2-A**, 与末端炔烃反应生成高活性的烯基自由基 **22-1-A**. 然后与[Ni(0)]络合物发生氧化加成后, 得到中间体 **22-1-B**, 再与芳基溴代物发生氧化加成得到中间体 **22-1-C**. 然后还原消除得到烯炔产物 **22-4**. 其中反式烯炔 **E-22-4** 在光照下优先被激发, 通过光诱导能量转移途径, 得到双电子自由基中间体, 随后 σ 单键发生旋转, 双自由基中间体重新形成 *Z*-式烯炔产物, 完成整个 *E*→*Z* 的异构化过程, 得到顺式立体选择性的顺式烯炔 **Z-22-4**.



图式 22 光氧化还原催化和镍催化协同催化的末端炔烃的烷基芳基化

Scheme 22 Alkylarylation of terminal alkynes by dual photoredox and nickel catalysis

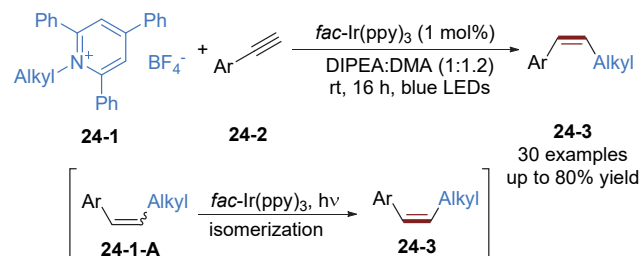
2019 年, Leonori 等^[36]通过镍/光氧化还原双催化实现了亚氨基自由基远程自由基开环芳基化、乙烯基化、烷基化反应(Scheme 23). 作者使用肟 **23-1** 和 1-庚炔 **23-2** 作为模板底物对乙烯基化过程进行优化. 确定了当使用 4CzIPN 作为光催化剂, NiCl₂·dtbbpy 作为辅助催化剂, CH₃CN 作为溶剂和 Cs₂CO₃ 作为碱, 可以以 73% 的产率获得 **23-3**. 值得注意的是, 该方法也可以实现端炔分子内的烯炔化环化反应.



图式 23 光氧化还原催化肟和末端炔烃开环乙烯基化反应

Scheme 23 Photoredox catalyzed ring-opening-vinylation of oxime and terminal alkynes

2020 年, 罗荏竹以及他的同事^[37]发展了吡啶鎓盐 **24-1** 对炔烃 **24-2** 进行区域选择性的顺式氢烷基化反应, 以高产率和高区域选择性地合成了一系列 1,2-二取代烯炔类化合物 **24-3** (Scheme 24). 该反应以廉价易得的伯胺和末端芳基炔烃为起始材料合成顺式选择性的烯炔产物, 反应表现出广泛的底物范围和官能团耐受性. 反应的关键步骤是得到 **24-1-A** 中间体后, 在光照下, *E*-/*Z*-构型中容易被敏化的 *E*-构型, 与激发态光敏剂通过能量转移作用, 得到双电子自由基中间体, 随后 σ 单键发生旋转, 双自由基中间重新形成 *Z*-式烯炔产物, 完成整个 *E*→*Z* 的异构化过程.



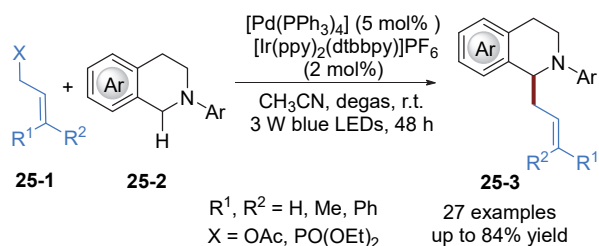
图式 24 光诱导烷基吡啶盐与末端芳炔的脱氨基偶联

Scheme 24 Photoinduced deaminative coupling of alkylpyridinium salts with terminal arylalkynes

1.3 可见光催化烯丙基衍生物的偶联反应

2014 年, 肖文精和 Alper 等^[38]报道了通过光氧化还原和钯双催化策略, 实现了叔胺和仲胺 **25-2** 的 α -烯丙基化反应(Scheme 25). 该策略利用了光氧化还原催化剂的双功能特性: 将胺氧化为 α -氨基自由基并将烯丙基钯中间体还原为烯丙基自由基. 与之前的交叉偶联的烯丙基自由基反应相比, 减少了化学计量的还原剂的使用, 而且可以放大到克级规模, 进一步说明了该反应的实用性.

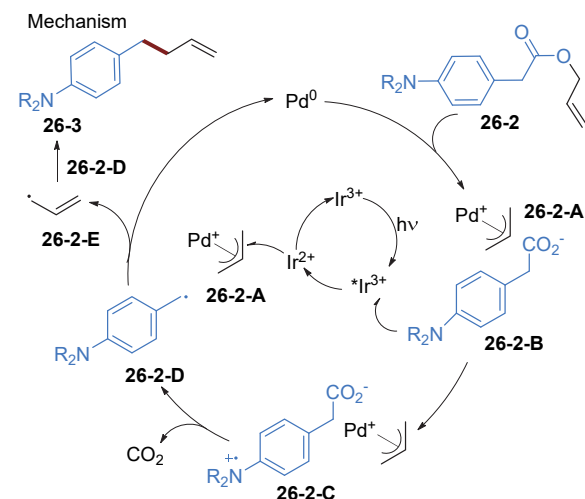
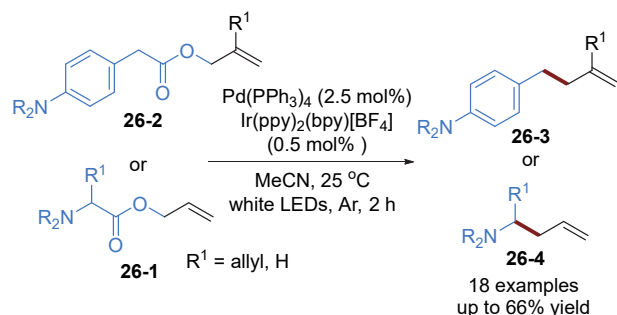
2014 年, Tunge 课题组^[39]报道了一类氧化还原中性的分子内脱羧烯丙基化反应(Scheme 26). 作者利用光氧化还原和钯催化相结合实现了 α -氨基烯丙基醚和苯



图式 25 光诱导 *N*-芳基四氢异喹啉和烯丙基衍生物的交叉偶联反应

Scheme 25 Photo-induced cross-coupling with *N*-aryltetrahydroisoquinolines and allyl derivatives

乙酸烯丙基酯的脱羧烯丙基化反应。提出的反应机理是烯丙基酯与[Pd(0)]氧化加成形成 π -烯丙基钯中间体 **26-2-A** 和羧酸盐抗衡离子 **26-2-B**，羧酸盐被激发态铱催化剂氧化脱羧得到苄基自由基 **26-2-D**。同时，[Ir(II)]物质可以将 π -烯丙基钯物质还原得到烯丙基自由基，并再生活性[Pd(0)]和[Ir(III)]催化剂，完成光催化循环和钯催化循环。随后苄基自由基与 π -烯丙基自由基加成得到目标产物。值得注意的是，光催化剂同时进行羧酸盐的氧化和 π -烯丙基钯物质配合物的还原。这种电子穿梭机制避免了光催化中化学计量牺牲氧化剂或还原剂的使用。



图式 26 α -氨基和苯乙酸烯丙酯的双催化脱羧烯丙基化
Scheme 26 Decarboxylative allylation of α -amino and phenylacetic allyl esters via dual catalysis

2015 年, Tunge 及其同事^[40]扩展了这种双光氧化还

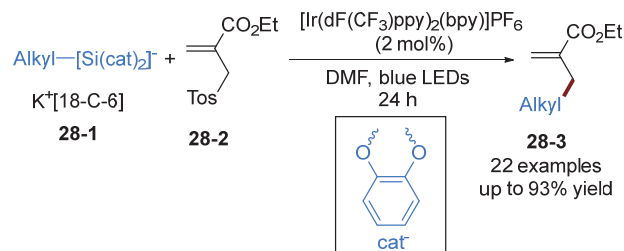
原和钯催化策略的底物范围, 实现了 α -氨基烯丙基酯 **27-1** 的光氧化还原中性脱羧烯丙基化反应(Scheme 27).



图式 27 α -氨基酸的双催化脱羧烯丙基化

Scheme 27 Decarboxylative allylations of α -amino acids by dual photoredox/palladium catalysis

2015 年, Ollivier 及其同事^[41]报道了可见光催化下双邻苯二酚硅酸盐 **28-1** 作为自由基前体与烯丙基酯 **28-2** 的交叉偶联反应(Scheme 28). 该反应操作简单, 不需要加入额外添加剂. 另外, 在制备硅酸盐的过程中发现 18-crown-6 (18-C-6) 醚可以稳定高价硅酸盐衍生物. 因此各种硅酸盐, 如伯、仲和芳基硅酸盐均可以大量制备, 并且在室温下储存也不会发生分解.

