

多取代烯烃的 $Z:E$ 高选择性合成制备

郭萍 周勇 赵杰*

(华东理工大学化学与分子工程学院 上海 200237)

摘要 烯烃是工业生产和药物合成中最常见的原料之一, 关于烯烃制备方法的报道层出不穷. 由于 Z -构型烯烃与 E -构型烯烃在理化性质和生物活性等方面存在很大的差异, 所以烯烃结构的 $Z:E$ 构型控制是合成方法学的热点之一. 综述了烯烃的立体选择性合成方法, 着重总结了双取代内烯烃和三取代烯烃的 $Z:E$ 构型的选择性制备. 以 $Z:E$ 选择性为主要分类标准, 解读了 Wittig 反应、取代烷烃消除反应、烯烃异构化反应、烯烃复分解反应、烯烃偶联反应、炔烃加成反应的相关报道, 并比较详细地描述了这些合成方法中的催化剂种类和 $Z:E$ 选择性的控制因素.

关键词 双取代内烯烃; 三取代烯烃; $Z:E$ 选择性

 $Z:E$ Selective Preparation of Disubstituted Internal Alkenes and Trisubstituted Alkenes

Guo, Ping Zhou, Yong Zhao, Jie*

(School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract Olefin is one of the most important bulk chemicals in industry as well as commonly used starting materials in pharmaceutical field. Since Z -olefins and E -olefins exhibit great differences in physicochemical properties and biological activities, the $Z:E$ configuration control has been playing important roles in olefin preparation. The selective synthetic methods of $Z:E$ configurations of disubstituted inner alkenes and trisubstituted alkenes are reviewed, including the Wittig reaction, substituted alkane elimination reaction, olefin isomerization reaction, olefin metathesis, olefin coupling reaction, and alkyne addition reaction. The catalyst types and controlling factors of $Z:E$ selectivity in these synthetic examples are described in detail.

Keywords disubstituted internal olefins; trisubstituted olefins; $Z:E$ selectivity

烯烃是化学化工、制药工业中不可或缺的原料, 其制备方法在有机化学发展中占据了重要的地位. 鉴于选择性制备常用烯烃的方法和提纯的工艺比较成熟, 目前研究者更着重于开发更高效和更环保的催化剂^[1-9]. 制备烯烃的综述类文章层出不穷, 比如常用烯烃的合成方法综述以及四取代烯烃的合成方法总结^[10-17]. 众所周知, $Z:E$ 构型的烯烃物化性质和生物活性中均表现出较大差异, 所以烯烃制备的 $Z:E$ 选择性控制在有机合成方法学中具有很重要的研究意义. 文献调研得知, 已报道的烯烃的 $Z:E$ 选择性制备方法主要集中在 Wittig 反应, 取代烷烃消除, 烯烃异构、复分解、偶联反应, 炔烃加成反应, 卡宾偶联反应. 在这些制备方法中, 取代烷烃制备烯烃可以获得末端烯烃或者内部烯烃, 由于末端烯烃不具备 $Z:E$ 选择性, 故未详细提及烷烃消除制备末端烯烃的报道^[18-25]. 在卡宾偶联反应等立体选择性制

备四取代烯烃的方法中, 由于对底物中引入的官能团不同, 得到的四取代烯烃产物的 $Z:E$ 构型结果不一致, 所以文章中没有过多地提及有关四取代烯烃的 $Z:E$ 选择性的相关报道^[26-30]. 本综述选取双取代内烯烃和三取代烯烃的高 $Z:E$ 选择性制备方法进行总结, 以 $Z:E$ 选择性为主要分类标准, 详细讨论了取代烷烃消除、烯烃异构化、烯烃偶联、烯烃复分解、炔烃加成中的催化剂和反应条件对高 $Z:E$ 烯烃的控制的影响, 并对高 $Z:E$ 选择性烯烃合成方向的研究提出了展望.

1 双取代内烯烃的合成

1.1 Z -烯烃的合成

1.1.1 Wittig 反应

2018 年, Maulide 课题组^[31]报道了钌催化重氮化合

* Corresponding author. E-mail: zhaojie@ecust.edu.cn

Received December 3, 2022; revised February 25, 2023; published online February 28, 2023.

物与硫叶立德的交叉烯烃反应. 该反应利用重氮化合物 **4** 和硫叶立德 **5** 作为卡宾前体和亲核试剂的反应活性的差异, 实现了高度选择性的交叉烯烃反应, 主要得到 *Z*-烯烃 **3** ($Z:E > 13:1$), 反应见 Scheme 1.

1.1.2 取代烷烃消除反应

2019 年, 吕健课题组^[32]研究了碳正离子的 Lewis 酸 (TrBF_4) 催化的 α -烷基重氮乙酸酯 **8** 反应, 发生 1,2-氢迁移生成高选择性的 *Z*- α 、 β -不饱和酯 **9**, 其 $E:Z = 86:14$. 机理研究表明, 化合物 **8** 与 TrBF_4 配位形成中间体 **IA**, 发生 1,2-氢迁移转化为中间体 **IIA**, 其中苯基碳正离子、 BF_4^- 和重氮呈顺式共平面过渡状态, 随后通过分子内同步消除释放 N_2 和 TrBF_4 分子转化为 **9** (Scheme 2).

1.1.3 烯烃异构化反应

2014 年, Weaver 课题组^[33]提出了一种新的构型转化方法, 该反应从容易获得的 *E*-烯烃 **10** 中直接光照转化得到热力学上不稳定的 *Z*-烯烃 **11**, 获得高的产率和优异的 *Z*-选择性 ($Z:E > 89:11$), 反应见 Scheme 3. 该反应使用商用的光催化剂, 操作简单, 催化效率高, 官能团的兼容性好, 可以保持相邻的立体中心.

随后, Rueping 课题组^[34]报道了类似的可见光催化的烯烃异构化. 该反应利用 $[\text{Ir}(\text{bpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ 作为光敏剂, 在可见光的照射下实现烯烃的异构化转化, 制备各种 *Z*-烯烃 **13**, 其 $Z:E$ 可达 $99:1$. 这种反应体系条件温和, 不需要任何添加剂, 允许简单高效的放大反应. 新型光催化剂经过固定化处理可在连续流动系统中进行 (Scheme 4).

