

光催化烯烃 α -酰化反应侯虹宇^{a,b} 程元元^{a,b} 陈 彬^{a,b} 佟振合^{a,b} 吴骊珠^{*,a,b}(^a 中国科学院理化技术研究所 光化学转换与功能材料重点实验室 北京 100190)(^b 中国科学院大学未来技术学院 北京 100049)

摘要 烯烃酰化反应被广泛用于制备结构丰富且高附加值的酮、醛、羧酸及其衍生物。多组分串联 *N*-杂环卡宾催化和过渡金属催化的烯烃 α -酰化反应具有高效、高选择性的优点,然而受限的反应模式和底物范围限制了反应的发展。光催化烯烃 α -酰化反应突破了这一限制,具有更丰富、更广泛的底物适用范围。以研究策略为线索,对这一快速的研究进展进行了总结和展望。

关键词 烯烃 α -酰化; 双官能团化; 光催化; 自由基级联

 α -Acylation of Olefins via PhotocatalysisHou, Hongyu^{a,b} Cheng, Yuanyuan^{a,b} Chen, Bin^{a,b} Tung, Chenho^{a,b} Wu, Lizhu^{*,a,b}(^a Key Laboratory of Photochemical Conversion and Optoelectronic Materials, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)(^b School of Future Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract The cheap and readily available olefin substrates have received much attention for the synthesis of structurally rich and high value-added ketones, aldehydes, carboxylic acids and their derivatives via α -acylation. Multicomponent tandem α -acylation of olefins achieves high efficiency and selectivity by *N*-heterocyclic carbene or transition metal catalysis, albeit with narrow reaction modes and substrates. Rapid growth of photocatalysis in organic transformation has introduced new methodologies to undergo the α -acylation of olefins with broad substrate scope. The research progress and prospect for the future development in this active research field is highlighted.

Keywords α -acylation of olefins; difunctionalization; photocatalysis; radical cascade

烯烃酰化反应被广泛应用于高附加值的酮、醛、羧酸及其衍生物的合成^[1-4]。多组分串联 *N*-杂环卡宾(NHC)催化和过渡金属催化的烯烃 α -酰化反应具有高效、高选择性的优点。NHC 催化体系通常以芳香脲作酰化试剂,在碱作用下,醛与 NHC 反应生成 Breslow 中间体^[5-11]。该中间体单电子还原官能团前体,生成稳态的羰基阴离子自由基与瞬态的官能团自由基。瞬态自由基加成到烯烃的 β 位生成烷基自由基。在长效自由基效应下,烷基自由基与羰基阴离子自由基交叉偶联,继而脱去 NHC,实现烯烃 α -酰化,完成整个催化循环(Scheme 1)。然而,瞬态自由基只能通过 Breslow 中间体单电子

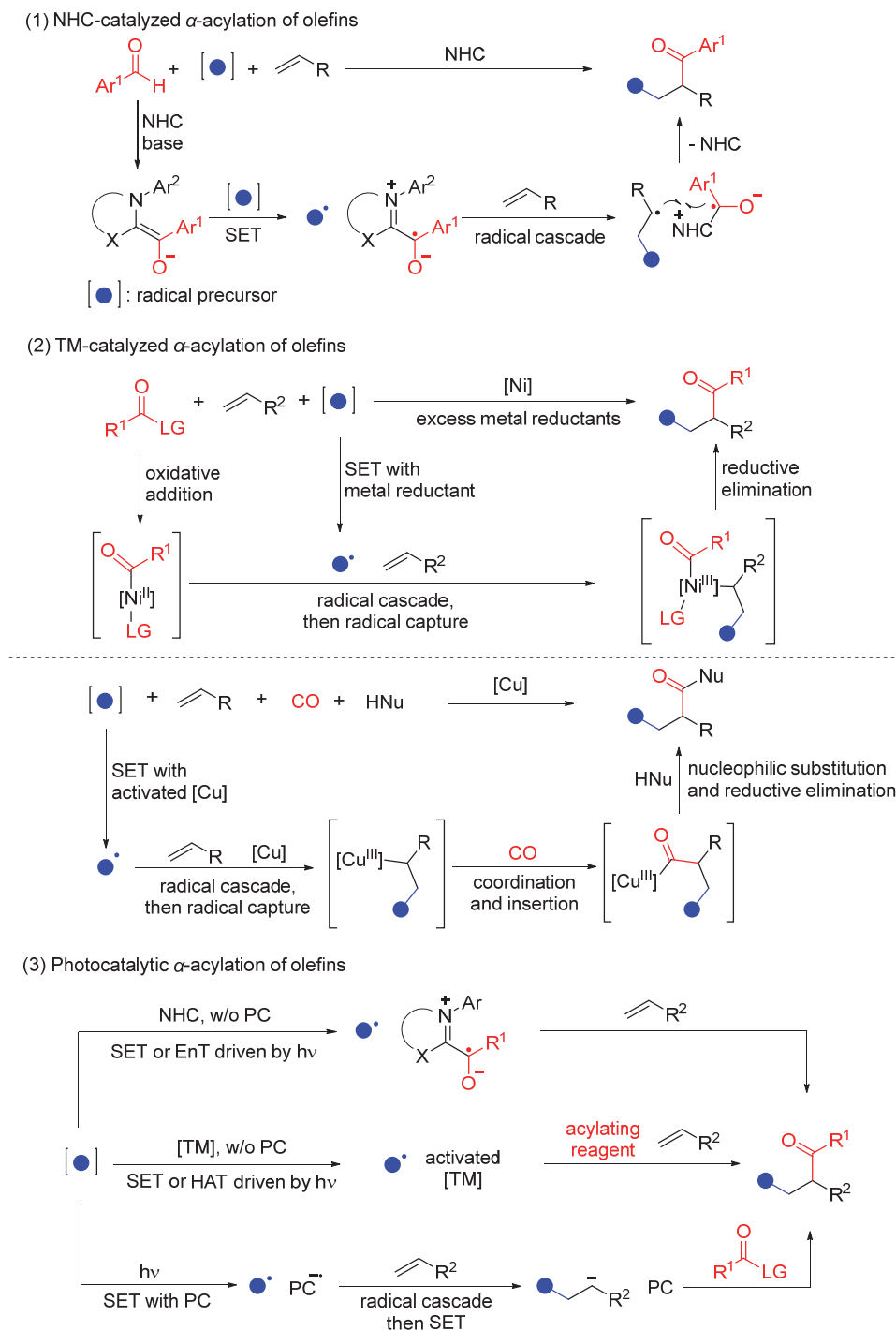
还原自由基前体,或外加氧化剂提取氢原子^[11]产生,因此烯烃 β -官能团化十分受限。过渡金属催化体系使用金属还原剂或原位生成低价态的过渡金属物种单电子还原官能团前体,生成自由基。该自由基加成在烯烃的 β 位生成烷基自由基。Ni 催化策略^[12-13]首先发生酰基前体与 Ni⁰ 物种间的氧化加成生成酰基镍复合物。该复合物捕获烷基自由基生成烷基酰基镍中间体。经过还原消除得到烯烃 α -酰化产物和 Ni^I 物种。金属还原剂单电子还原 Ni^I 物种,再生 Ni⁰ 物种,完成整个催化循环。而 Cu 催化策略^[14]首先发生 Cu^I 物种捕获烷基自由基,生成烷基铜复合物。CO 与该复合物配位并迁移插入得到酰基

* Corresponding author. E-mail: lizhu@mail.ipc.ac.cn

Received November 30, 2022; revised January 13, 2023; published online January 18, 2023.

Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Nos. 2021YFA1500100, 2022YFA1503200, 2021YFA1500800), the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22193013, 22088102, 21933007), the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Science (No. XDB17000000), and the Key Research Program of Frontier Sciences of the Chinese Academy of Science (No. QYZDY-SSWJSC029).

国家重点研发计划(Nos. 2021YFA1500100, 2022YFA1503200, 2021YFA1500800)、国家自然科学基金(Nos. 22193013, 22088102, 21933007)、中国科学院战略性先导科技专项(No. XDB17000000)和中国科学院前沿科学重点研究计划(No. QYZDY-SSWJSC029)资助项目。

图式 1 烯烃 α -酰化反应的多种催化策略Scheme 1 Various catalytic strategies for α -acylation of olefins

“Nu” represents “nucleophile”. “LG” represents “leaving group”. “w/o” represents “with or without”. “PC” represents “photocatalyst”. “TM” represents “transition metal”. “SET” represents “single electron transfer”

铜复合物. 亲核试剂与酰基铜复合物反应得到烯烃 α -酰化产物, 并再生 Cu^{I} 物种. 然而, 过渡金属催化的局限在于 Ni 催化反应中过量金属还原剂的使用和 Cu 催化反应中受限的底物范围.

最近, 光催化烯烃 α -酰化反应突破了上述限制, 具

有更丰富的反应类型和更广泛的底物适用范围, 且不依赖于外加氧化还原剂. 归纳起来分为三种: (1) 光催化协同 NHC 催化体系: 通过光驱动单电子转移(SET)或能量传递(EnT), 生成稳态的羰基阴离子自由基与瞬态的烷基自由基, 二者交叉偶联实现烯烃 α -酰化反应; (2) 光催

化协同过渡金属催化体系: 光驱动 SET 或氢原子转移 (HAT) 生成自由基与活化的过渡金属物种, 经过自由基级联、氧化加成和还原消除, 生成烯烃 α -酰化产物; (3) 光催化体系: 光催化氧化还原生成烷基阴离子, 亲核进攻酰化试剂, 完成烯烃 α -酰化反应。

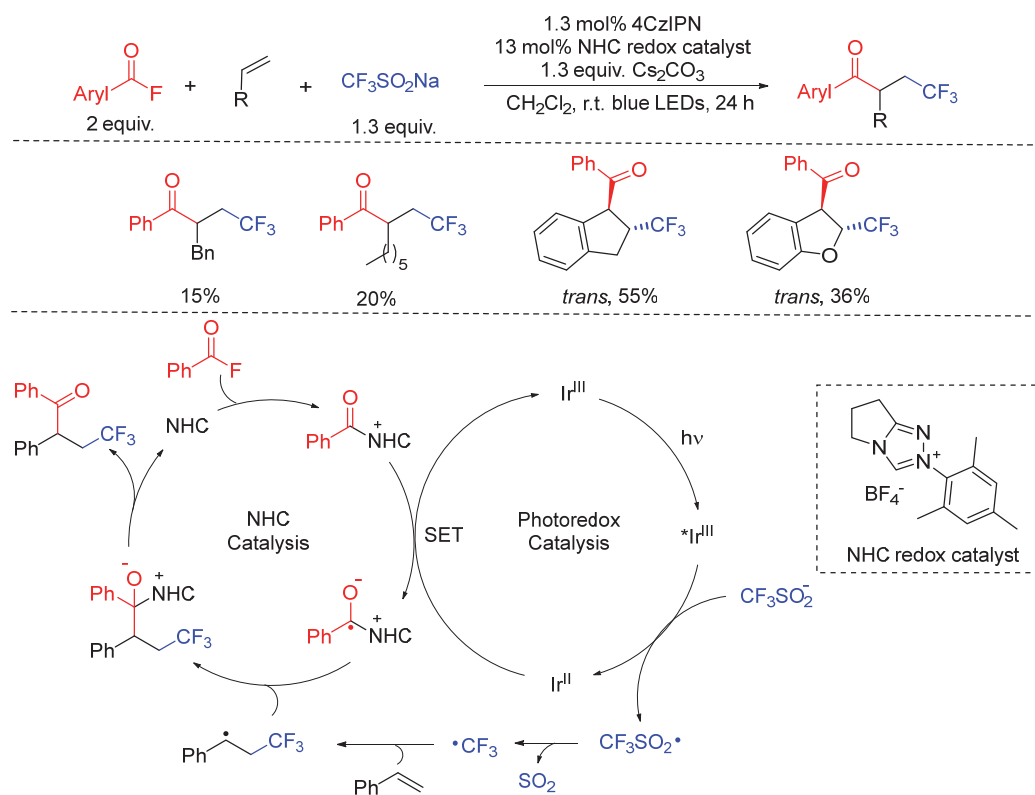
NHC 催化 Stetter 反应^[2,15]和过渡金属催化烯烃氢酰化反应^[4,16-18]已有相关综述, 而光催化烯烃 α -酰化双官能团化反应的进展未见总结介绍。本综述将以研究策略为线索, 介绍光催化烯烃 α -酰化双官能团化反应的代表性工作, 以加深读者对这一领域的认识, 期望在开发新的催化体系解决现存问题上有所帮助。