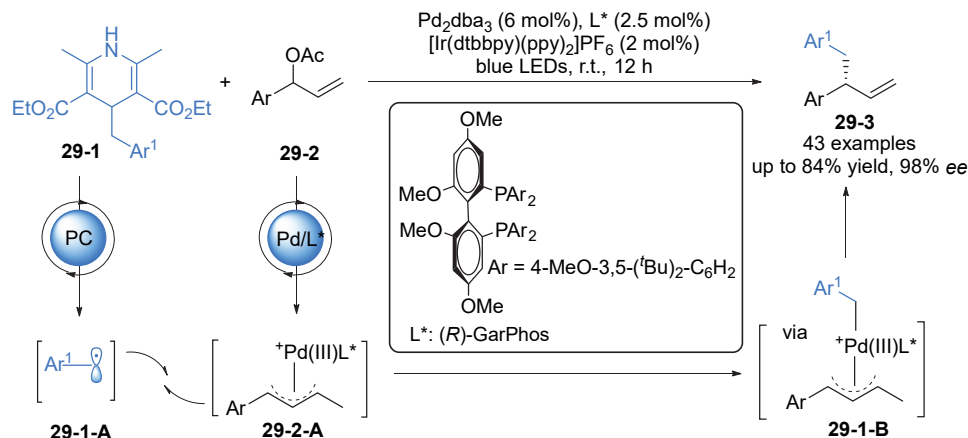


图式 28 光诱导高价双邻苯二酚硅化合物作为烷基自由基前体参与的偶联反应

Scheme 28 Photo-induced coupling reactions of high-valent biquinol-silicon compounds as alkyl radical precursors

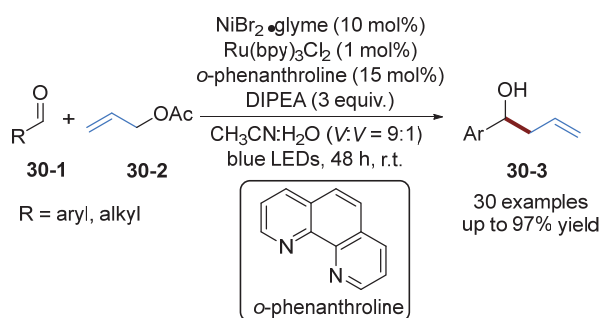
2018 年, 俞寿云课题组^[42]报道了通过光氧化还原和钯催化结合, 实现了高度区域和对映选择性的烯丙基烷基化反应(Scheme 29). 在这种双重催化过程中, 4-烷基-1,4-二氢吡啶 **29-1** 作为烷基自由基前体, 扩展了传统钯催化的不对称烯丙基烷基化反应的范围. 作者利用热条件下已知的对映选择性烯丙基化来探索光诱导方法, 经过机理探究实验证明手性配体是在还原消除步骤中诱导产物的对映选择性.

2019 年, Cozzi 等^[43]报道了脂肪族、芳香族醛 **30-1** 在光氧化还原催化下与烯丙基醋酸酯 **30-2** 的反应来合成高烯丙醇化合物 **30-3** (Scheme 30). 在该反应中, 二异丙基乙基胺(DIPEA)作为还原牺牲剂来单电子还原激发态的[Ru]*催化剂, 并认为反应的关键中间体是形成 η^3 -烯丙基镍络合物. 通过该反应可以得到结构多样的烯丙基化产物.



图式 29 光催化 4-烷基-1,4-二氢吡啶和烯丙酯的烯丙基烷基化

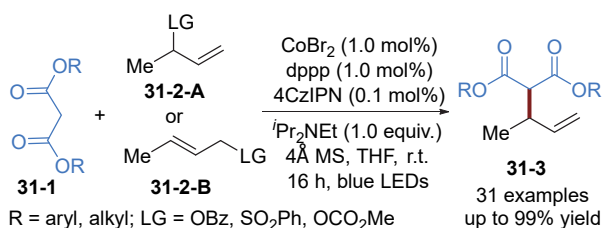
Scheme 29 Photocatalytic allyl alkylation of 4-alkyl-1,4-dihydropyridines and allyl esters



图式 30 光氧化还原和镍双催化醛的烯丙基烷基化反应

Scheme 30 Allylation of aldehydes by dual photoredox and nickel catalysis

2019 年, Matsunaga 课题组^[44]报道了有机光氧化还原催化和钴催化的区域选择性共催化烯丙基烷基化. 这种不含贵金属的催化体系表现出前所未有的高反应性和区域选择性, 一系列烯丙基亲电试剂和软亲核试剂反应均得到支链化产物(Scheme 31).

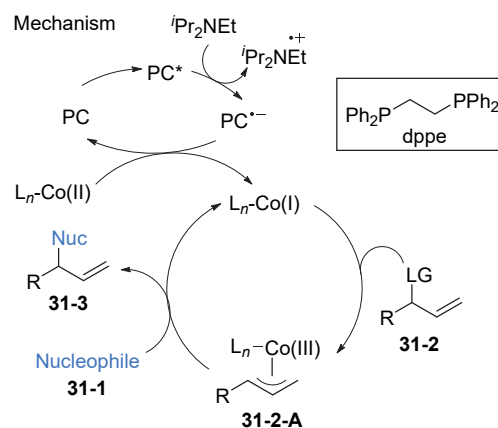


图式 31 有机光氧化还原促进的钴催化烯丙基烷基化

Scheme 31 Cobalt-catalyzed allylic alkylation enabled by organophotoredox catalysis

推测的反应机理如 Scheme 32 所示, 在可见光照射下, 激发态光催化剂[PC*]被二异丙基乙基胺单电子还原得到还原态光催化剂, 然后与[Co(II)]络合物发生单电子转移回到基态, 并生成低价钴络合物. 该络合物与烯丙基亲电试剂作用形成 π -烯丙基钴中间体 31-2-A. 随后亲核试剂对 π -烯丙基钴中间体进攻得到烯丙基化产

物, 并再生低价钴催化剂完成催化循环.



图式 32 钴和光氧化还原催化烯丙基烷基化的反应机理

Scheme 32 Proposed mechanism for the allylic alkylation with cobalt and photoredox catalysis.

吡啶鎓盐的反应(通过伯胺与吡啶盐的缩合一步合成)在合成化学中受到了广泛关注. 然而, 在构建 C—C 键的形成领域, 将氨基转化为烯丙基取代基的方法仍然有限. 2018 年, 刘峰课题组^[45]报道了光氧化还原催化烯丙基酮的脱磺酰基烯丙基化反应. 2019 年, Aggarwal 等^[46]报道了类似的反应, 在无催化剂条件下利用吡啶鎓盐和汉斯酯或三乙基胺之间形成的电子供体-受体复合物的脱磺酰基烯丙基化反应. 2020 年, Studer 等^[47]报道了通过 C—C 键断裂实现高烯丙醇的脱氨基烯丙基化. 这些烯丙基化反应都有一个共同的反应机制: 吡啶鎓盐通过单电子还原生成烷基自由基, 并直接加成到烯烃中, 得到稳定的自由基中间体, 随后发生消除得到目标产物, 但该类型反应均需要在烯丙基化试剂的 β -位有一个易离去的取代基, 导致底物范围受到一定的限制. 2022 年, Matsunaga 等^[48]报道了通过钴/有机光氧化还原的双重催化模式对吡啶鎓盐进行脱氨基烯丙基化. 这种

亲电交叉偶联反应能够使结构多样的烯丙基酯进行区域选择性烯丙基化, 机理研究表明, π -烯丙基钴配合物是实现 C—C 键形成的关键中间体(Scheme 33).

2 可见光促进的脱羧脱氢构建烯炔化合物

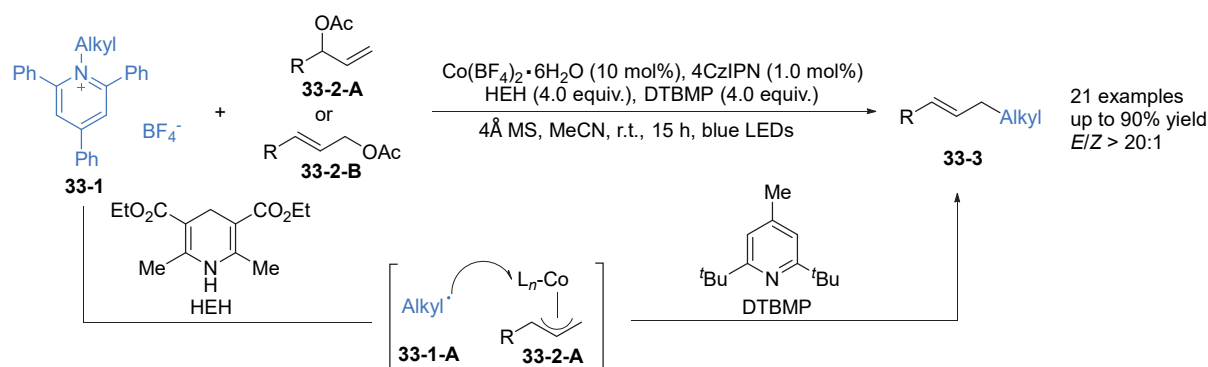
2.1 羧酸的直接脱羧反应

脂肪族羧酸是有机化学中一类容易获得、价格低廉的重要功能分子, 在合成方面用途广泛. 因此, 将脂肪族羧酸转换为其他官能化合物受到研究者的广泛关注. 近些年, 可见光催化已成为有机合成中的一个强大平台, 通过单电子转移或能量转移激活有机分子^[49], 能够有效构建具有挑战性的 C—C 键.

2018 年, Ritter 课题组^[50]报道了可见光协同钴催化策略实现烷基羧酸 **34-1** 脱羧脱氢反应, 高效地构建了一系列烯炔类化合物 **34-2** (Scheme 34).

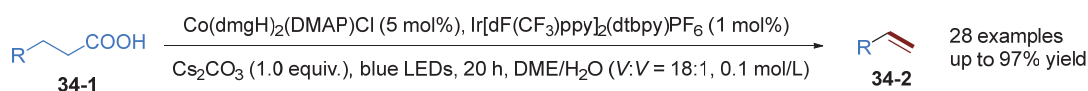
对于该反应可能的机理(Scheme 35), 作者认为首先是[Co(III)]络合物被激发态的[Ir(III)]^{*}催化剂单电子还原, 得到[Co(II)]物种. 与此同时, 氧化态的[Ir(IV)]催化剂与羧酸负离子 **34-1-A** 发生单电子氧化得到相应的羧基自由基 **34-1-B**, 随后羧基自由基 **34-1-B** 迅速释放出一分子二氧化碳, 生成烷基自由基 **34-1-C**, 然后被[Co(II)]物种捕获生成中间体 **34-1-D**, 该中间体发生 β -H 消除, 生成目标化合物 **34-2** 和[Co(III)]-H 物种, 该物种与另一分子羧酸的质子作用释放一分子氢气, 得到[Co(III)]络合物, 从而完成催化循环.