1.1.4 烯烃复分解反应

2015 年, Grubbs 课题组^[35]综述了钌催化剂催化的 *Z*-选择性交叉复分解反应, 并综合了交叉复分解反应的类型, 做出了深入的讨论. 2012 年, Grubbs 课题组^[36]制备了多种新型的 C—H 活化的钌催化剂, 并将其应用于

烯烃的复分解反应, 得到高 *Z*-选择性的烯烃产物. 通过调整金属中心周围的配体环境, 对催化剂的活性和选择性进行控制. 这些催化剂在多个交叉复分解反应中表现出高效的催化作用.

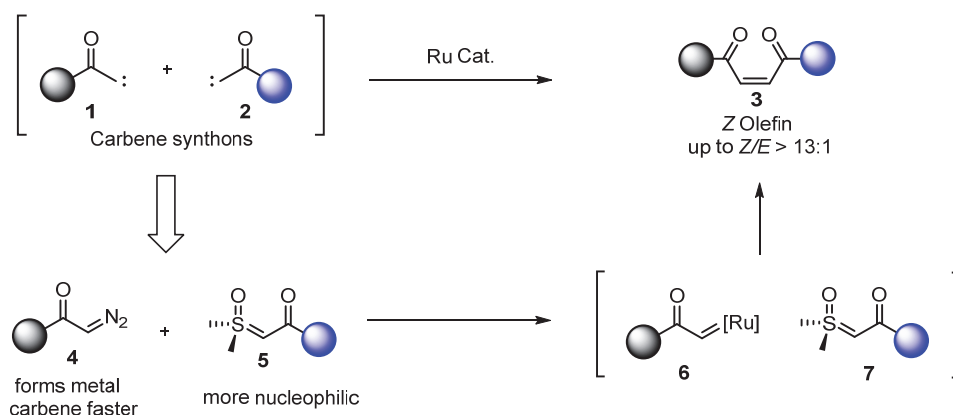
2013 年, 该课题组^[37]合成了一种钌催化剂, 该催化剂是通过配体取代手性羧酸盐来分解螯合的 *N*-杂环卡宾配合物 **16**. 新型钌催化剂在末端烯烃 **15** 和降冰片烯 **14** 不对称开环/交叉复分解反应中, *Z* 选择性高达 98%, 具有高对映选择性 (高达 95% *ee*), 反应如 Scheme 5 所示. 同年, 该课题组^[38]合成了类似的卡宾钌催化剂, 在各种均相二聚反应和工业相关的复分解反应中, 主要得到 *Z*-烯烃产物, 反应的催化转化数 (TON) 高达 7400.

2017 年, Hoveyda 课题组^[39]报道了钌配合物 **20** 催化的 *Z*-选择性的烯烃复分解反应. 此文章报道了以商业廉价的、惰性的 *Z*-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯 **18** 为反应底物, 在钌配合物的催化作用下实现了烯烃的交叉复分解反应, 得到了三氟甲基取代的 *Z*-异构体烯烃 **21**, **22** (Scheme 6). 此外, 文中尝试了 *Z*-1,2-二氯乙烯和低效的非立体选择性的 1,2-二溴乙烯, 发现在钌催化剂的催化作用下, 依旧可以得到高的产率和优异的 *Z*-选择性, 其 $Z:E > 98:2$.

1.1.5 炔烃加成反应

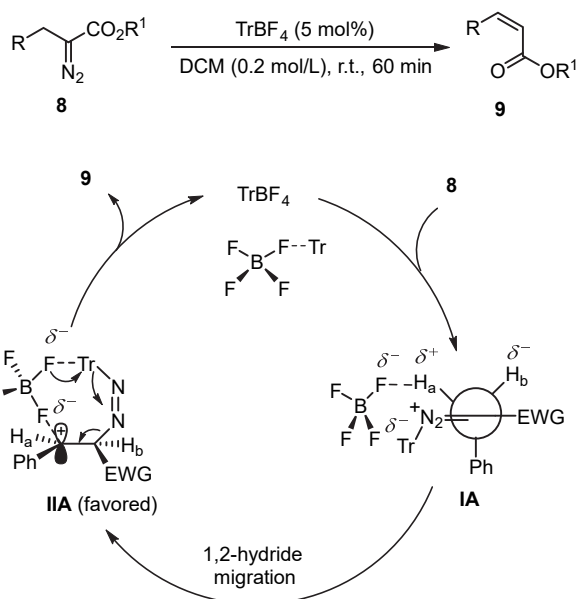
2016 年, Grela 课题组^[40]利用商用的钌烯烃复分解催化剂 **24**, 以甲酸为氢供体, 实现了炔烃 **23** 选择性加氢反应制备高选择性 *Z*-烯烃 **25**. 该催化体系可以与多种官能团兼容, 实现了内部炔烃的 *Z*-选择性加氢反应 (Scheme 7), 其 $Z:E = 95:5$.

2017 年包明课题组^[41]研究了一种无负载的纳米多孔钯催化剂, 并将催化剂用于炔烃的选择性氢化反应. 在室温和 101 kPa 的 H_2 的温和条件下, 用无负载的纳米多孔钯 (PdNPore) 作为催化剂, 可以实现炔烃 **26** 的高度



图式 1 钌催化重氮化合物与硫叶立德的交叉烯烃反应

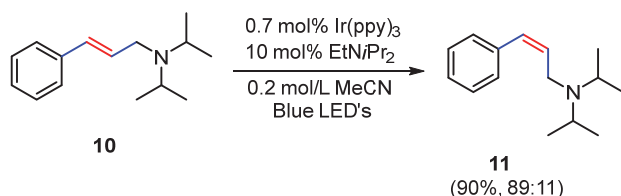
Scheme 1 Ruthenium-catalyzed cross-olefination of diazo compounds with sulfoxonium ylides
Reproduced from Ref. [31] with permission from John Wiley and Sons



图式2 TrBF_4 催化的 α -烷基重氮酯选择性生成 Z - α,β -不饱和酯的反应和可能的机理

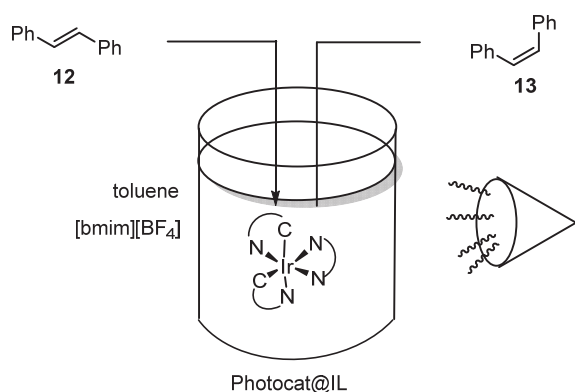
Scheme 2 Reaction and possible mechanism of selective formation of Z - α,β -unsaturated esters by α -alkyl diazo esters catalyzed by TrBF_4