1 光催化协同 NHC 催化体系

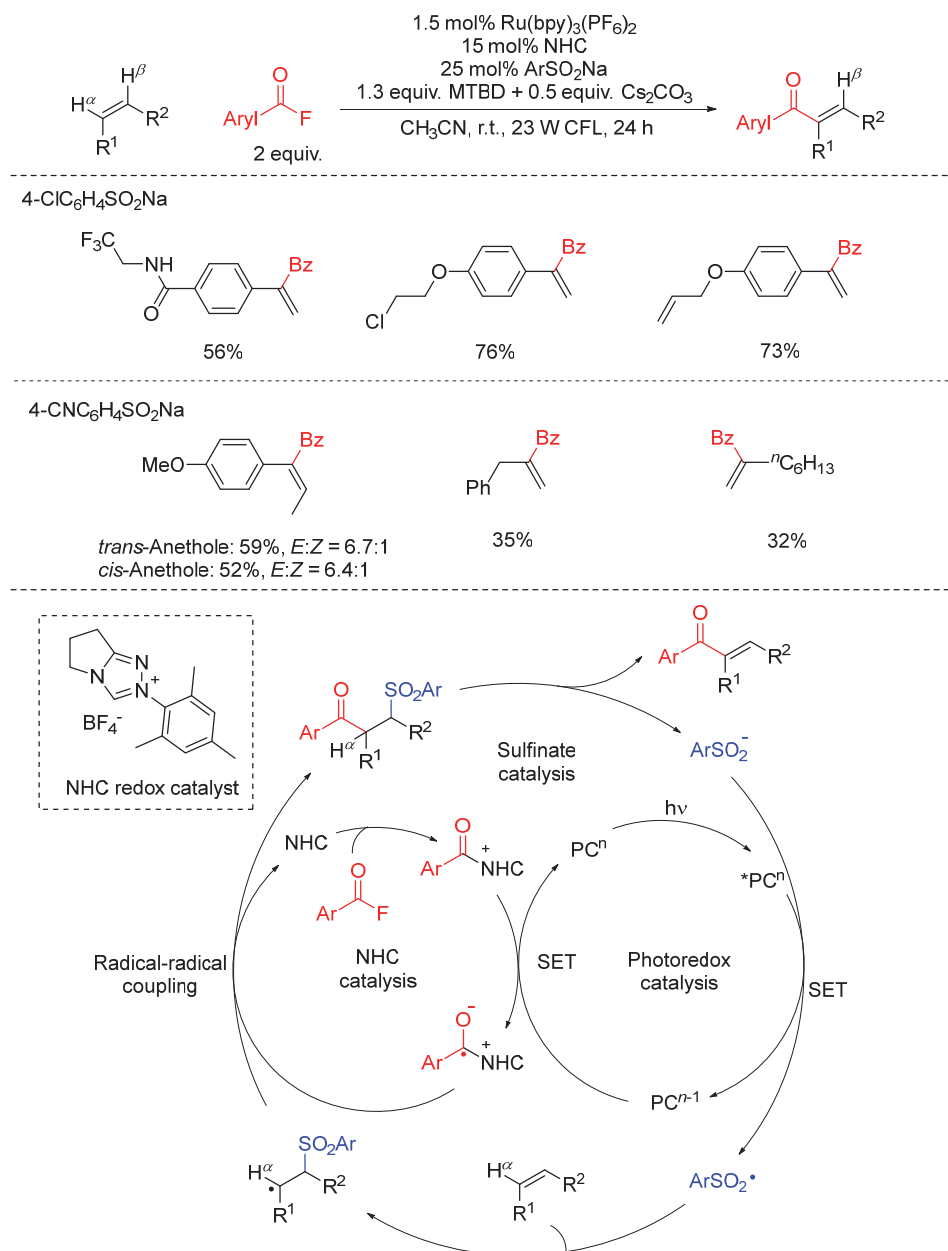
光催化协同 NHC 催化体系以芳基甲酰氟、醛或酰基咪唑作为酰化试剂, 光驱动 SET 或 EnT 产生稳态的羰基阴离子自由基和瞬态的官能团自由基, 后者加成到烯烃的 β 位产生烷基自由基。在长效自由基效应下, 烷基自由基和羰基阴离子自由基交叉偶联, 脱去 NHC 生成烯烃 α -酰化产物, 同时完成整个催化循环。这一策略通过光驱动 SET 氧化官能团前体, 或电子给受体(EDA)复合物的光致电子转移方式, 生成瞬态自由基, 具有丰富而广泛的底物适用范围。

2020 年, Studer 研究组^[19]以光氧化还原/NHC 协同催化的方式, 实现了芳基甲酰氟、Langlois 试剂($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Na}$)和烯烃的三组分偶联, 得到了一系列烯烃三氟甲基酰基双官能团化产物(Scheme 2)。作者提出了如下机制: 激发态的光催化剂 Ir^{III} SET 氧化 Langlois 试剂, 得到磺酰基自由基和还原态的光催化剂 Ir^{II} 。磺酰基自由基脱除一分子 SO_2 后产生三氟甲基自由基($\bullet\text{CF}_3$)。随后, $\bullet\text{CF}_3$ 加成到烯烃的 β 位得到瞬态的苄基自由基。与此同时, Ir^{II} SET 还原 NHC 和芳基甲酰氟结合生成的酰基唑鎓离子中间体, 得到稳态的羰基阴离子自由基, 同时再生 Ir^{III} 光催化剂。最后, 羰基阴离子自由基和苄基自由基交叉偶联, 脱除 NHC 得到双官能团化产物。多种取代的芳基甲酰氟和芳基烯烃都适用, 苯并呋喃以高区域选择性和非对映选择性完成了去芳构化的 α -酰化双官能团化。然而, $\bullet\text{CF}_3$ 加成未活化烯烃的速率慢, 转化率和收率都很低, 大位阻的 α -甲基苯乙烯和 β -甲基苯乙烯则无法转化为目标产物。

2021 年, Studer 研究组^[20]采用 NHC/亚磺酸盐/光氧化还原三重催化方式, 实现了烯烃双键保留的 α -酰化(Scheme 3)。芳基亚磺酸盐被激发态的光催化剂(PC) SET 氧化生成磺酰基自由基, 经过自由基级联产生烷基自由基。接着, 烷基自由基与原位生成的羰基阴离子自