2018 年, Tunge 课题组^[51]报道了直接从廉价易得的氨基酸 **36-1** 出发合成烯酰胺和烯氨基甲酸酯的策略(Scheme 36). 这种温和而有效的反应利用有机光氧化还原催化剂和钴催化剂的双催化来实现脱羧消除, 不需要使用化学计量添加剂, 这种将脱羧与析氢化学相结合



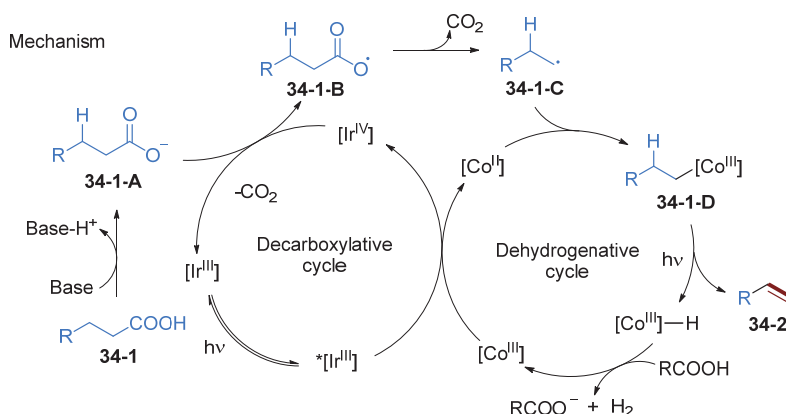
图式 33 钴和有机光氧化还原协同催化的脂肪胺区域选择性脱氨基烯丙基化

Scheme 33 Regioselective deaminative allylation of aliphatic amines via dual cobalt and organophotoredox catalysis



图式 34 光催化羧酸脱氢烯化反应

Scheme 34 Photocatalytic dehydrogenative decarboxyolefination of carboxylic acids



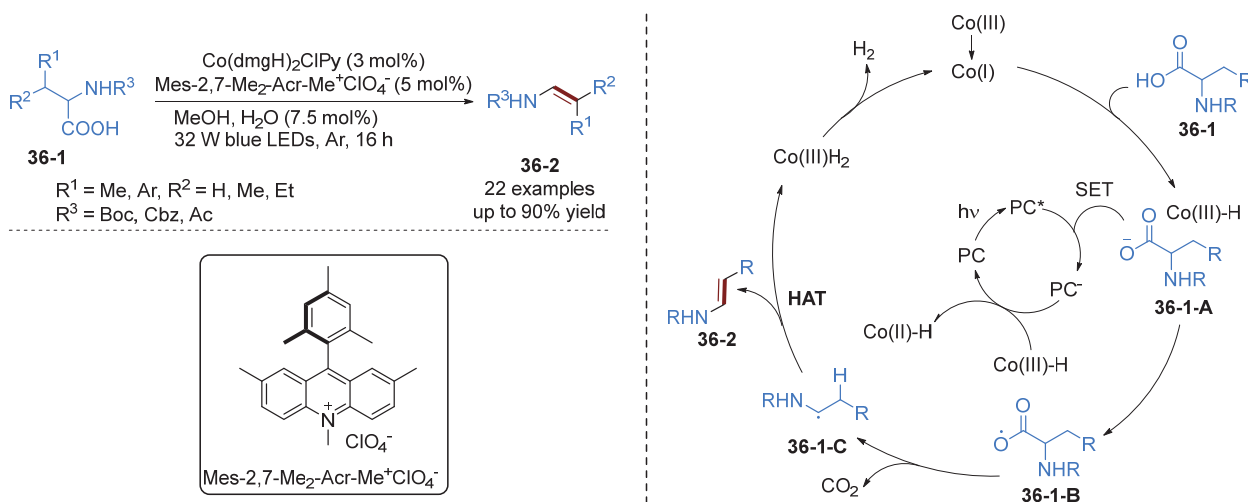
图式 35 光催化羧酸的脱氢脱羧烯化反应机理

Scheme 35 Proposed mechanism for photocatalytic dehydrogenative decarboxyolefination of carboxylic acids

的新方法为脱羧消除提供了新的途径. 2020 年, Tunge 课题组^[52]进一步探索了这种脱羧消除过程, 以了解催化剂对反应机制的影响, 进一步发展了羧酸到官能化烯烃的转化, 并在文章中提出详细的机理验证实验, 为反应机制提供了新的见解.

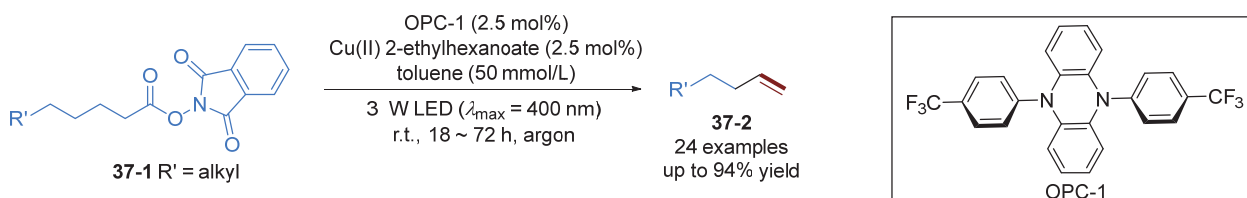
2018 年, Glorius 课题组^[53]报道了使用光活性有机分子和[Cu(II)]配合物作为催化剂, 在光介导温和的条件下, 从廉价的羧酸酯 **37-1** 出发, 快速获得多种烯烃的反应(Scheme 37). 通过使用廉价易得以及天然丰富的脂肪酸为原料, 进一步证明了该方法的合成潜力. 如脂肪酸(棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、 γ -氨基丁酸和胆

汁酸)等, 都可以被有效地转化为相应的末端烯烃化合物. 这个反应可能的反应机理如下(Scheme 38). 首先, 基态光催化剂[OPC-1]在光照下激发到激发态, 随后激发态的催化剂[OPC-1]^{*}与活化的脂肪酸发生单电子转移, 经历 N—O 键断裂, 离去一分子邻苯二甲酰亚胺和二氧化碳得到烷基自由基 **37-1-A**. 然后, 该自由基中间体被[Cu(II)]-羧酸盐催化剂迅速捕获生成烷基[Cu(III)]络合物 **37-3-A**, 该络合物通过还原消除过程得到相应的烯烃化合物 **37-2** 和[Cu(I)]-羧酸盐中间体, 然后氧化态的光催化剂[OPC-1]⁺和[Cu(I)]-羧酸盐物种之间发生单电子转移完成催化循环.



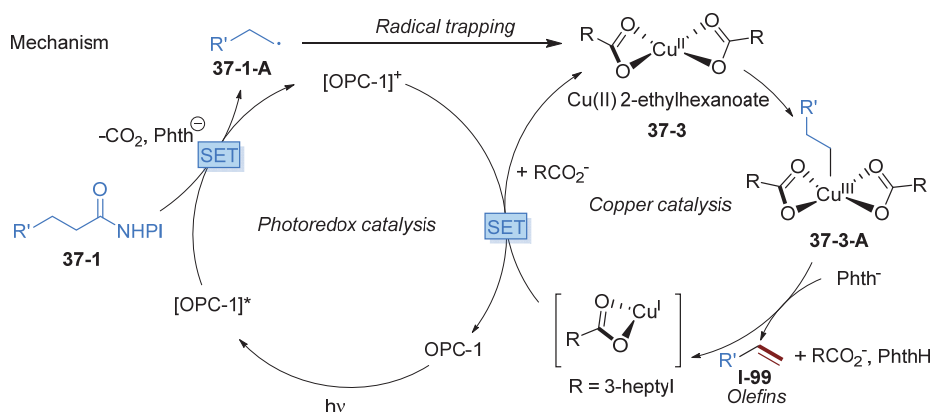
图式 36 光氧化还原/钴双催化的 *N*-酰基氨基酸的脱羧消除

Scheme 36 Dual photoredox/cobalt dual catalyzed decarboxylative elimination of *N*-acyl amino acids



图式 37 有机光氧化还原/铜催化实现活化脂肪酸的脱羧烯化

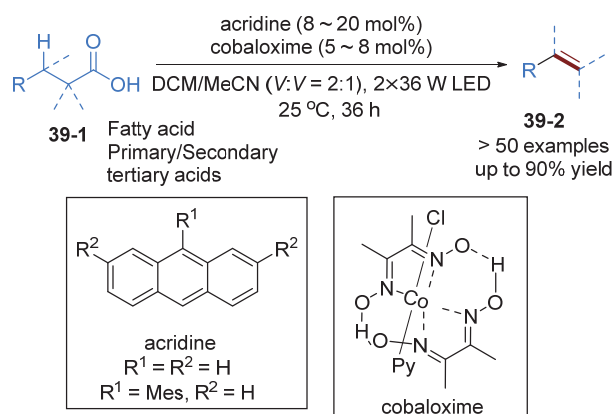
Scheme 37 Decarboxylative olefination of activated aliphatic acids enabled by dual organophotoredox/copper catalysis



图式 38 活化脂肪酸脱羧烯化的反应机理

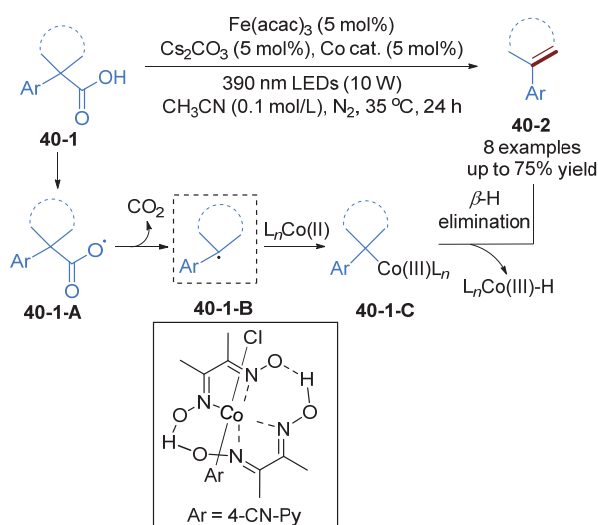
Scheme 38 Proposed mechanism for decarboxylative olefination of activated aliphatic acids

通过温和的化学选择性催化方法,将可再生物质和生物衍生化学品直接转化为有价值的合成中间体,在有机合成和材料科学应用方面具有非常重要的意义. 2019年, Larionov 课题组^[54]报道了通过光诱导吡啶催化脂肪酸 **39-1** 的 O—H 氢原子转移和钴卟催化的 C—H 氢原子转移的双催化脱氢脱羧反应(Scheme 39). 该策略可以扩展到化学脂肪酶-吡啶-钴卟三催化体系,将植物油(甘油三酯类化合物)直接转化为长链末端烯烃,合成各种生物衍生聚合物的前体.