Reproduced from Ref. [32] with permission from the Royal Society of Chemistry



图式3 光催化烯烃的构型转化

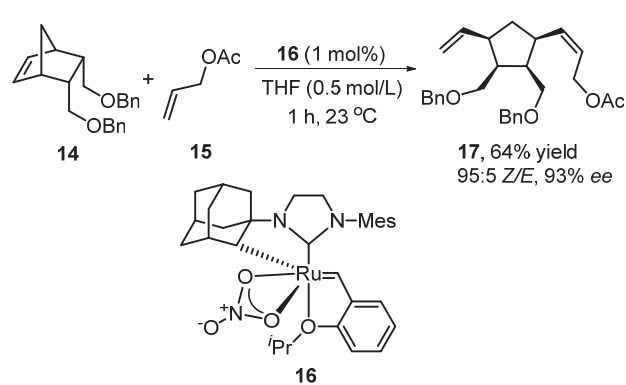
Scheme 3 Photocatalytic configuration transformation of olefin
Reproduced from Ref. [33] with permission from the Royal Society of Chemistry



图式4 二苯乙烯光氧化还原异构化催化剂在离子液体中的固定化研究

Scheme 4 Immobilization of the photoredox catalyst in ionic liquid for the photoredox isomerization of stilbene

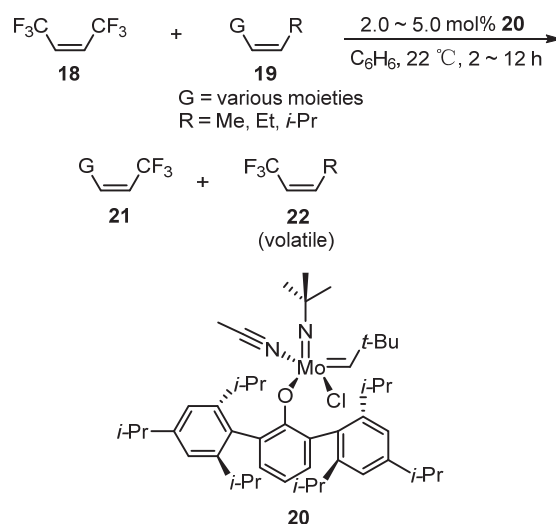
Reproduced from Ref. [34] with permission from John Wiley and Sons



图式5 钌化合物催化的高 Z -选择性和对映选择性开环/交叉复分解反应

Scheme 5 Ru complex catalyzed high Z -selectivity and enantioselectivity ring-open/cross metathesis reaction

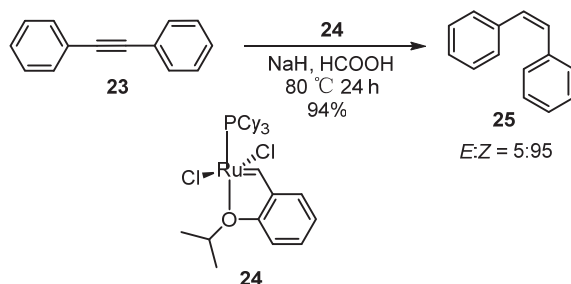
Reproduced from Ref. [37] with permission from the American Chemical Society



图式6 钼化合物催化的烯烃复分解反应得到三氟甲基取代的烯烃

Scheme 6 Mo compound catalyzed olefin metathesis reactions to obtain trifluoromethyl-substituted olefin

Reproduced from Ref. [39] with permission from Springer Nature

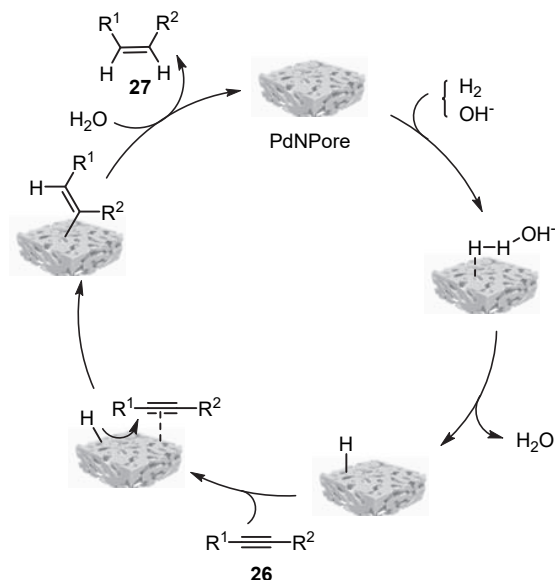


图式7 钌催化的炔烃选择性半加氢反应

Scheme 7 Selective semi-hydrogenation of alkynes catalyzed by ruthenium

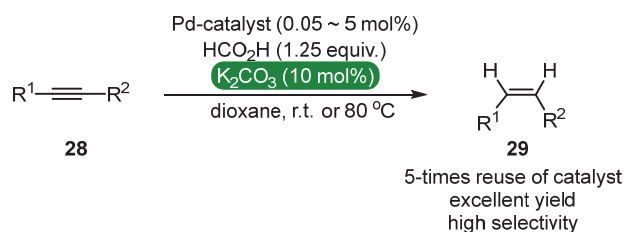
Reproduced from Ref. [40] with permission from the American Chemical Society

化学选择性和立体选择性半加氢反应(Scheme 8). 各种末端炔烃、内部炔烃、烷基炔或者芳基炔都可以选择性地得到相应的烯烃 **27**. 当内炔存在的情况下, 对末端炔具有较高的化学选择性. 氘标记实验可以看出氢在 PdNPore 表面的 H—H 键被活化. 在反应过程中 PdNPore 中没有钯的浸出, 催化剂易于回收和重复使用而不损失活性. 其产物 *Z*:*E* 可达 97:3.