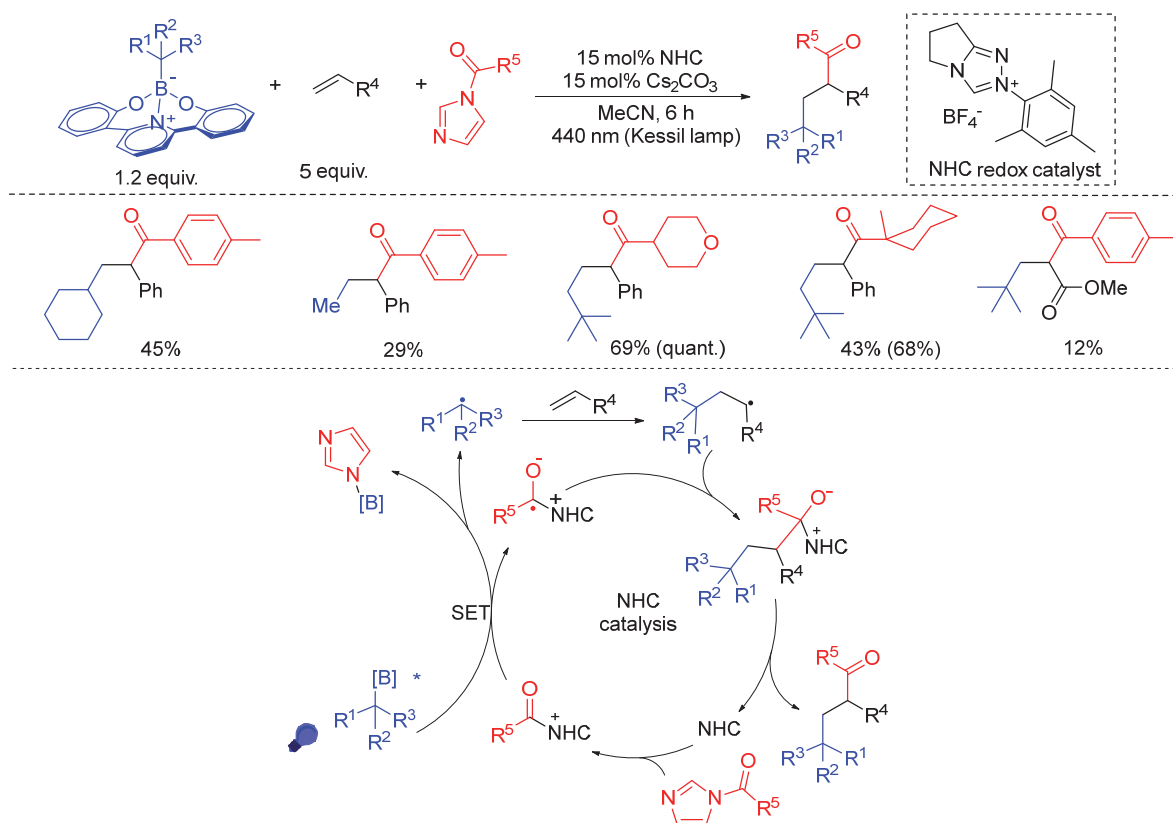


图式 2 光氧化还原/NHC 协同催化烯烃三氟甲基酰基化
Scheme 2 Acyltrifluoromethylation of olefins by cooperative photoredox/NHC catalysis

图式 3 光/NHC/亚磺酸盐三重催化烯烃 $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$ 活化 α -酰化Scheme 3 $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$ activated α -acylation of alkenes via NHC, sulfinate, and photoredox cooperative triple catalysis

由基交叉偶联并脱去 NHC 得到烯烃磺酰基酰基双官能团化中间体. 该中间体在有机和无机碱的共同作用下脱除芳基亚磺酸得到双键保留的产物. 该反应具有较好的化学、区域、*E/Z* 选择性和官能团耐受性, 实现了结构复杂的天然产物和上市药物的高效转化, 但未活化烯烃底物的产率较低. 同年, 舒伟研究组^[21]使用过量的苯亚磺酸钠和氧化剂, 以芳基醛和芳基烯烃作底物, 实现了类似的催化转化. 2022 年, 该研究组以醛作酰化试剂, 二硫化物作巯基前体, 光氧化还原/NHC 协同催化实现了芳基烯烃的巯基酰化^[22].

2021 年, Ohmiya 研究组^[23]以烷基硼酸盐和酰基咪唑分别作为烷基和酰基前体, 使用催化量的碱, 在不添加 PC 条件下, 光诱导 NHC 催化自由基级联实现了烯烃的烷基酰化(Scheme 4). 激发态的烷基硼酸盐具有很强的还原性, 足以 SET 还原酰基咪唑鎓离子中间体, 产生羰基阴离子自由基和烷基自由基. 反应 6 h 即可完成, 芳基乙烯, 芳香、脂肪酰基咪唑, 一级、二级、三级烷基硼酸盐都适用, 但 Michael 受体和未活化烯烃不适用. 烷基、酰基前体双组分偶联的副产物与目标产物无法通过柱层析分离. 反应的原子经济性不高, 有当量大分子



图式 4 光驱动 NHC 催化烯烃烷基酰基化

Scheme 4 Alkylacylation of olefins by light-driven NHC catalysis (in parentheses is the NMR yield).

量的咪唑硼酸盐副产物生成。同年,池永贵研究组^[24]分别以羧酸和酰基咪唑作为烷基和酰基前体,通过光氧化还原协同 NHC 催化实现了类似的转化。

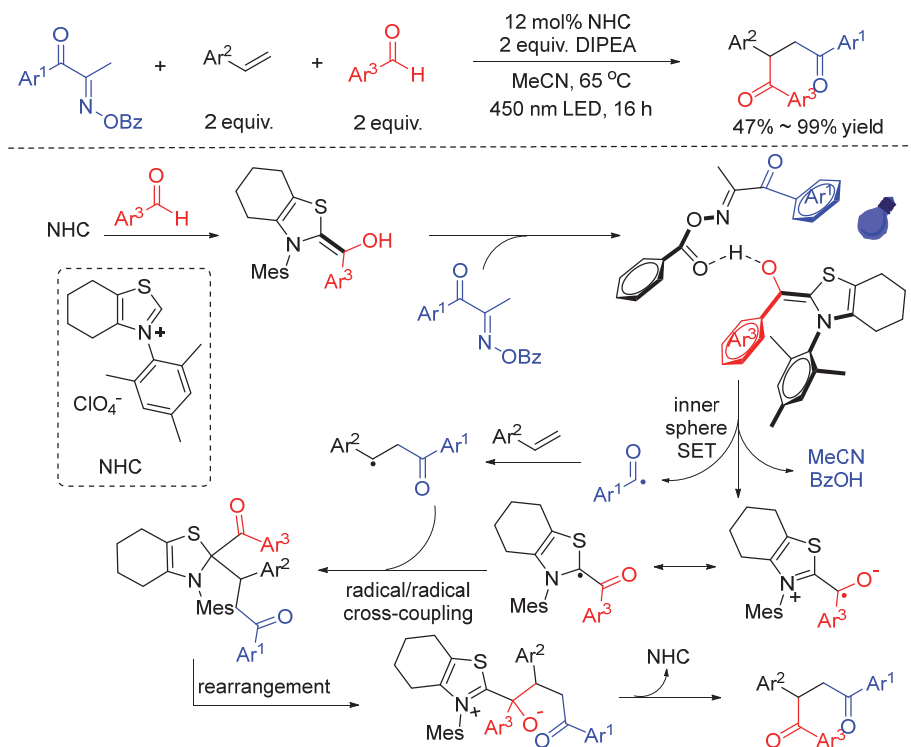
2021 年, Larionov 研究组^[25]以酰基肟酯和芳香醛为两种酰基前体,通过 NHC 催化 EDA 复合物的光致电子转移,实现了烯烃区域选择性非对称双酰化(Scheme 5)。酰基肟酯和 Breslow 中间体结合形成 EDA 复合物,经过光致电子转移过程,同时生成酰基自由基和羰基阴离子自由基。作者根据密度泛函理论(DFT)和时间相关 DFT 计算得出自由基级联产生的烷基自由基动力学上优先加成到 NHC 的“S—C—N”部分的碳原子上,生成 NHC 加成物,再经重排生成羰基加成物。反应需要加热到 65 °C,适用于芳香醛、芳香酰基肟酯和芳基烯烃。

2022 年,张前研究组^[26]以 α -酮酸和酰基氟化物作为两种酰基前体,光催化协同 NHC 催化实现了烯烃区域选择性非对称双酰化(Scheme 6)。激发态的光催化剂 $^*Ir^{III}$ 与酰基唑鎓离子中间体发生 EnT,生成激发态的酰基唑鎓中间体。该激发态中间体与 α -酮酸发生 SET,产生酰基自由基和羰基阴离子自由基。芳香、脂肪 α -酮酸,芳酰基氟,芳基烯烃,丙烯酸酯都以较高的产率完成反应,但烷酰基氟底物的产率很低,未活化烯烃则不适用。