图式 39 光催化协同酶催化的羧酸的脱羧/脱氢合成烯烃
Scheme 39 Dehydrodecarboxylation olefination of carboxylic acids by dual photoredox/enzyme catalysis

2022 年, 夏吾炯等^[55]报道了光诱导条件下环状羧酸 **40-1** 与 [Fe(III)] 物种经历配体-金属电荷转移过程, 以良好至中等产率得到烯烃类消除产物(Scheme 40). 关键步骤是产生羧酸氧自由基之后, 迅速释放出一分子二氧化碳, 生成烷基自由基, 烷基自由基与钴络合物加成得到中间体 **40-1-C** 后, 发生 β -H 消除得到烯烃产物.

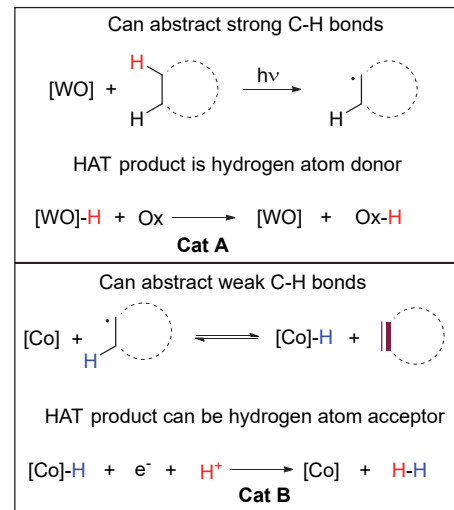
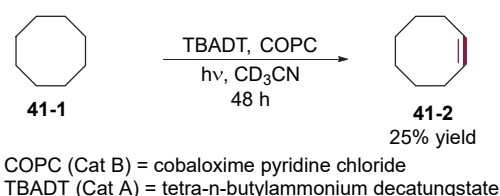


图式 40 光协同铁催化的环状叔羧酸的脱羧烯基化反应
Scheme 40 Decarboxyalkenylation of cyclic tertiary carboxylic acids by dual photoredox/iron catalysis

2.2 烷烃的脱氢脱卤化反应

从原料多样性的角度来看,丰富的脂肪族化合物的直接脱氢被认为是最有吸引力的合成烯烃反应之一. 在过去的十年中,带有弱酸性 α -羰基 C—H 键的脂肪族化合物的氧化脱氢取得了很大进展. 相比之下,涉及中性 C—H 键的脂肪族脱氢仍然是具有挑战性的. 目前主要有两种策略:过渡金属介导的 C—H 键活化和原位产生的自由基作为分子内氢受体的非催化方法^[56]. 然而,这些方法需要从特定起始原料出发,并且需要使用化学计量氧化剂. 因此,发展形式多样、条件温和、简单高效的合成方法仍然具有十分重要的研究意义和应用价值.

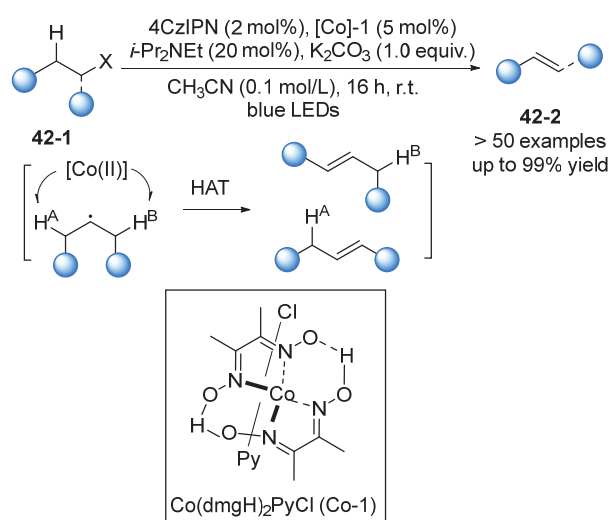
2015 年, Sorensen 课题组^[57]使用四正丁基十钨酸铵 (TBADT) 和氯化钴卟 (COPC) 作为催化剂,在近紫外辐射的条件下催化脱氢未活化的烷烃和醇来合成烯烃和羰基化合物(Scheme 41). 在该反应中,作者使用 TBADT 作为光氧化还原催化剂以及在近紫外辐射的条件下,这使得该方法仅适用于非官能化烷烃的脱氢.



图式 41 可见光催化环烷烃的脱氢烯基化反应
Scheme 41 Visible light-catalyzed dehydroolefination of naphthenes

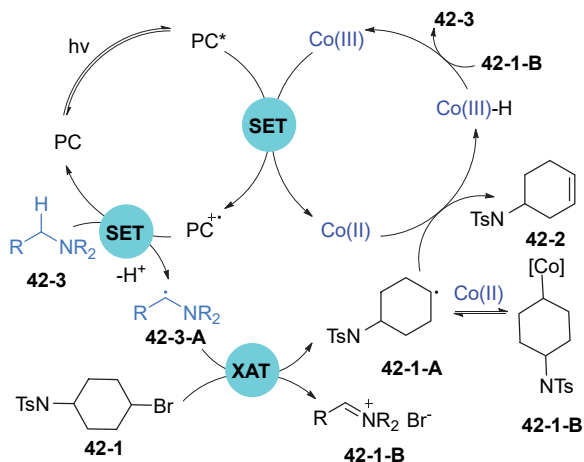
2019 年, Leonori 课题组^[58]在温和条件下由 α -氨基烷基自由基和钴催化介导的卤素原子转移(XAT),实现了对伯、仲和叔烷基碘化物和溴化物的 E2 消除,获得逆热力学烯基化合物. 其中去饱和步骤通过 [Co(II)] 介导的氢原子转移进行,与热反应条件下的 E2 消除相比,这种方法能够通过微调钴催化剂的电性和空间结构,使

得不对称底物以高的化学选择性获得相应的反热力学烯烃化合物(Scheme 42). 在提出的反应机理中(Scheme 43), 首先[Co(III)]催化剂被可见光激发的光催化剂[PC*]单电子还原产生[Co(II)]中间体和氧化态光催化剂. 氧化态光催化剂可以单电子氧化烷基胺 **42-3** 得到关键中间体的 α -氨基烷基自由基 **42-3-A** 和基态光催化剂, 随后中间体 **42-3-A** 和卤代烷之间发生极性匹配的卤原子转移(XAT)过程生成烷基自由基 **42-1-A** 和溴化亚胺 **42-3-B**, 随后, 碳自由基被[Co(II)]络合物捕获得到烷基[Co(III)]物种 **42-1-B**. 该物种发生 β -H 消除得到烯烃产物和[Co(III)]-H 物种, 随后[Co(III)]-H 物种与溴化亚胺作用释放氢气完成钴催化循环. 或者[Co(II)]物种与烷基自由基 **42-1-A** 直接经过 HAT 过程, 得到目标



图式 42 可见光诱导 α -氨基烷基自由基和钴催化介导的卤原子转移合成烯烃化合物

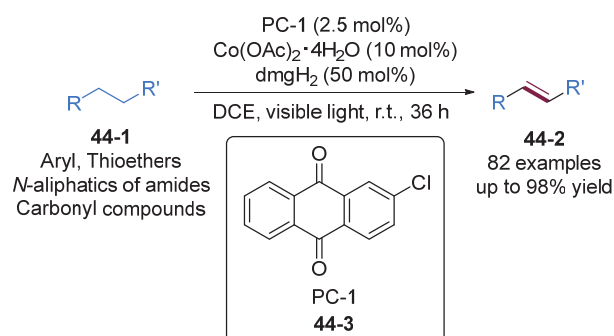
Scheme 42 Visible light-induced α -aminoalkyl radicals and cobalt-catalyzed halogen transfer to synthesize alkenes



图式 43 通过 XAT 和光氧化还原-钴双催化的 E2 消除机理
Scheme 43 Proposed mechanism for E2 elimination via XAT and dual photoredox-cobalt catalysis

产物.

2021 年, 黄正和徐晨等^[59]报道了一种可见光驱动的双催化剂体系, 该催化体系由廉价的有机光氧化还原催化剂和金属钴催化剂组成, 可用于室温条件下实现脂肪族化合物催化脱氢反应(Scheme 44). 这类反应具有操作简单和反应条件温和等优点, 可以将容易获得的化学原料直接脱氢生成多种官能化的烯烃. 此外, 该催化体系也被成功应用于后期脱氢和 14 种生物相关分子和药物成分的合成, 展现出了卓越的位点选择性和官能团耐受性.