图式 8 无负载纳米多孔钯催化剂催化炔烃半加氢反应机理
Scheme 8 Mechanism of semi-hydrogenation of alkynes catalyzed by an unsupported nanoporous palladium catalyst
Reproduced from Ref. [41] with permission from the American Chemical Society

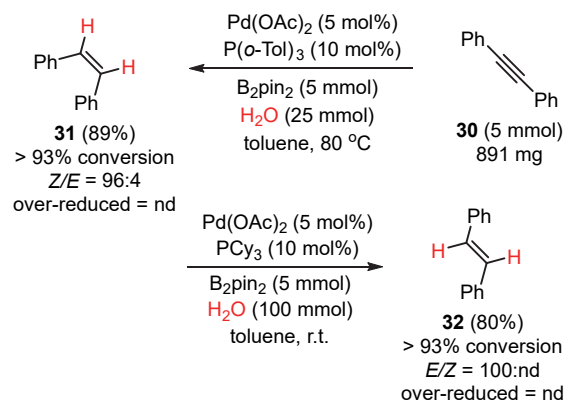
2018 年, Endo 等^[42]利用 K_2CO_3 和 HCO_2H 在二恶烷溶剂中处理 $PdCl_2$ 得到黑色沉淀物. 这种黑色沉淀物被作为异相钯催化剂, 在甲酸为还原剂的条件下, 实现了内部炔烃 **28** 的 *Z*-选择性加氢还原反应(Scheme 9), 可得相应的 *Z*-烯烃 **29**. 其中合成的钯催化剂可以重复使用, 反应使用 Pd 催化剂量少, 反应产率高, 选择性强, 其 *Z*:*E*=98:2.



图式 9 异相钯催化炔烃选择性半氢化制备 *Z*-烯烃
Scheme 9 Preparation of *cis*-alkenes by selective semi-hydrogenation of heterogeneous palladium-catalyzed alkynes
Reproduced from Ref. [42] with permission from the American Chemical Society

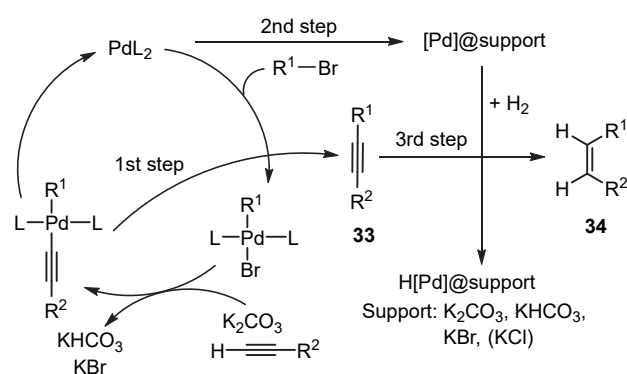
Prabhu 等^[43]研究了以水为氢源的均相 Pd 催化炔烃

选择性还原生成 *Z*-烯烃 **31** 的反应. 该反应在二硼试剂的介导下, 通过配体选择, 实现了炔烃氢化的选择性控制, 而且使用简单的磷配体即可实现立体选择性的控制(Scheme 10), *Z*:*E*=96:4. D_2O 也被用作 D 源, 用于合成相应的氘化烯烃. 该反应实现了克级放大反应的合成, 说明反应很容易扩大规模, 并可以作为商业上制备烯烃的有效方法.



图式 10 钯催化的配体调控炔烃的选择性氢化反应
Scheme 10 Palladium-catalyzed ligand regulating selective hydrogenation of alkynes
Reproduced from Ref. [43] with permission from John Wiley and Sons

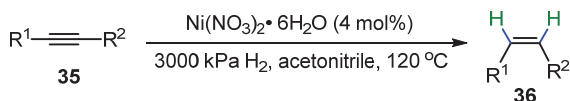
同年, Beller 课题组^[44]提了一种新的钯催化的合成 *Z*-烯烃 **34** 的新方法, 在催化过程中钯金属既可以作为均相催化剂, 也可作为多相加氢催化剂. 该方法包括三个步骤: 钯催化的均相 Sonogashira 反应, 均相钯配合物的非均相化, 选择性半氢化反应, 其中 *Z*:*E*>91:9. 在这个例子中催化剂被转化成一种新的形式, 从而发生三步反应(Scheme 11).



图式 11 钯催化的炔烃还原偶联反应
Scheme 11 Palladium-catalyzed alkyne reduction coupling reaction
Reproduced from Ref. [44] with permission from John Wiley and Sons

2019 年, Beller 课题组^[45]提出了用镍纳米材料作为催化剂催化炔烃 **35** 的选择性加氢反应制备烯烃的方法. 简单的 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 催化剂前驱体形成活性镍纳米粒

子, 对几种类型的炔有效的进行氢化反应, 得到高选择性的 *Z*-烯烃 **36** (*Z*:*E*=99:1), 反应见 Scheme 12.

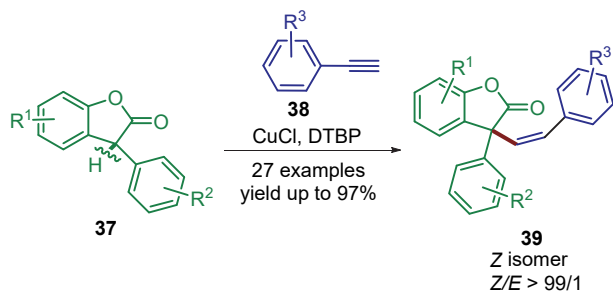


图式 12 镍催化的炔烃选择性半氢化反应

Scheme 12 Nickel catalyzed selective semi-hydrogenation of alkynes

Reproduced from Ref. [45] with permission from John Wiley and Sons

2022 年, 邱仁华等^[46]报道了 Cu(I) 催化的叔 C(sp³)—H 键的 C—H 烯基化反应, 得到一个全碳手性中心的 *Z*-烯烃 **39**(产率高达 97%, *Z*:*E* 高达 99:1). 采用这种方法, 使 C(sp³)—H 供体与炔 **38** 反应得到选择性的全碳手性中心的烯烃产物(Scheme 13). 底物中各种各样的官能团, 如 F、Cl、Br、Me 和 OMe 等具有良好的耐受性, 并且实现了克级别的实验.