2 光催化协同过渡金属催化体系

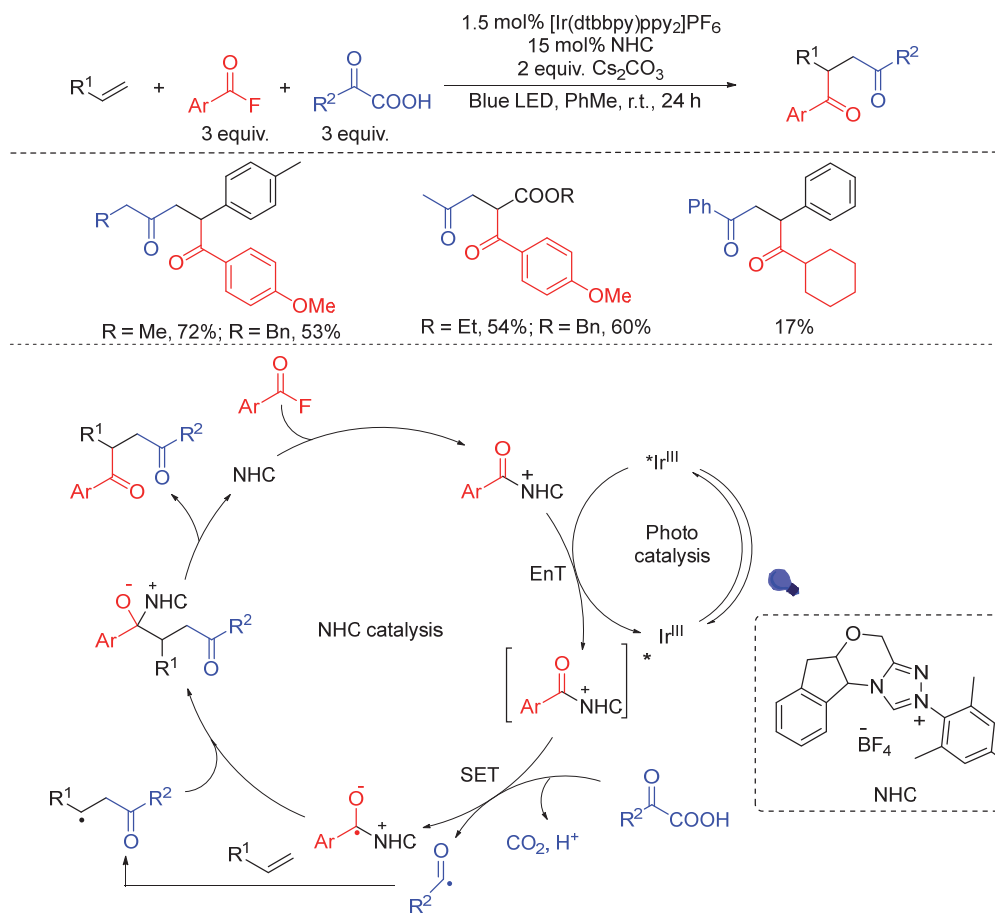
光催化协同过渡金属催化体系通过光驱动 SET 或 HAT 得到自由基和活化的过渡金属催化物种。自由基加成烯烃的 β 位得到烷基自由基。酰基前体和烷基自由基分别与过渡金属物种发生氧化加成得到酰基烷基过渡金属中间体。经还原消除得到烯烃 α -酰化产物,同时再生过渡金属催化物种,完成整个催化循环。该策略无需使用金属还原剂,且能实现挑战性的官能团前体的转化。

2020 年,夏吾炯研究组^[27]在不添加 PC 条件下,以汉斯酯(HE)的酰基衍生物做酰基前体,采用可见光驱动镍催化的方式实现了烯烃双酰化(Scheme 7)。激发态的 4-酰基 HE SET 还原 $NiCl_2 \cdot DME$ 得到 Ni^I 物种和酰基自由基,酰基与 Ni^I 发生氧化加成得到酰基 Ni^{II} 复合物。部分酰基自由基加成到烯烃的 β 位产生苄基自由基。该苄基随后被酰基 Ni^{II} 捕获生成烷基酰基 Ni^{III} 中间体。最后还原消除得到双酰化产物并再生 Ni^I 。4-酰基 HE 光照下均裂是产生酰基自由基的另一途径。该方法适用于芳基端烯,而内烯只能得到痕量的产物。反应时间较长,需要 48 h。2022 年,肖文精研究组^[28]以 α -酮酸为酰基前体,光氧化还原/Cr 协同催化实现了烯烃、共轭二烯和烯基