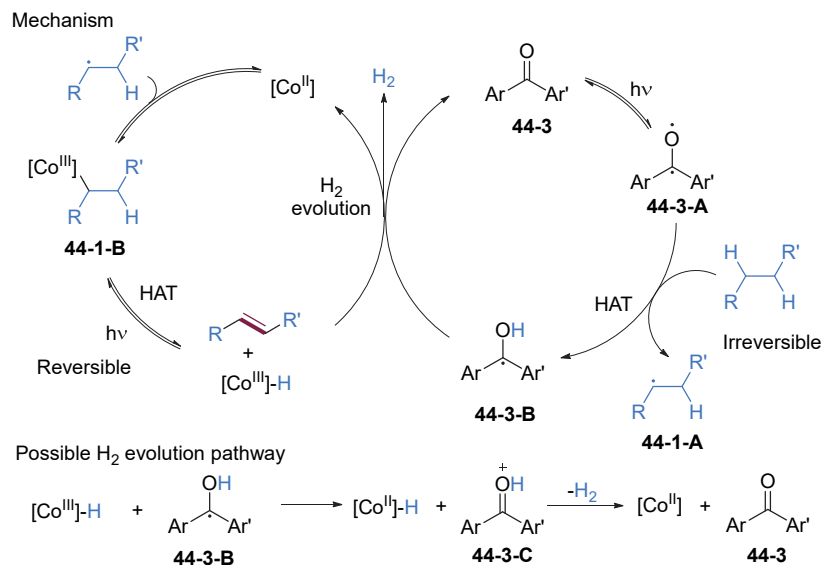
图式 44 有机光氧化还原/钴双催化的脂肪族化合物的位点选择性脱氢

Scheme 44 Site-selective dehydrogenation of aliphatics enabled by organophotoredox/cobalt dual catalysis

机理研究表明该反应经历双重氢原子转移过程(Scheme 45). 首先, 光催化剂 PC-1 在光激发条件下得到双自由基中间体 **44-3-A**, 然后与脂肪族化合物 **44-1** 发生 HAT 过程得到烷基自由基 **44-1-A**, 随后烷基自由基 **44-1-A** 被[Co(II)]催化剂捕获生成[Co(III)]-烷基中间体 **44-1-B**, 该中间体 **44-1-B** 经过 HAT 过程得到烯烃 **44-2** 和[Co(III)]-H 物种, [Co(III)]-H 物种与中间体 **44-3-B** 作用释放出 H_2 , 再生出[Co(II)]催化剂和光催化剂, 完成催化循环.

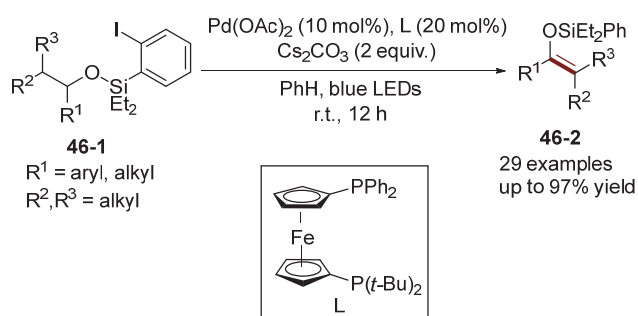
2016 年, Gevorgyan 课题组^[60]报道了在可见光诱导下芳基碘化物和[Pd(0)]催化剂作用直接产生芳基自由基[Pd(I)]物种, 然后经历 1,5-HAT 氢原子转移过程生成氧 α -位烷基自由基. 作者认为该自由基可以直接消除得到产物, 也可以与[Pd(I)]加成得到[Pd(II)]络合物, 然后经历 β -H 消除得到产物 **46-2**, 或者被氧化为烷基碳正离子, 再经历消除得到产物. 这种方法可以很容易地将甲硅烷基醚去饱和并转化为具有合成价值的甲硅烷基烯醇. 此外, 这种氧化反应在室温下进行, 无需外源光敏剂或氧化剂(Scheme 46).

2017 年, Gevorgyan 课题组^[61]报道了一种高效的可见光诱导的 Pd 催化脂肪醇经历 1, n -HAT(氢原子转移)过程合成烯丙醇、高烯丙醇和双烯丙醇的反应(Scheme



图式 45 有机光氧化还原/钴双催化的脂肪族烷烃脱氢反应机理

Scheme 45 Proposed mechanism for dehydrogenation of aliphatics enabled by organophotoredox/cobalt dual catalysis



图式 46 光诱导钯催化下的脂肪醇 C—H 官能化

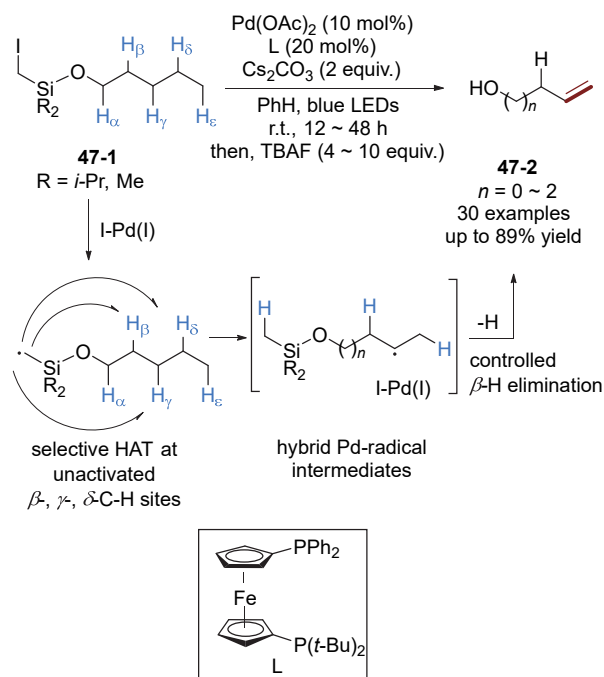
Scheme 46 Photoinduced Pd-catalyzed silyl ethers into silyl enol ethers

47). 该类反应可以以高区域选择性和产率得到产物 47-2, 其中硅基作为导向基团诱导未活化的 C(sp³)—H 位点发生远程 HAT 过程, 实现了 β-/γ-、γ-/δ-和 δ-/ε-醇去饱和合成烯烃化合物。值得注意的是, 该方法不需要外加光敏剂或氧化剂。

2018 年, Gevorgyan 课题组^[62]又利用类似的策略实现了将廉价而丰富的脂肪胺直接转化为有价值的烯胺、烯丙基胺和高烯丙基胺(Scheme 48)。反应的关键过程是[Pd]/自由基中间体在温和的光诱导条件下能够有效生成, 并且在 C(sp³)—H 位点发生 1,*n*-HAT (*n*=5~7)过程, 以高的选择性实现去饱和化。

2021 年, 俞寿云课题组^[63]报道了 *N*-自由基介导的酰胺衍生物在光诱导和过渡金属钯协同催化的条件下, 实现了远程去饱和化来合成不饱和酰胺的反应(Scheme 49)。作者认为反应过程中烷基自由基和[Pd(I)]络合物的产生对于实现烷烃的选择性去饱和至关重要。该反应具有良好的位点选择性, 并且以中等至优异的产率得到各

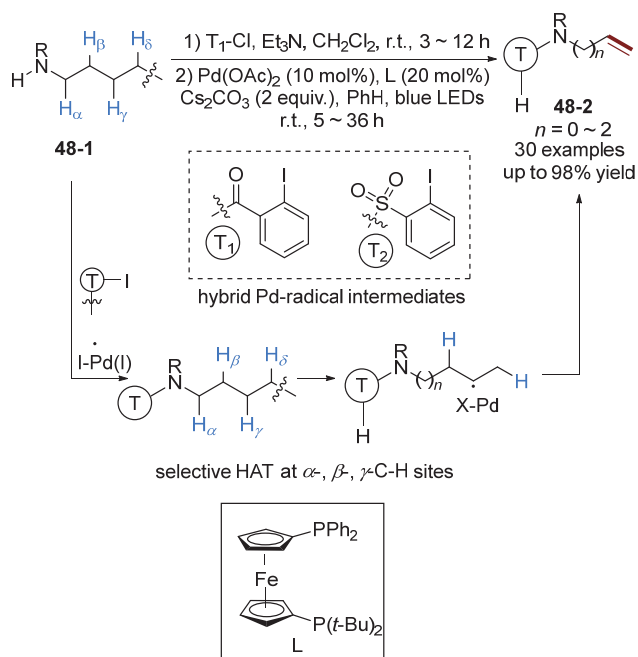
种不饱和酰胺化合物。



图式 47 光诱导钯催化下的脂肪醇 C—H 官能化

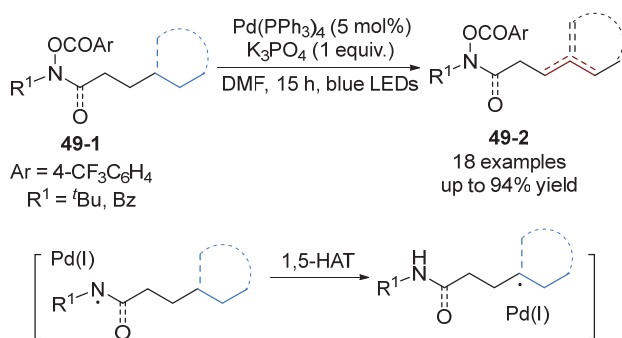
Scheme 47 Photoinduced Pd-catalyzed C—H functionalization of aliphatic alcohols

2022 年, 许鹏飞课题组^[64]报道了一种可见光诱导的化学选择性脱氢, 在极其温和的反应条件下通过使用廉价且易于获得的钴配合物来合成一系列烯烃衍生物(Scheme 50)。重要的是, 该策略使用高反应性芳基自由基中间体来介导分子内 1,*n*-氢原子转移过程。此外, 高效选择性脱氢避免了自由基环化和双键异构化产生的竞争性副产物, 该催化体系不需要任何外部光敏剂和



图式 48 光诱导钯催化下的脂肪胺去饱和化合成烯烃

Scheme 48 Photoinduced Pd-catalyzed for desaturation of aliphatic amines for alkene synthesis

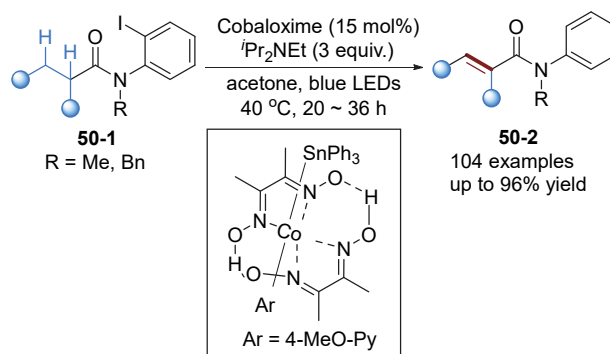


图式 49 光诱导酰胺衍生物的脱氢烯化反应

Scheme 49 Photoinduced dehydroalkenylation of amide derivatives

氧化剂, 以中等至优异的产率合成了一系列有价值的饱和化合物, 如 α,β -不饱和酰胺、烯酰胺和烯丙基和高烯丙基磺酰胺. 并且, 该反应具有良好的化学和区域选择性. 此外, 该方法在合成具有药物活性化合物和化合物的后期功能化方面也具有巨大的潜力. 同年, El-Sepelegy 课题组^[65]也报道了类似的工作, 实现了脂肪族酰胺和酰亚胺的选择性去饱和, 合成了一系列有价值的环状和非环状烯酰胺和烯酰亚胺化合物, 并且进行了详细的机理验证实验. 此外, 使用连续流动光反应器的放大实验证明了该方法的潜力.