图式 13 铜催化的炔烃选择性氢烷基化反应

Scheme 13 Copper catalyzed selective hydroalkylation of alkynes

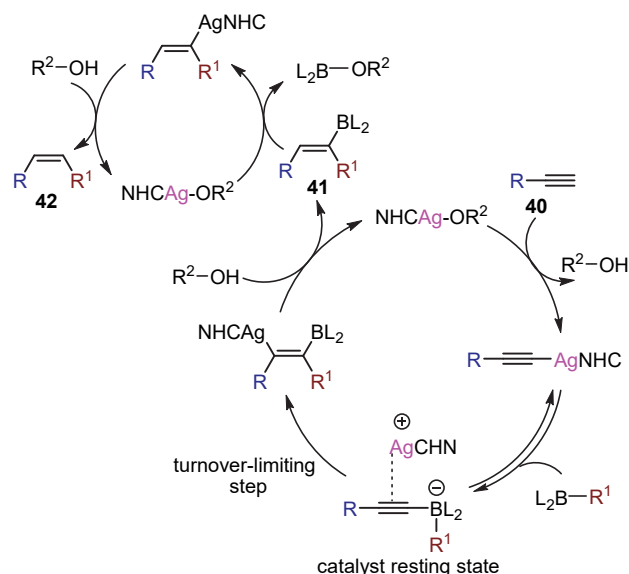
Reproduced from Ref. [46] with permission from the American Chemical Society

2019 年, Lalic 课题组^[47]报道了银催化的炔烃的氢烷基化反应, 由末端炔 **40** 合成同分异构纯 *Z*-烯烃 **42** (*Z*:*E*>300:1). 该方法以烷基硼烷作为偶联试剂, 底物适用范围广, 官能团容忍性好. 机理研究表明, 硼酸银中间体的 1,2-金属酸盐重排是决定反应立体化学结果的关键步骤. 2021 年, 该课题组^[48]详细研究了银催化末端炔的 *Z*-选择性氢烷基化反应机理, 探索了一种基于炔基碳金属化反应的机理, 反应机理如 Scheme 14 所示.

1.2 *E*-烯烃的合成

1.2.1 取代烷烃消除反应

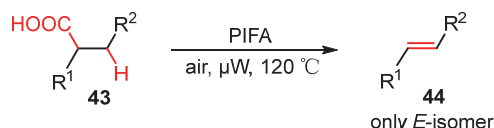
2016 年, 刘峰等^[49]采用微波加热的方法, 在 PIFA [PhI(OCOFCF₃)₂]作为氧化剂的条件下, 实现了苯乙酸直接脱羧消除制备烯烃. 这种反应以商用的试剂 PIFA 作为氧化剂, 可以得到中等到良好的烯烃产量, 而且得到单一构型的 *E*-烯烃 **44** (Scheme 15). 同年, 童荣标课题



图式 14 银催化的炔烃的氢烷基化反应可能的反应机理

Scheme 14 Possible mechanism of hydrogenalkylation of alkynes catalyzed by silver

Reproduced from Ref. [48] with permission from the American Chemical Society



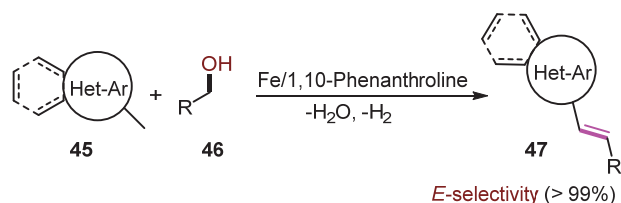
图式 15 苯乙酸直接脱羧消除制备烯烃

Scheme 15 Preparation of olefin by direct decarboxylation of phenylacetic acid

Reproduced from Ref. [49] with permission from the American Chemical Society

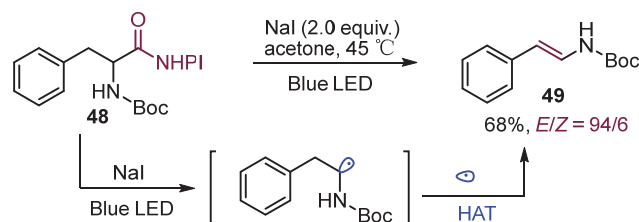
组^[50]描述了一种铜催化的环氧化合物区域选择性和立体定向脱氧制备烯烃的反应. 其中 Cu/重氮化合物组合是一种有效的催化体系, 可用于多种环氧化合物区域选择性和立体定向脱氧制备烯烃, 烯烃的构型取决于环氧化合物的构型. 反应对多种官能团具有耐受性. 文中还实现了二环氧化合物区域选择性单脱氧生成烯基环氧化合物.

2019 年, Banerjee 课题组^[51]提出了铁催化的甲基取代 *N*-杂芳炔 **45** 与伯醇 **46** 发生 α -烯化反应, 得到 *E*-选择性烯烃 (Scheme 16). 这种催化脱氢偶联反应可以制备一系列具有优异的选择性 (*E*>99%) 官能化的 *E*-烯烃 *N*-杂芳炔. 该方法可耐受吡啶、吡嗪、喹啉类、苯并噻唑、苯并噻唑和异喹啉类等, 并可扩展到芳基、烷基和异芳醇衍生物, 产率可达 91%. 具有硝基、三氟甲基、卤化物 (Cl, Br)、1,3-二氧酮、内烯烃和烯丙基醚官能团的伯醇能发生反应. 文中对油醇、萘普生衍生物进行了功能化, 并合成了抗疟药加利平. 氙标记实验等机制研究发现醇类的苄基 C—H/D 键和烯胺中间体参与反应.



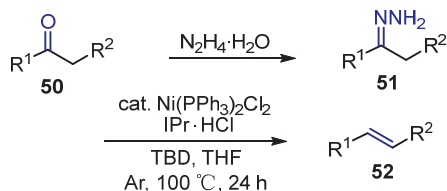
图式 16 铁催化的甲基取代 *N*-杂芳烃与伯醇发生 α -烯化反应
Scheme 16 Fe-catalyzed α -olefination of methyl-substituted *N*-heteroarenes with primary alcohols
 Reproduced from Ref. [51] with permission from the American Chemical Society

2021 年, 陈翔宇课题组^[52]提出了一种完全不同的策略, 通过电子给体-受体(EDA)配合物, 从简单的容易获得的起始材料中(醇、胺和羧酸酐)选择性合成烯烃 **49** (Scheme 17). 转化是通过碱盐对活化底物的 EDA 配合物进行光激活, 然后从原位生成的烷基自由基中消除氢原子来实现的. 该方法操作简单, 直接, 不需要光催化剂和过渡金属, 具有较高的区域选择性和立体选择性.