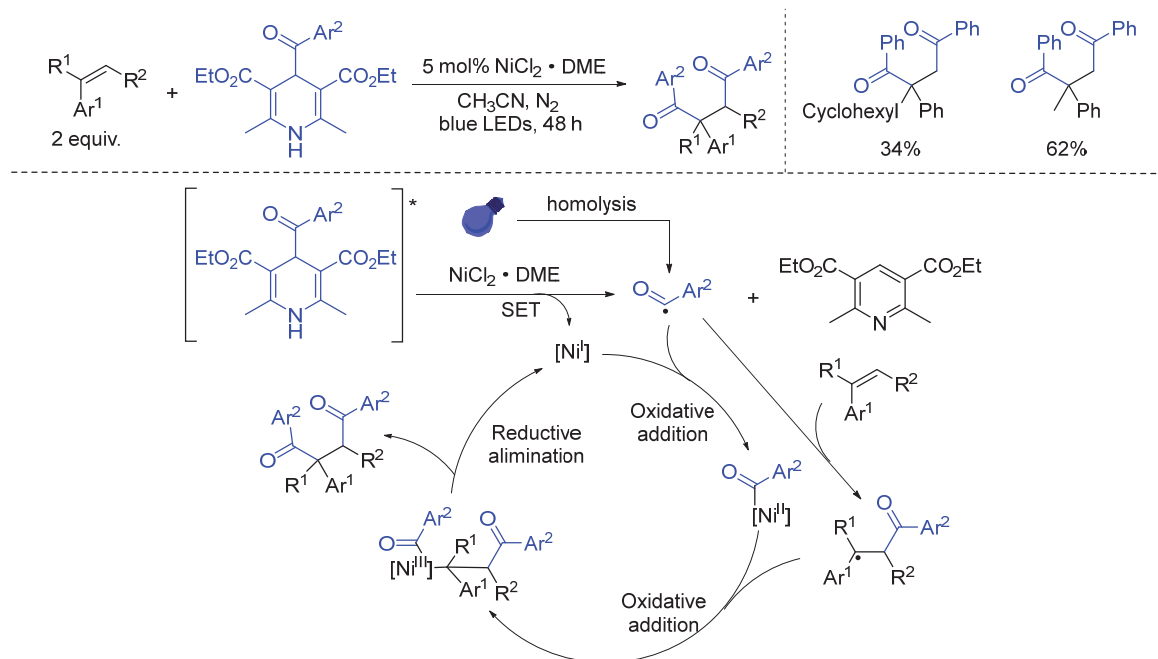
图式 5 光驱动 NHC 催化烯烃非对称双酰化

Scheme 5 Visible light-mediated NHC catalyzed unsymmetric diacylation of olefins



图式 6 光催化协同 NHC 催化烯烃非对称双酰化

Scheme 6 NHC-photocatalyzed unsymmetric diacylation of olefins



图式 7 可见光驱动 Ni 催化烯烃双酰化

Scheme 7 Visible-light-driven Ni-catalyzed diacylation of olefins

环丙烷双酰化, 构筑了 1,4-、1,6-和 1,7-二酮。

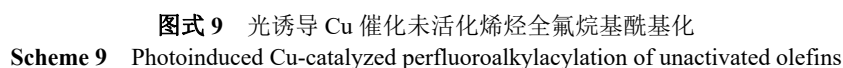
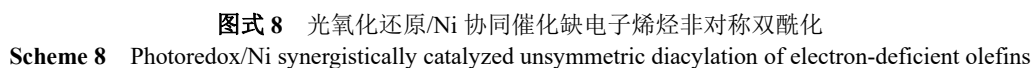
2022 年, Ackermann 研究组^[29]采用光氧化还原/过渡金属协同催化的策略, 实现了缺电子烯烃非对称 1,2-双酰化和烷基酰化(Scheme 8)。基于实验探索, 作者提出了如下机理: 激发态的十钨酸钠盐(NaDT)提取醛基氢原子, 或与烷基前体发生位点选择性的 HAT, 产生酰基或烷基自由基以及 $[\text{W}]^{5-}\text{H}^+$ 。自由基加成到烯烃的 β 位产生碳自由基, 同时 $[\text{W}]^{5-}\text{H}^+$ 经过歧化反应生成 $[\text{W}]^{6-}2\text{H}^+$ 。 $[\text{W}]^{6-}2\text{H}^+$ 与 Ni^{I} 发生 SET 得到 Ni^0 物种, Ni^0 捕获碳自由基得到 Ni^{I} 物种。随后酰基氧化加成 Ni^{I} 得到烷基酰基 Ni^{III} 中间体, 经还原消除得到烷基酰化产物。值得注意的是作者通过控制实验证明了碳自由基先被 Ni^0 捕获。芳香、脂肪醛, 高活性的二级、一级烷基自由基前体都适用, 但都需要 5~10 equiv。 Noël 研究组^[30]则以烷基溴化物作为官能团前体, 采用光氧化还原/ Ni 协同催化, HAT、卤原子转移(XAT)相结合的策略, 实现了类似的烷基酰化反应。袁伟明研究组以 N -(羧基)邻苯二甲酰亚胺(NHPI 酯)和 2-吡啶酯分别作为烷基和酰基前体, 添加 HE 作为还原剂, 烷基前体与 HE 形成 EDA 复合物, 在不添加 PC 条件下, 通过 Ni 催化光致电子转移方式完成了缺电子烯烃的烷基酰化反应。

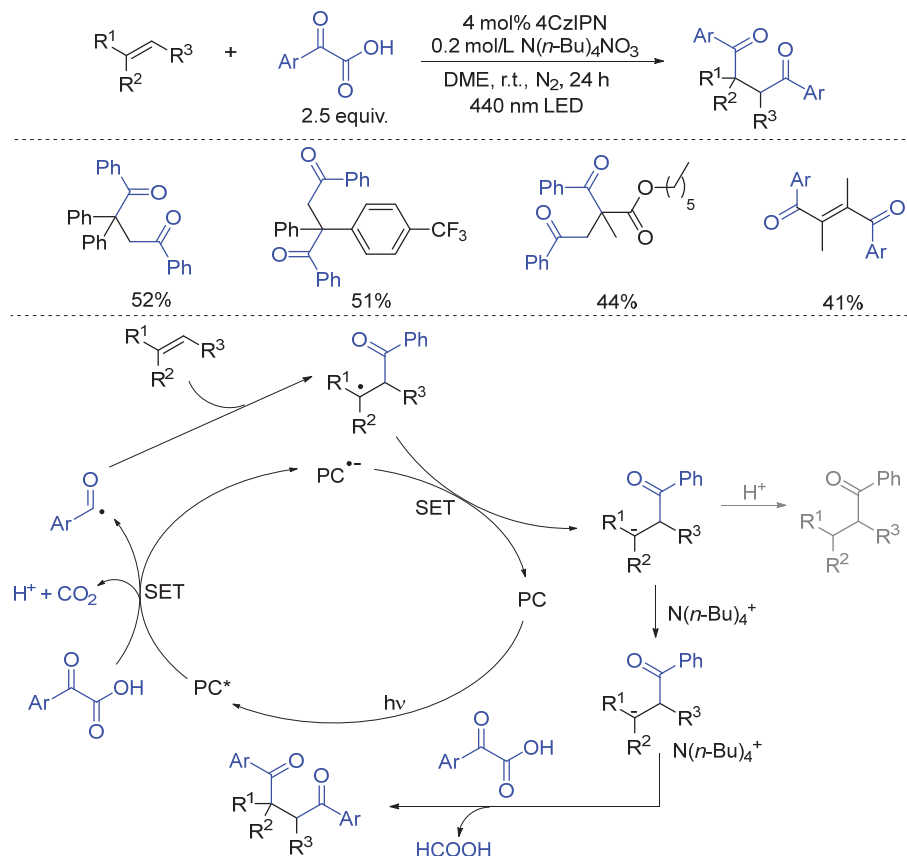
吴小锋研究组^[31]以 CO 作为羰基源, 在不添加 PC 条件下, 光驱动 Cu 催化四组分串联实现了未活化烯烃全氟烷基酰化(Scheme 9)。光驱动 Cu^{I} SET 还原全氟烷基卤代物生成全氟烷基自由基。该自由基加成到烯烃的 β 位, 通过自由基接力产生碳自由基。 Cu^{II} 捕获碳自由

基生成烷基 Cu^{III} 复合物。 CO 配位并迁移插入得到重要的酰基 Cu^{III} 中间体。该中间体被亲核试剂进攻, 继而还原消除, 得到产物的同时再生 Cu^{I} 。烷基自由基也可能直接进攻 CO 得到酰基自由基, 继而 Cu^{II} 捕获酰基生成酰基 Cu^{III} 中间体。烷基前体使用全氟烷基溴化物或碘化物, 亲核试剂使用苯酚、醇或胺, 实现了多种生物活性分子的后期官能团化。该反应适用于未活化烯烃而不适用于苯乙烯。反应需要使用配体和高压有毒的 CO 。