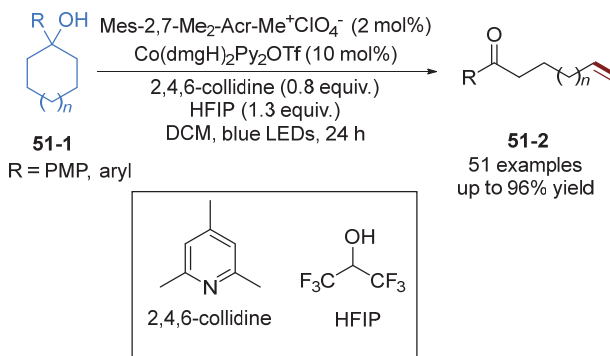
2022 年, 吴雪松等^[66]报道了光氧化还原/钴双催化合成远端不饱和酮的反应(Scheme 51). 在有机光催化剂和钴催化剂的协同作用下, 实现了环烷醇的连续开环



图式 50 光诱导钴催化下的化学选择性脱氢

Scheme 50 Photoinduced cobalt-catalyzed chemoselective dehydrogenation

C—C 键断裂和脱氢过程, 以优异的收率得到各种 γ -, δ -, ε -, 甚至更长链的末端不饱和酮化合物. 产生的末端不饱和酮也可以进一步转化为其他有价值的药物分子.



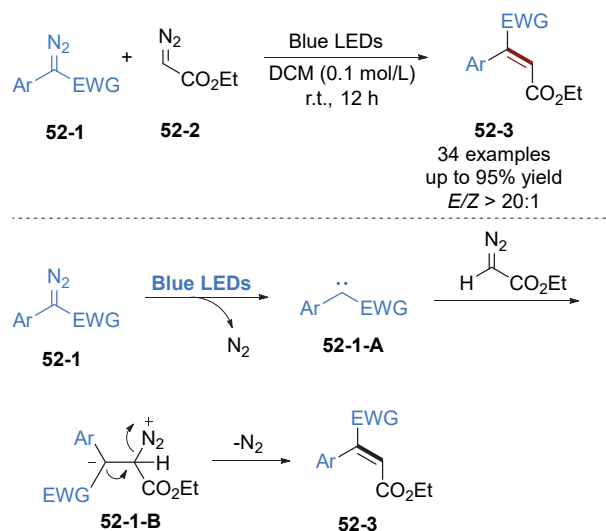
图式 51 光氧化还原/钴酞双催化实现无受体脱氢反应构建烯烃

Scheme 51 Photoredox/cobaloxime dual catalyzed and acceptorless dehydrogenation for the construction of alkenes

3 其他反应类型合成烯烃

相较羧酸脱酸产生烯烃的方法, 作为卡宾前体的重氮化合物的交叉偶联反应也是构建烯烃的一类常用方法. 自从 Grundmann 在 1938 年发现卡宾二聚的反应以来^[67], 许多研究小组报道并改进了这类特殊的反应, 已经成为合成官能化烯烃的替代方法之一. 随着近几年可见光化学合成的重新兴起, 可见光照射下重氮酮的 Wolff 重排得到了发展. 2018 年, 周磊课题组^[68]描述了在室温下无需任何催化剂和添加剂的条件下, 蓝光促进的芳基重氮乙酸酯 **52-1** 与重氮羰基化合物 **52-2** 的交叉偶联, 合成了一系列反式三取代烯烃 **52-3** (Scheme 52).

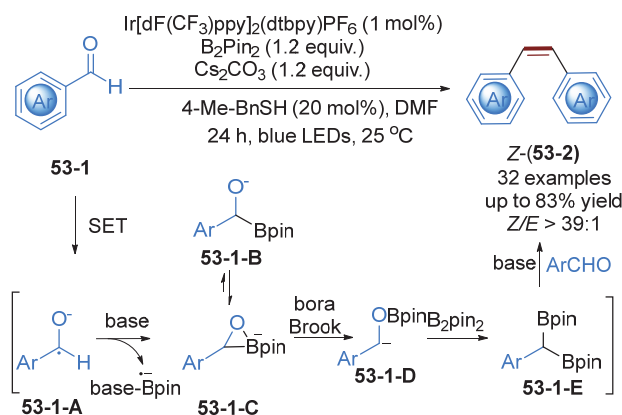
2019 年, König 课题组^[69]报道了可见光促进的有机硼试剂催化还原芳族醛 **53-1** 脱氧烯基化反应(Scheme 53). 该策略为烯烃的合成提供了新的途径. 在该反应中, B₂pin₂ 作为攫氧试剂和还原剂, 可以以中等至较好



图式 52 可见光催化芳基重氮乙酸酯和重氮羰基化合物的交叉偶联

Scheme 52 Visible-light-promoted cross-coupling of aryldiazocetates and diazocarbonyls

的收率得到目标化合物 **53-2**。为了探究反应途径, 作者进行了详细的机理实验, 包括自由基捕获、氘标记实验、荧光淬灭和密度泛函理论(DFT)理论计算。作者认为反应过程中生成的 α -氧硼基碳负离子、 α -硼基碳负离子和 1,1-苄基二硼酸酯是反应中的关键中间体。

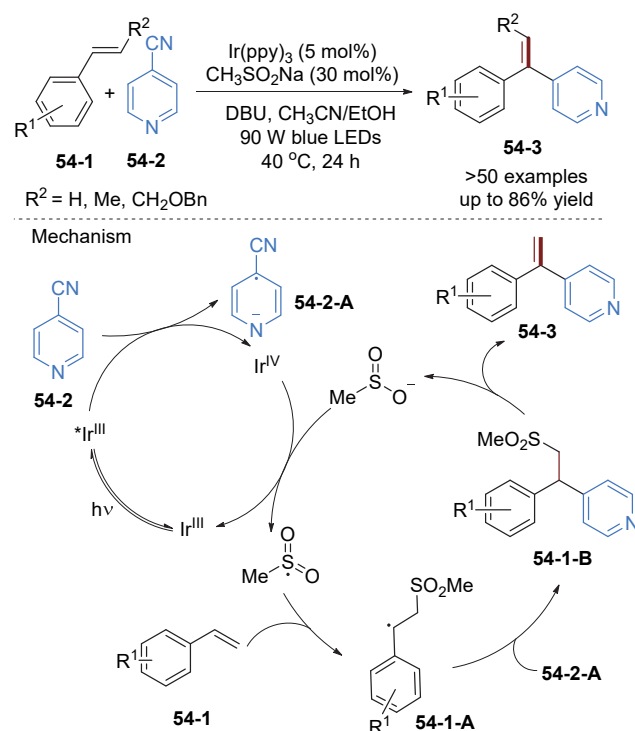


图式 53 光氧化还原催化芳族醛的脱氧还原烯烃化

Scheme 53 Deoxygenative reductive olefination of aromatic aldehydes via photoredox catalysis

吡啶被认为是药物和生物活性天然产物中最重要的杂环之一^[70]。其中烯基吡啶可用于多官能化吡啶的合成。因此, 从容易获得的起始材料出发来高效地合成烯基吡啶引起了许多化学家的关注^[71]。2019 年, 储玲玲课题组^[72]报道了通过亚磺酸盐辅助的光氧化还原催化烯烃的支链选择性吡啶化反应(Scheme 54)。该反应使用容易获得的亚磺酸钠作为可重复使用的自由基前体以及无痕消除基团, 在温和条件下合成了支链选择性的

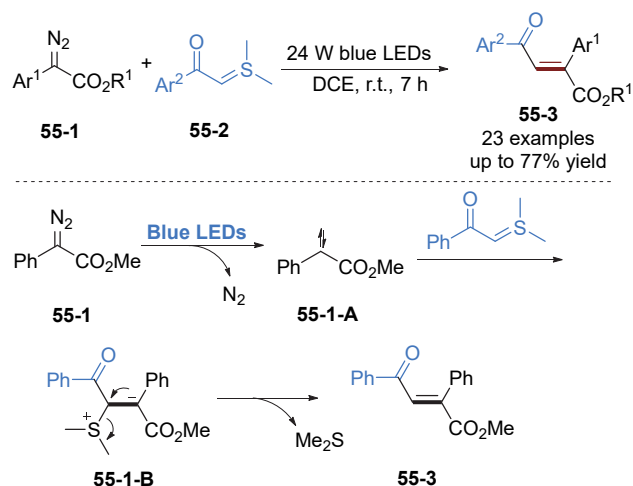
烯基吡啶化合物。此外, 该催化方法还可以成功应用于曲普利啉药物的合成。提出的反应机理首先是氨基吡啶与激发态的光催化剂发生单电子转移得到吡啶自由基阴离子 **54-2-A** 和氧化态的 [Ir(IV)] 催化剂, 然后与甲磺酸盐发生单电子还原形成磺酰基自由基并再生成基态 [Ir(III)] 催化剂, 亲电子磺酰基自由基随后将对烯烃进行自由基加成得到苄基自由基 **54-1-A**, 然后与吡啶自由基阴离子 **54-2-A** 加成形成 β -磺酰基吡啶 **54-1-B**。最后在碱的作用下, 烷基磺基经历 E1 消除得到烯基吡啶产物 **54-3**, 以及可回收的亚磺酸盐, 从而完成催化循环。