图式 17 电子给体-受体反应脱羰基策略
Scheme 17 Decarbonylation strategies for electron donor-acceptor reactions
 Reproduced from Ref. [52] with permission from the Royal Society of Chemistry

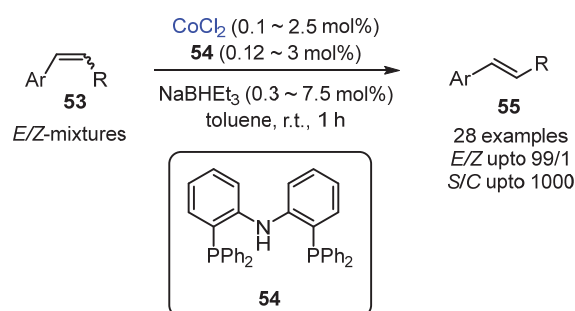
2022 年, 李朝军等^[53]发现了胍介导的镍催化的酮的立体选择性烯化反应. 这种反应以天然丰富的亚甲基酮 **50** 作为原料, 在镍催化和胍的介导下合成了各种烯烃衍生物 **52** (Scheme 18). 该反应的底物适用范围广, 官能团兼容性好, 反应条件温和, 且具有较高的化学和立体选择性, $E:Z > 95:5$, 副产物只有环境友好的 N_2 、 H_2 和 H_2O . 此外, 用此方法可以实现具有较高产率的克级合成和医药中间体的合成. 这种廉价的镍催化体系提供了一种高效可靠的获得多功能烯烃的途径.



图式 18 胍介导的镍催化酮的立体选择性烯化反应
Scheme 18 Nickel-catalyzed stereoselective alkenylation of ketones mediated by hydrazine
 Reproduced from Ref. [53] with permission from the American Chemical Society

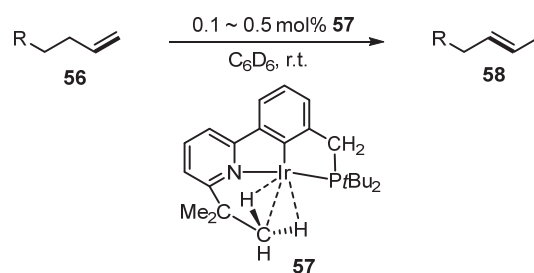
1.2.2 烯烃异构化反应

控制碳-碳双键迁移的选择性可以获得立体化学定义的烯烃, 这些烯烃对制药、食品、香料、材料和石化领域至关重要. 2020 年, 夏远志等^[54]开发了一种高效的钴催化的 β -取代苯乙烯 **53** 的异构化反应, 获得了具有良好功能团耐受性和高立体选择性的 *E*-烯烃 **55** (Scheme 19). 反应以氨基二膦为配体, 以 *Z*-和 *E*-烯烃的混合物为起始原料, 钴催化剂用量为 0.1 mol %, 即可得到高选择性的 *E*-烯烃($E:Z$ 高达 99:1). 初步的机理研究表明, 钴(I)-氢化物和苄基钴可能参与了反应.



图式 19 钴催化的 β -取代苯乙烯 *Z-E* 异构化反应
Scheme 19 Cobalt-catalyzed *Z* to *E* isomerization of β -substituted styrenes
 Reproduced from Ref. [54] with permission from the American Chemical Society

2017 年, 黄正等^[55]制备了一种以吡啶-磷化氢铱形配体为唯一配体的 Ir 配合物($tBuNC^P$)Ir **57**. 这种配合物在烯烃位置异构反应中表现出很高的活性和良好的区域和立体选择性, 使单一构型的 1-烯烃 **56** 异构化为 *E*-2-烯烃 **58** (Scheme 20), 其 $E:Z > 90:10$. 这类反应具有广泛的官能团耐受性, 使用 0.005 mol% 的催化剂, 转化率(TON)可达 19000, 并实现了 100 克级别的反应.



图式 20 铱催化的构型单一的 1-烯烃异构化生成 *E*-2-烯烃
Scheme 20 Iridium catalyzed monoisomerization of 1-alkenes to trans-2-alkenes
 Reproduced from Ref. [55] with permission from John Wiley and Sons

2019 年, König 等^[56]报道了可见光-钴催化剂催化的烯烃的可控异构化. 可见光与 Co 催化相结合可以实现烯烃的热力学异构化和动力学异构化. 以 **Xantphos** 作为配体, 得到最稳定的异构体, 而以 **DPEphos** 作为配

体, 可以选择性地控制末端烯烃的异构化(反应通式见 Scheme 21), $E:Z > 90:10$. 使用 4CzIPN 作为光敏剂可以加速这两种反应, 使用 4CzIPN 和 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 可以在没有配体的情况下有效地将外环烯烃 **59** 转化为相应的内环产物 **60**. 机理研究表明, Co^{I} 参与了 $\text{Co}-\text{H}$ 的生成, $\text{Co}-\text{H}$ 加入烯烃, 引发异构化.

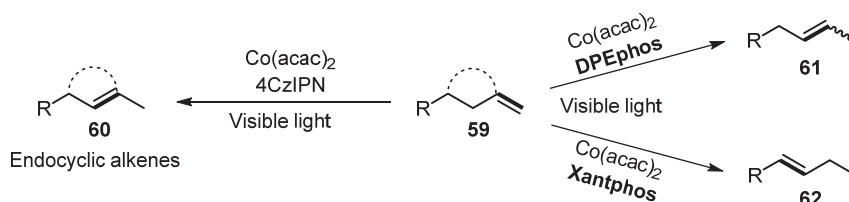
同年, Schoenebeck 课题组^[57]报道了一种镍催化的分子内自由基迁移制备 E -烯烃. 此反应使用原子经济的镍催化剂 **64** 催化分子内 1,3-氢原子迁移, 在室温下 3 小时内生成 E -烯烃 **65**(反应式和迁移过程见 Scheme 22). 这类反应操作简单, 易于净化, 不需要额外的试剂, 并具有官能团耐受性, 反应时间短, 反应条件温和.

2022 年, Filonenko 课题组^[58]描述了一种锰钳形配合物 **67** 催化烯烃位置的异构化反应. $\text{Mn}(\text{I})$ 催化剂中的

$\text{N}-\text{H}$ 协同作用有效地促进了烯烃的位点控制, 这种 $\text{N}-\text{H}$ 协同功能可以使多种烯丙苯 **66** 高效的转化为高价值的 1-丙烯苯 **67**, 得到几乎定量的产率和优良的立体选择性(反应式和催化剂结构如 Scheme 23), 其 $E:Z > 85:15$.