3 光催化体系

不依赖于 NHC 和过渡金属, 最近的研究表明光催化剂能够独立、高效地完成烯烃 α -酰化, 且具有催化剂负载量低, 底物适用范围广, 条件温和的特点。2021 年, 吴骊珠研究组^[32]以 α -酮酸作为酰化试剂, 实现了无 NHC 和过渡金属条件下的光催化烯烃 1,2-双酰化(Scheme 10)。 α -酮酸不仅是酰基前体, 还是用于酰化的亲电试剂。主要策略为: α -酮酸还原猝灭激发态的光催化剂(PC^*), 得到酰基自由基和还原态的光催化剂(PC^-)。自由基级联产生的碳自由基被 PC^- SET 还原为碳负离子, 同时再生 PC 。碳负离子在 $\text{N}(\text{n-Bu})_4^+$ 的保护下亲核进攻 α -酮酸, 脱去甲酸得到双酰化产物。氘代实验中氘代产物的生成意味着原位生成了碳负离子。光谱、波谱和控制实验结果表明: $\text{N}(\text{n-Bu})_4^+$ 在抑制氢化副反应上发挥着至关重要的作用。在不添加 $\text{N}(\text{n-Bu})_4^+$ 的条件下, 即使加入过量的 K_2CO_3 , 也会主要进行氢酰化反应, 而双酰化产率很低。随着 $\text{N}(\text{n-Bu})_4^+$ 量的加大, α -





图式 10 光催化烯烃双酰化
Scheme 10 Photocatalytic diacylation of olefins

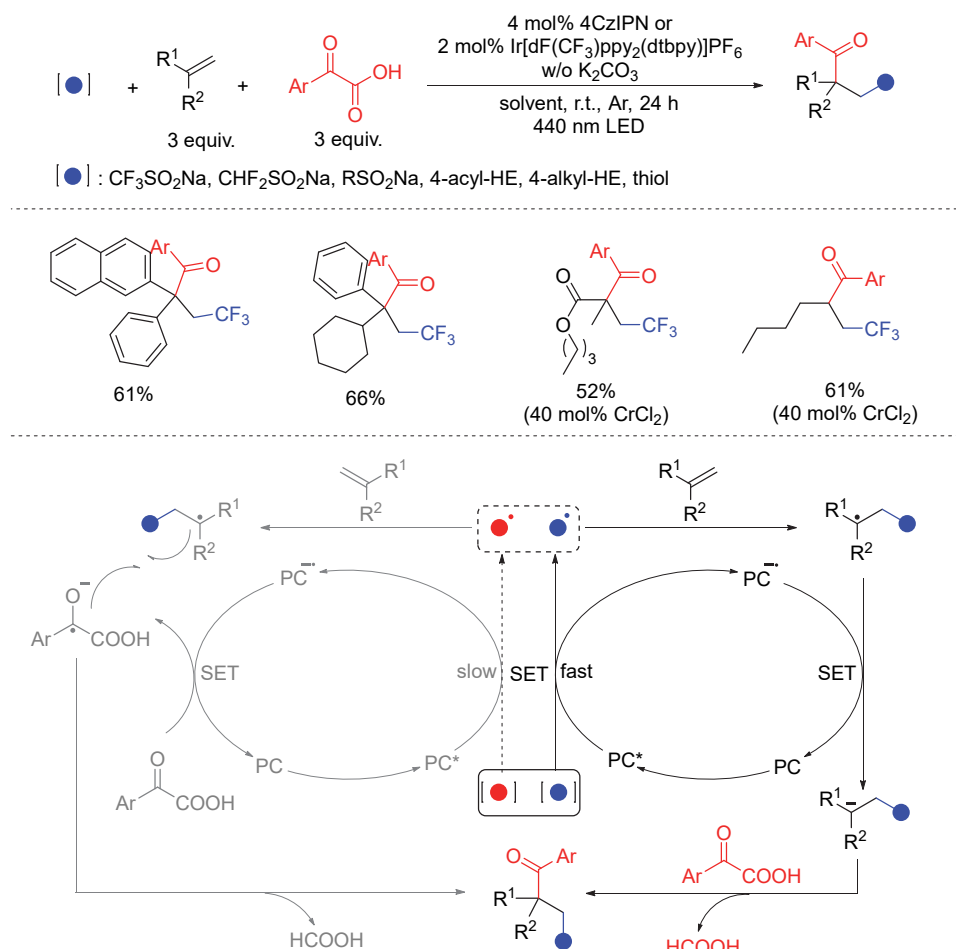
酮酸的紫外-可见吸收红移, 对氟苯甲酰甲酸的 ^{19}F NMR 向高场位移, 说明 $\text{N}(\text{n-Bu})_4^+$ 可作为 Lewis 酸提高 α -酮酸的亲电性. 但使用其它 Lewis 酸 ($\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 或 NMe_4^+) 代替 $\text{N}(\text{n-Bu})_4^+$, 双酰化产率很低. 因此, $\text{N}(\text{n-Bu})_4^+$ 疏水的长烷基链能够保护碳负离子, 避免其质子化. 碳负离子亲核进攻 α -酮酸生成的三级醇中间体被分离得到. 该中间体可进一步转化为双酰化产物和甲酸(离子色谱检测到). 在底物拓展上, 芳基烯烃(包括大位阻的 1,1-二苯乙烯)和丙烯酸酯都顺利完成反应, 烷基丁二烯转化为 1,6-二酮产物, 结构复杂的生物大分子衍生物也同样适用, 但未活化烯烃双酰化无法实现. 2022 年, 冯乙巳研究组^[33]利用长效自由基效应, 以羧酸和酰基唑盐作为两种酰基前体, 加 PPh_3 和碱, 使用 Ir 系光催化剂, 实现了芳基烯烃区域选择性非对称双酰化.

近期, 吴骊珠研究组以光催化动力学调控方式实现了适用于多种官能团前体的烯烃 α -酰化反应^[34] (Scheme 11). 亚磺酸盐、汉斯酯和硫醇与 PC^* 发生 SET 的速率较快, 优先产生自由基和 $\text{PC}^{\cdot-}$. 自由基加成到烯烃的 β 位产生碳自由基, 继而 $\text{PC}^{\cdot-}$ SET 还原碳自由基生成碳负离子. 而 α -酮酸还原猝灭 PC^* 产生酰基自由基的过程很慢, 主要作为亲电试剂与碳负离子结合. 稳态

和时间分辨光谱展示了这一动力学差异, Langlois 试剂猝灭 PC^* 的速率大约是 α -酮酸的 50 倍, 93% 的 PC^* 被 Langlois 试剂猝灭, 只有 2% 被 α -酮酸猝灭. 利用官能团前体的本征动力学差异, 分别实现了烯烃 β 位烷基、氟代烷基、酰基、磺酰基和巯基取代的 α -酰化转化. 烯烃的适用范围很广, 大位阻的 α -烷基或芳基取代的苯乙烯顺利完成反应, 在加入催化量氯化铬条件下, 丙烯酸酯和未活化烯烃以中等产率转化为 α -酰化产物.