图式 54 通过光氧化还原催化吡啶的支链选择性烯基化反应
Scheme 54 Branch-selective alkenylation of pyridines via photoredox catalysis

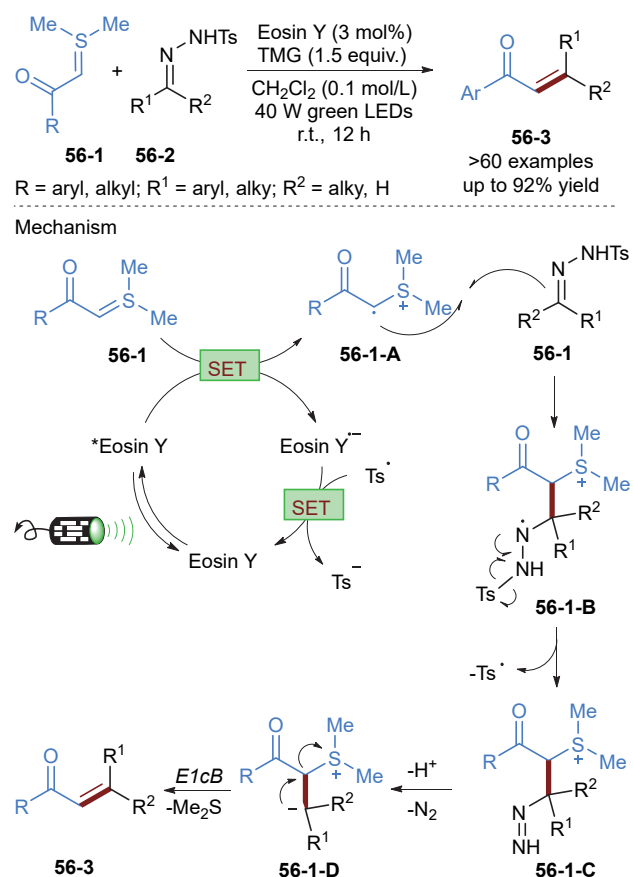
自 Johnson-Corey-Chaykovsky 反应被报道以来, 在过去 60 年中硫叶立德被证明是合成有机化学中最重要的合成子之一。其一直被用作亲核偶极试剂参与环加成反应。使用这种策略, 可以高效地获得一系列重要的碳环和杂环骨架^[73]。这些反应大都是在热化学条件下经历离子型路径, 而在光化学反应条件下对硫叶立德的自由基反应的研究相对较少。2020 年, 宣俊等^[74]提出了光催化下重氮化合物和硫叶立德的交叉烯基化反应(Scheme 55), 该反应设计利用了重氮化合物和硫叶立德作为卡宾前体和亲核试剂在反应性上的内在差异, 从而提高了反应的化学选择性。

2021 年, 肖文精和陈加荣等^[75]报道了可见光促进的硫叶立德与 *N*-对甲苯磺酰脲 **56-2** 的 Photo-Wolff-



图式 55 可见光促进的芳基重氮乙酸酯与硫叶立德的偶联
Scheme 55 Visible light-promoted coupling of aryldiazoacetates to sulfur ylides

Kishner 反应来合成烯烃化合物(Scheme 56). 该方法底物范围广泛, 包括结构多样的芳基和烷基取代的 *N*-对甲苯磺酰肼, 以及各种芳基和叔丁氧基取代的硫叶立

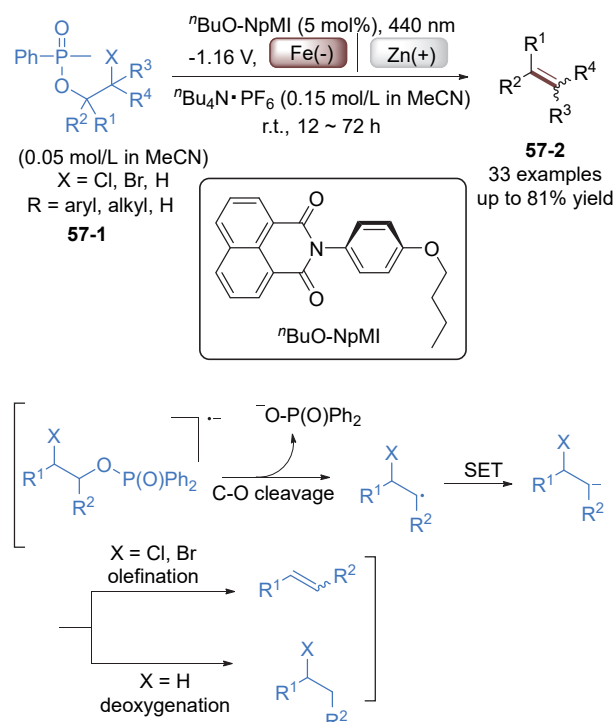


图式 56 可见光促进的硫叶立德和 *N*-对甲苯磺酰肼的 Photo-Wolff-Kishner 反应合成烯烃

Scheme 56 Alkene synthesis by visible-light-driven photo-Wolff-Kishner reaction of sulfur ylides and *N*-tosylhydrazones

德, 都能以中等到较好的收率得到相应的目标化合物. 基于一系列机理研究, 作者对该反应提出了可能的反应机理. 首先, 在可见光照射下, 硫叶立德 **56-1** 被激发态的光催化剂[Eosin Y]^{*}单电子氧化, 得到自由基物种 **56-1-A** 和还原态光催化剂[Eosin Y]⁻. 随后自由基中间体 **56-1-A** 加成到 *N*-对甲苯磺酰肼的 C=N 键上形成氮自由基中间体 **56-1-B**. 中间体 **56-1-B** 经历 N—S 键均裂生成中间体 **56-1-C**, 并释放芳基磺酰基自由基. 芳基磺酰基自由基与还原态的光催化剂经过 SET 过程得到亚磺酸根阴离子, 并再生基态光催化剂 Eosin Y, 从而完成光催化循环. 同时, 在碱介导的去质子化过程中, **56-1-C** 经历 Wolff-Kishner 过程, 释放出一分子 N₂, 得到两性离子物种 **56-1-D**. 最后, 中间体 **56-1-D** 发生分子内 *E1cB* 消除, 释放二甲基硫醚, 得到烯烃产物. 值得注意的是, 整个反应是一个氧化还原中性过程, 经历自由基-碳负离子交叉机制, 不需要外加氧化剂.

2021 年, König 和 Barham 等^[76]报道了电介导光氧化还原催化的 α -氯酮衍生的次膦酸盐选择性烯化反应 (Scheme 57). 通过光激发自由基阴离子作为还原剂, 实现了在 C(sp²)—X 键存在的情况下, 选择性还原 C(sp³)—O 键, 形成烷基碳负离子, 然后发生 E2 消除得到烯烃产物.



图式 57 电介导光氧化还原催化次膦醇的 C(sp³)—O 选择性裂解合成烯烃

Scheme 57 Electro-mediated photoredox catalysis for selective C(sp³)—O cleavages of phosphinated alcohols for alkene synthesis

4 结论与展望

综上所述,近年来可见光光氧化还原催化在有机分子活化和新化学键的构建方面得到了广泛的应用^[7],为烯烃化合物的合成提供了重要的平台,进一步拓展了底物的适用范围,也为构建结构多样和具有重要应用潜力的烯烃提供新的思路.例如,可见光催化策略拓展了Mizoroki-Heck偶联反应的偶联试剂,实现了炔烃的碳氢官能化,以及在温和条件下实现了脂肪族化合物的脱氢反应.但是在该研究领域中还存在着一些挑战性的问题,例如,虽然大多反应条件比较温和,但在某些情况下仍然需要使用较为昂贵的试剂,因而继续寻找合适的、廉价绿色的催化体系来进一步拓宽多取代烯烃,以及反应立体选择性控制等将成为新的研究热点.另外,随着更具选择性的酶催化的发展,与光氧化还原催化相结合也有望为碳碳双键的构建反应提供了有利的工具,尤其是含烯烃片段的手性分子的对映选择性合成.