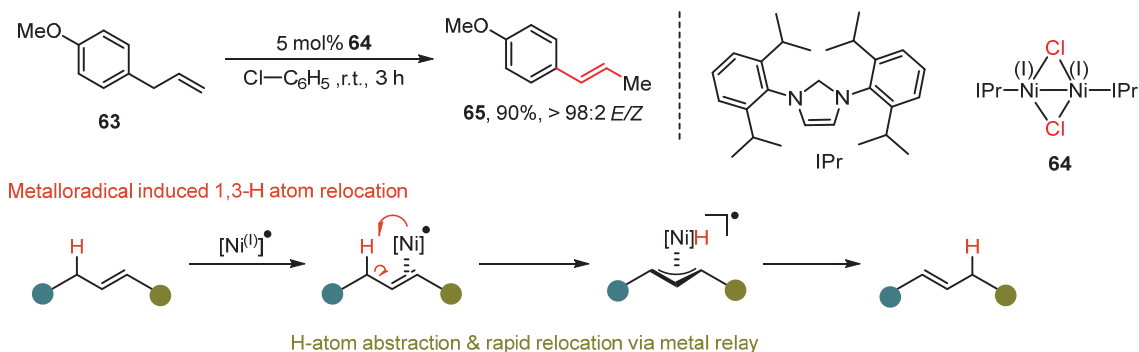
1.2.3 烯烃偶联反应

2017 年, Ott 课题组^[59]报道了两种不同醛分子间还原性偶联形成的不对称烯烃的反应. 反应的选择性是通过顺序离子机制实现的, 其中膦酰磷酸酯 **69** 与第一醛 **70** 反应生成磷酸烯炔中间体 **71**, 在氢氧根激活后, 与第二醛 **72** 反应生成不对称的 E -烯烃 **73**. 此反应不含过渡金属, 在室温下几分钟即可反应完成, 得到极好的产率(反应可能的流程见 Scheme 24), 而且可以得到单一的 E -选择性产物.



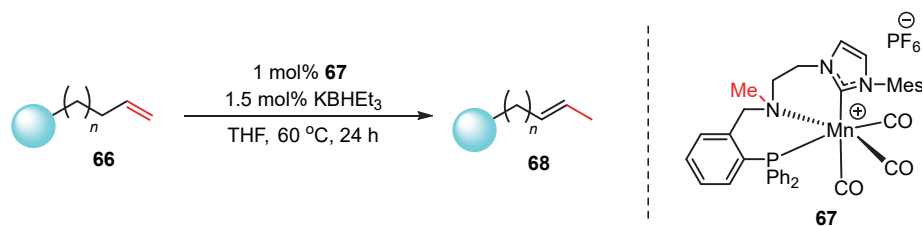
图式 21 可见光-钴催化烯烃选择性异构化

Scheme 21 Visible-light-cobalt catalyzed selective isomerization of olefin
Reproduced from Ref. [56] with permission from John Wiley and Sons



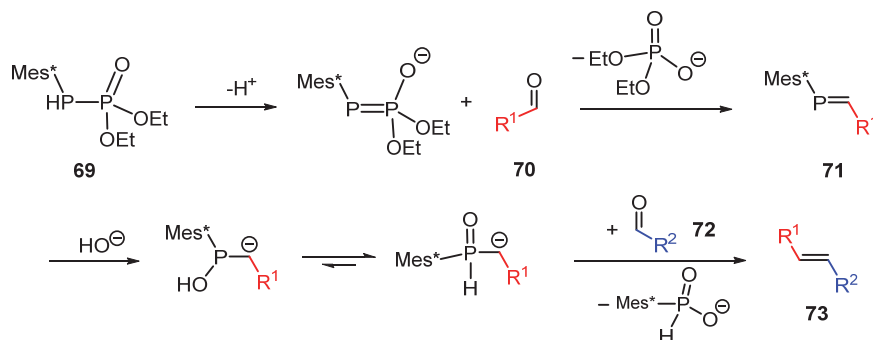
图式 22 $(\text{Ni})^{\text{I}}$ -催化分子内 1,3-氢原子迁移

Scheme 22 $(\text{Ni})^{\text{I}}$ -catalyzed intramolecular 1,3-hydrogen atom relocation
Reproduced from Ref. [57] with permission from the American Association for the Advancement of Science



图式 23 $\text{Mn}(\text{I})$ 钳形配合物通过 $\text{N}-\text{H}$ 协同作用催化烯烃位移的转换

Scheme 23 $\text{Mn}(\text{I})$ pincer complexes catalyzed olefin transposition via $\text{N}-\text{H}$ cooperativity
Reproduced from Ref. [58] with permission from the American Chemical Society

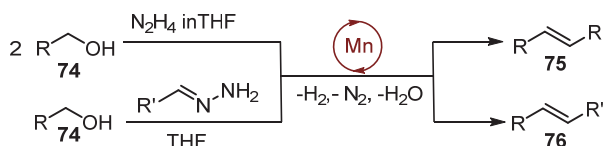


图式 24 磷酰磷酸酯促进的醛的交叉偶联反应

Scheme 24 Cross-coupling of aldehydes facilitated by phosphonyl phosphonate esters

Reproduced from Ref. [59] with permission from the American Chemical Society

2018 年, Milstein 等^[60]实现了锰催化的醇 **74** 与肼/腙脱氢偶联反应制备烯烃. 该方法在肼的存在下可以将伯醇直接转化为烯烃, 还可以通过醇与腙反应合成混合烯烃. 反应利用锰催化剂 $(\text{Pr-PN}^{\text{HP}})\text{Mn}(\text{H})(\text{CO})_2$, 在没有添加碱或氢受体的情况下, 生成 *E*-烯烃 **75**, **76** (Scheme 25), *E*:*Z*>90:10.

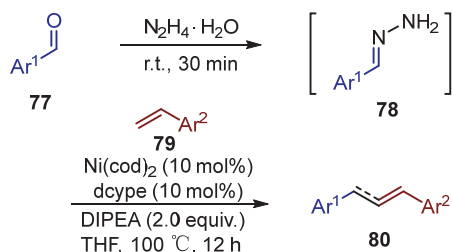


图式 25 锰催化的醇与肼/腙脱氢偶联直接转化烯烃

Scheme 25 Manganese catalyzed dehydrogenation of alcohol to hydrazine/hydrazone directly to alkenes

Reproduced from Ref. [60] with permission from John Wiley and Sons

同年, 李朝军等^[61]报道了一种镍催化的醛 **77** 与芳基烯烃 **79** 的脱氢 Heck 偶联反应. 这一策略在没有卤化物或氧化剂的情况下顺利进行, 释放氢气、氮气和水这些无害的副产物 (Scheme 26). 借助杂原子整合效应, 获得了优异的区域选择性, 得到 *E*-烯烃产物 **80**, *E*:*Z*>90:10. 反应具有广泛的底物范围, 对酮类、酯类、酚类、游离胺类、酰胺类等官能团具有耐受性. 对药物和生物分子的修饰说明了该方法的通用性和实用性.