4 总结与展望

光催化协同 NHC 催化、光催化协同过渡金属催化不依赖于 NHC、过渡金属的光催化策略, 高效、高选择性地实现了烯烃 α -酰化反应, 表现出丰富的反应类型和底物适用范围. 尽管如此, 光催化烯烃 α -酰化反应仍面临着挑战: 一是光催化烯烃分子间不对称 α -酰化未见报道, 而烯烃分子内不对称 α -酰化使用手性 Ni-PHOX 催化剂得以实现, 酰基镍中间体和端烯间的迁移插入是对映选择性的决定步骤^[35]. 实现分子间的对映选择性合成, 需要借鉴已有策略, 开发新的反应体系. 二是需要探索不加过渡金属条件下光催化未活化烯烃 α -酰化的方法, 难点在于自由基串联产生的未离域碳自由基稳定

图式 11 光催化烯烃多种 α -酰化双官能团化Scheme 11 Photocatalyzed divergent α -acylated difunctionalization of olefins

性差, 难以通过 SET 还原或被酰化试剂捕获. 三是需要开发温和条件下烯烃 α -酰化合成醛和羧酸的方法. 合成化学家们通过烯烃 α -酰化在温和条件下高效合成了 β 位多种官能团取代的酮, 但烯烃 α -酰化合成醛和羧酸的反应依赖于高压 CO 气体. 已有报道实现光催化原位生成甲酰基^[36]和烷氧酰基自由基^[37], 选择性加成在烯烃 β 位上合成出一系列醛和酯. 需要尝试温和条件下烯烃 α -酰化合成醛、羧酸及其衍生物的反应. 四是将光催化烯烃 α -酰化反应的策略运用到其它不饱和键上. 与烯烃酰化的报道相比, C=N, N=N, C≡C, C=O, C=C=C 等不饱和键酰化的报道主要为氢酰化, 酰化双官能团化和位点选择性酰化有待深入研究. 创造新的催化体系解决现存的合成问题, 并拓展其在生物活性天然产物和药物分子合成中的应用等越来越受到关注.

References

- [1] He, X. K.; Cai, B. G.; Yang, Q. Q.; Wang, L.; Xuan, J. *Chem.-Asian J.* **2019**, *14*, 3269.
- [2] Biju, A. T.; Kuhl, N.; Glorius, F. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 1182.
- [3] Chatgililoglu, C.; Crich, D.; Komatsu, M.; Ryu, I. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1991.
- [4] Willis, M. C. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 725.
- [5] Li, J.-L.; Liu, Y.-Q.; Zou, W.-L.; Zeng, R.; Zhang, X.; Liu, Y.; Han, B.; He, Y.; Leng, H.-J.; Li, Q.-Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 1863.
- [6] Ishii, T.; Ota, K.; Nagao, K.; Ohmiya, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 14073.
- [7] Matsuki, Y.; Ohnishi, N.; Kakeno, Y.; Takemoto, S.; Ishii, T.; Nagao, K.; Ohmiya, H. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 3848.
- [8] Yang, H. B.; Wang, Z. H.; Li, J. M.; Wu, C. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 3801.
- [9] Zhang, B.; Peng, Q.; Guo, D.; Wang, J. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 443.
- [10] Gao, Y.; Quan, Y.; Li, Z.; Gao, L.; Zhang, Z.; Zou, X.; Yan, R.; Qu, Y.; Guo, K. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 183.
- [11] Li, Q. Z.; Liu, Y. Q.; Kou, X. X.; Zou, W. L.; Qi, T.; Xiang, P.; Xing, J. D.; Zhang, X.; Li, J. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *10.1002/anie.202207824*.
- [12] Wang, L.; Wang, C. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 8829.
- [13] Zhao, X.; Tu, H.-Y.; Guo, L.; Zhu, S.; Qing, F.-L.; Chu, L. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 3488.
- [14] Wu, F. P.; Yuan, Y.; Wu, X. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 25787.
- [15] Christmann, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 2632.
- [16] Chakraborty, S.; Almasalma, A. A.; de Vries, J. G. *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11*, 5388.
- [17] Ghosh, A.; Johnson, K. F.; Vickerman, K. L.; Walker, J. A.; Stanley, L. M. *Org. Chem. Front.* **2016**, *3*, 639.
- [18] Li, J.; Shi, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 6757.
- [19] Meng, Q.-Y.; Dçben, N.; Studer, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 19956.

- [20] Liu, K.; Studer, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 4903.
- [21] Liu, M.-S.; Min, L.; Chen, B.-H.; Shu, W. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 9715.
- [22] Du, H. W.; Liu, M. S.; Shu, W. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 5519.
- [23] Sato, Y.; Goto, Y.; Nakamura, K.; Miyamoto, Y.; Sumida, Y.; Ohm-
iya, H. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 12886.
- [24] Ren, S. C.; Yang, X.; Mondal, B.; Mou, C.; Tian, W.; Jin, Z.; Chi, Y.
R. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 2846.
- [25] Jin, S.; Sui, X.; Haug, G. C.; Nguyen, V. D.; Dang, H. T.; Arman, H.
D.; Larionov, O. V. *ACS Catal.* **2021**, *12*, 285.
- [26] Wang, L.; Sun, J.; Xia, J.; Li, M.; Zhang, L.; Ma, R.; Zheng, G.;
Zhang, Q. *Sci. China: Chem.* **2022**, *65*, 1938.
- [27] Zhao, X.; Li, B.; Xia, W. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 1056.
- [28] Liu, J.; Lu, L.-Q.; Luo, Y.; Zhao, W.; Sun, P.-C.; Jin, W.; Qi, X.;
Cheng, Y.; Xiao, W.-J. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 1879.
- [29] Wang, D.; Ackermann, L. *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 7256.
- [30] Luridiana, A.; Mazzarella, D.; Capaldo, L.; Rincón, J. A.; Gar-
cía-Losada, P.; Mateos, C.; Frederick, M. O.; Nuño, M.; Jan Buma,
W.; Noël, T. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 11216.
- [31] Zhang, Y.; Yuan, Y.; Geng, H.-Q.; Xu, J.-X.; Wu, X.-F. *J. Catal.*
2022, *413*, 214.
- [32] Cheng, Y.-Y.; Yu, J.-X.; Lei, T.; Hou, H.-Y.; Chen, B.; Tung, C.-H.;
Wu, L.-Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 26822.
- [33] Li, S.; Shu, H.; Wang, S.; Yang, W.; Tang, F.; Li, X. X.; Fan, S.;
Feng, Y. S. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 5710.
- [34] Cheng, Y.-Y.; Hou, H.-Y.; Liu, Y.; Yu, J.-X.; Chen, B.; Tung, C.-H.;
Wu, L.-Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202208831.
- [35] Fan, P.; Lan, Y.; Zhang, C.; Wang, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*,
2180.
- [36] Liu, D.; Yang, K.; Fang, D.; Li, S. J.; Lan, Y.; Chen, Y. *Angew.*
Chem., Int. Ed. **2022**, *62*, e202213686.
- [37] Chen, J. Q.; Tu, X.; Tang, Q.; Li, K.; Xu, L.; Wang, S.; Ji, M.; Li,
Z.; Wu, J. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 5328.

(Lu, Y.)