References

- [1] Domski, G. J.; Rose, J. M.; Coates, G. W.; Bolig, A. D.; Brookhart, M. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 30.
- [2] Álvarez, R.; Vaz, B.; Gronemeyer, H.; de Lera, A. R. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1.
- [3] Hassam, M.; Taher, A.; Arnott, G. E.; Green, I. R.; van Otterlo, W. A. L. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 5462.
- [4] (a) Maryanoff, B. E.; Reitz, A. B. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 863.
(b) Chang, H.; Jayanth, T. T.; Wang, C.; Cheng, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12032.
(c) van Staden, L. F.; Gravestock, D.; Ager, D. J. *Chem. Rev.* **2002**, *31*, 195.
(d) Grubbs, R. H.; Burk, P. L.; Carr, D. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3265.
(e) Vougioukalakis, G. C.; Grubbs, R. H. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1746.
- [5] (a) He, J.; Wasa, M.; Chan, K. S. L.; Shao, Q.; Yu, J.-Q. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8754.
(b) Chen, X.; Engle, K. M.; Wang, D.-H.; Yu, J.-Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5094.
(c) Cho, S. H.; Kim, J. Y.; Kwak, J.; Chang, S. *Chem. Rev.* **2011**, *40*, 5068.
- [6] (a) Godula, K.; Sames, D. *Science* **2006**, *312*, 67.
(b) Baudoin, O. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 1373.
(c) Chen, X.; Engle, K. M.; Wang, D.-H.; Yu, J.-Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 5094.
- [7] (a) Prier, C. K.; Rankic, D. A.; MacMillan, D. W. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322.
(b) Chang, L.; An, Q.; Duan, L. F.; Feng, K.-X.; Zuo, Z.-W. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 2429.
(c) Yu, X.-Y.; Chen, J.-R.; Xiao, W.-J. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 506.
(d) Wang, P.-Z.; Zhao, Q.-Q.; Xiao, W.-J.; Chen, J.-R. *Green Synth. Catal.* **2020**, *1*, 42.
- [8] (a) Xuan, J.; Zhang, Z.-G.; Xiao, W.-J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15632.
(b) Gooßen, L. J.; Rudolphi, F.; Oppel, C.; Rodríguez, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3043.
- [9] (a) Zuo, Z.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5257.
(b) Chu, L.; Ohta, C.; Zuo, Z.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10886.
(c) Ye, Y.; Sanford, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9034.
- [10] McCarver, Stefan J.; Noble, A.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 624.
- [11] Noble, A.; MacMillan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11602.
- [12] Heitz, D. R.; Rizwan, K.; Molander, G. A. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 7308.
- [13] Cao, H.; Jiang, H.; Feng, H.; Kwan, J. M. C.; Liu, X.; Wu, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 16360.
- [14] Wang, G.-Z.; Shang, R.; Fu, Y. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 888.
- [15] Huang, H.; Zhang, Y.; Ji, P.; Mariano, P. S.; Wang, W. *Green Synth. Catal.* **2021**, *2*, 27.
- [16] Li, Y.; Shao, Q.; He, H.; Zhu, C.-J.; Xue, X.-S.; Xie, J. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 10.
- [17] Darses, S.; Genet, J.-P. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 288.
- [18] (a) Sorin, G.; Martinez Mallorquin, R.; Contie, Y.; Baralle, A.; Malacria, M.; Goddard, J.-P.; Fensterbank, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 8721.
(b) Fujiwara, Y.; Domingo, V.; Seiple, I. B.; Gianatassio, R.; Del Bel, M.; Baran, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3292.
- [19] Huang, H.; Jia, K.; Chen, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1881.
- [20] Zhang, H.-R.; Chen, D.-Q.; Han, Y.-P.; Qiu, Y.-F.; Jin, D.-P.; Liu, X.-Y. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 11827.
- [21] Wang, G.-Z.; Shang, R.; Cheng, W.-M.; Fu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18307.
- [22] Nakajima, K.; Guo, X.; Nishibayashi, Y. *Chem. Asian J.* **2018**, *13*, 3653.
- [23] (a) Rössler, S. L.; Jelier, B. J.; Magnier, E.; Dagousset, G.; Carreira, E. M.; Togni, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 9264.
(b) Wang, Y.; Bao, Y.; Tang, M.; Ye, Z.; Yuan, Z.; Zhu, G. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 3847.
- [24] Ociepa, M.; Turkowska, J.; Gryko, D. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 11362.
- [25] Zhou, Q.-Q.; Düssel, S. J. S.; Lu, L.-Q.; König, B.; Xiao, W.-J. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 107.
- [26] Yue, F.; Dong, J.; Liu, Y.; Wang, Q. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 2477.
- [27] Otsuka, S.; Nogi, K.; Rovis, T.; Yorimitsu, H. *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 532.
- [28] Li, J.; Zhang, J.; Tan, H.; Wang, D. Z. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2522.
- [29] Li, Y.; Ge, L.; Qian, B.; Babu, K. R.; Bao, H. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 5677.
- [30] Um, J.; Yun, H.; Shin, S. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 484.
- [31] Tlahuext-Aca, A. M.; Hopkinson, N. R.; Garza-Sanchez, A.; Glorius, F. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 5909.
- [32] Alcaide, B.; Almendros, P.; Busto, E.; Luna, A. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 1526.
- [33] Deng, H. P.; Fan, X. Z.; Chen, Z. H.; Xu, Q. H.; Wu, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13579.
- [34] Wang, H.; Lu, Q.; Chiang, C.-W.; Luo, Y.; Zhou, J.; Wang, G.; Lei, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 595.
- [35] Guo, L.; Song, F.; Zhu, S.; Li, H.; Chu, L. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 4543.
- [36] Dauncey, E. M.; Dighe, S. U.; Douglas, J. J.; Leonori, D. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 7728.
- [37] Lai, S.-Z.; Yang, Y.-M.; Xu, H.; Tang, Z.-Y.; Luo, Z. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 15638.
- [38] Xuan, J.; Zeng, T.-T.; Feng, Z. -J.; Deng, Q. H.; Chen, J. -R.; Lu, L.-Q.; Xiao, W.-J.; Alper, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1625.
- [39] Lang, S. B.; O'Nele, K. M.; Tunge, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13606.
- [40] Lang, S. B.; O'Nele, K. M.; Douglas, J. T.; Tunge, J. A. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 18589.
- [41] Corcé, V.; Chamoreau, L.-M.; Derat, E.; Goddard, J.-P.; Ollivier, C.; Fensterbank, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11414.
- [42] Zhang, H.-H.; Zhao, J.-J.; Yu, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 16914.
- [43] Gualandi, A.; Rodeghiero, G.; Faraone, A.; Patuzzo, F.; Marchini, M.; Calogero, F.; Perciaccante, R.; Jansen, T. P.; Ceroni, P.; Cozzi, P. G. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 6838.
- [44] Takizawa, K.; Sekino, T.; Sato, S.; Yoshino, T.; Kojima, M.; Matsunaga, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9199.

- [45] Zhang, M.-M.; Liu, F. *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 3443.
- [46] Wu, J.; Grant, P. S.; Li, X.; Noble, A.; Aggarwal, V. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 5697.
- [47] Lübbesmeier, M.; Mackay, E. G.; Raycroft, M. A. R.; Elfert, J.; Pratt, D. A.; Studer, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 2609.
- [48] Sekino, T.; Sato, S.; Yoshino, T.; Kojima, M.; Matsunaga, S. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 2120.
- [49] (a) Chen, J.-R.; Hu, X.-Q.; Lu, L.-Q.; Xiao, W.-J. *Chem. Rev.* **2016**, *45*, 2044.
(b) Douglas, J. J.; Sevrin, M. J.; Stephenson, C. R. J. *Org. Process Res. Dev.* **2016**, *20*, 1134.
(c) Romero, N. A.; Nicewicz, D. A. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10075.
- [50] Sun, X.; Chen, J.; Ritter, T. *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 1229.
- [51] Cartwright, K. C.; Tunge, J. A. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 11801.
- [52] Cartwright, K. C.; Joseph, E.; Comadoll, C. G.; Tunge, J. A. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 12454.
- [53] Tlahuext-Aca, A.; Candish, L.; Garza-Sanchez, R. A.; Glorius, F. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 1715.
- [54] Nguyen, V. T.; Nguyen, V. D.; Haug, G. C.; Dang, H. T.; Jin, S.; Li, Z.; Flores-Hansen, C.; Benavides, B. S.; Arman, H. D.; Larionov, O. V. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 9485.
- [55] Tu, J.; Gao, H.; Luo, M.; Zhao, L.; Yang, C.; Guo, L.; Xia, W. *Green Chem.* **2022**, *24*, 5553.
- [56] Kumar, A.; Bhatti, T. M.; Goldman, A. S. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 12357.
- [57] West, J. G.; Huang, D.; Sorensen, E. J. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 10093.
- [58] Zhao, H.; McMillan, A. J.; Constantin, T.; Mykura, R. C.; Juliá, F.; Leonori, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 14806.
- [59] Zhou, M.-J.; Zhang, L.; Liu, G.; Xu, C.; Huang, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 16470.
- [60] Parasram, M.; Chuentragool, P.; Wang, Y.; Shi, Y.; Gevorgyan, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14857.
- [61] Parasram, M.; Chuentragool, P.; Sarkar, D.; Gevorgyan, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6340.
- [62] Chuentragool, P.; Parasram, M.; Shi, Y.; Gevorgyan, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 2465.
- [63] Jin, W.; Yu, S. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 6931.
- [64] Yu, W.-L.; Ren, Z.-G.; Ma, K.-X.; Yang, H.-Q.; Yang, J.-J.; Ha-Zheng, H.; Wu, W.; Xu, P.-F. *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 7947.
- [65] Wang, C.-Y.; Azofra, L. M.; Dam, P.; Sebek, M.; Steinfeldt, N.; Rabeah, J.; El-Sepelgy, O. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 8868.
- [66] Wang, X.; Li, Y.; Wu, X. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 3710.
- [67] Grundmann, C. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1938**, 536, 29.
- [68] Xiao, T.; Mei, M.; He, Y.; Zhou, L. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 8865.
- [69] Wang, S.; Lokesh, N.; Hioe, J.; Gschwind, R. M.; König, B. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 4580.
- [70] (a) Vitaku, E.; Smith, D. T.; Njardarson, J. T. *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 10257.
(b) Klumpp, D. A. *Synlett* **2012**, *23*, 1590.
- [71] (a) Vorbrüggen, H.; Krolikiewicz, K. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 889.
(b) Zhang, G.; Irrgang, T.; Dietel, T.; Kallmeier, F.; Kempe, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9131.
(c) Kanyiva, K. S.; Nakao, Y.; Hiyama, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8872.
- [72] Zhu, S.; Qin, J.; Wang, F.; Li, H.; Chu, L. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 749.
- [73] (a) Li, A.-H.; Dai, L.-X.; Aggarwal, V. K. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2341.
(b) McGarrigle, E. M.; Myers, E. L.; Illa, O.; Shaw, M. A.; Riches, S. L.; Aggarwal, V. K. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5841.
(c) Lu, L.-Q.; Chen, J.-R.; Xiao, W.-J. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1278.
- [74] Ye, C.; Cai, B.-G.; Lu, J.; Cheng, X.; Li, L.; Pan, Z.-W.; Xuan, J. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 1012.
- [75] Gao, P.-P.; Yan, D.-M.; Bi, M.-H.; Jiang, M.; Xiao, W.-J.; Chen, J.-R. *Chem.-Eur. J.* **2021**, *27*, 14195.
- [76] Tian, X.; Karl, T. A.; Reiter, S.; Yakubov, S.; de Vivie-Riedle, R.; König, B.; Barham, J. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 20817.
- [77] (a) Shaw, M. H.; Twilton, J.; MacMillan, D. W. C. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 6898.
(b) Marzo, L.; Pagire, Reiser, S. K. O.; König, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 10034.
(c) Holmberg-Douglas, N.; Nicewicz, D. A. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 1925.
(d) Chen, H.; Yu, S.-Y. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 4519.

(Li, L.)