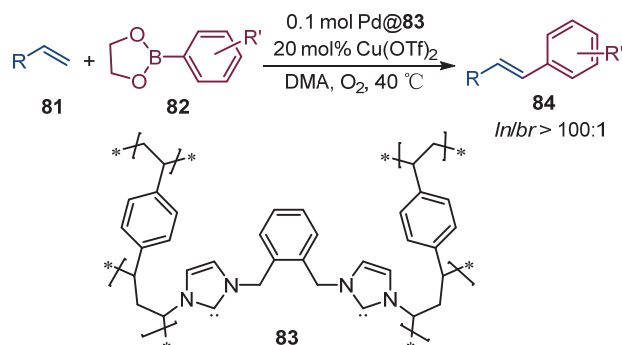


图式 26 镍催化的芳基烯烃与醛的脱氢 Heck 偶联反应

Scheme 26 Direct dehydrogenative alkyl Heck-couplings of aryl alkenes with aldehydes catalyzed by nickel

Reproduced from Ref. [61] with permission from Springer Nature

2019 年, 丁云杰课题组^[62]报道了通过预配位溶剂热聚合策略制备单核 Pd-金属化多孔有机聚合物催化剂 (Pd@**83**), 用于研究多相氧化 Heck 反应, 选择性地生成了线性 *E*-产物 **84**. 配体中 POP-9 **83** 的选择性最好 (线性: 支链产物 >100:1), 得到单一的 *E*-烯烃产物. 反应还需要氧气和 20 mol% $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ 的参与下完成, 反应式和 POP-9 **83** 结构如 Scheme 27 所示.

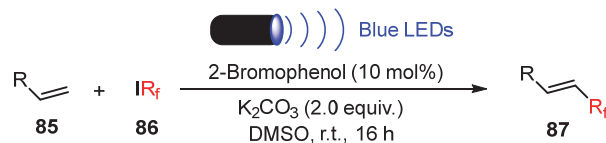


图式 27 Heck 氧化反应式和 POP-9 结构图

Scheme 27 Oxidative Heck reactions and ligands structure of POP-9

Reproduced from Ref. [62] with permission from John Wiley and Sons

同年, 贺春阳课题组^[63]报道了一种以 2-溴酚为催化剂可见光促进的烯烃和炔烃的氟烷基化反应. 文中以 2-溴酚为催化剂, 以氟烷基碘化物 **86** 为底物, 在可见光的照射下实现了烯烃 **85** 的 Heck 偶联反应, 主要得到 *E*-烯烃产物 **87** (Scheme 28), 产物 *E*:*Z*>69:1.



图式 28 2-溴酚催化的烯烃与氟烷基碘化物的 Heck 偶联反应

Scheme 28 2-Bromophenol catalyzed Heck coupling reaction of alkenes with fluoroalkyl iodide

Reproduced from Ref. [63] with permission from the Royal Society of Chemistry

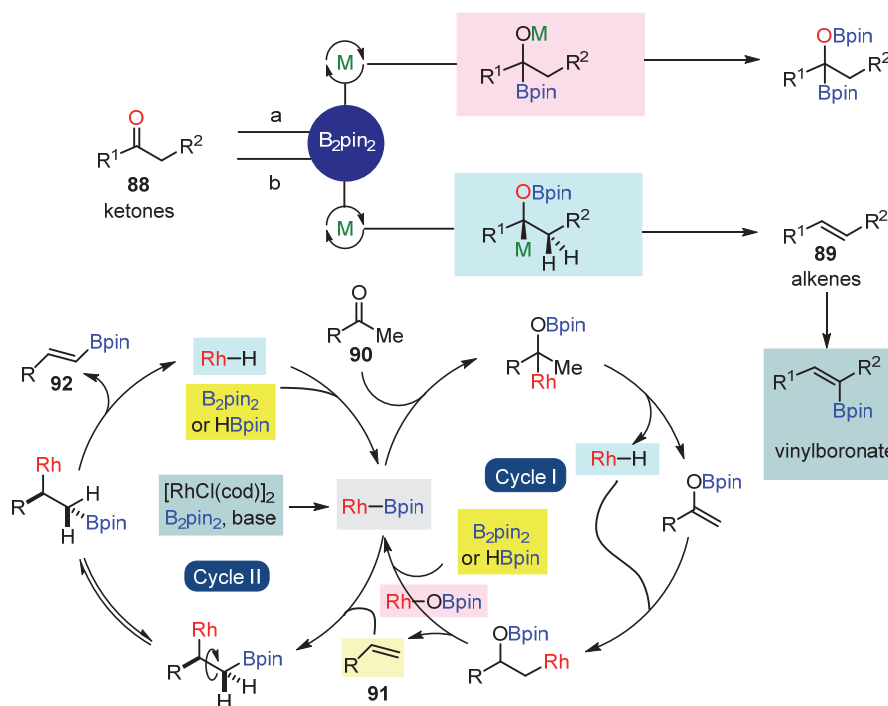
2020 年, 赵万祥等^[64]报道了在铑催化下, 酮 **88** 与 B_2pin_2 发生脱氧和硼化反应, 有效地生成烯炔 **89**、乙烯基硼酸和乙烯基二硼酸. 这些反应具有反应条件温和、底物范围广、官能团相容性好等特点. 机理研究表明, 酮 **90** 首先经过 Ru 催化脱氧, 经烯酸硼中间体生成烯炔 **91**, 随后由 Ru 催化烯炔脱氢硼化生成乙烯基硼酸 **92** 和乙烯基二硼酸产物(反应机理见 Scheme 29), $E:Z > 76:24$.

2022 年, 邱仁华课题组^[46]报道了 Cu(I)催化 3-芳基苯并呋喃-2(3*H*)-酮 **93** 的叔 $C(sp^3)$ -H 键的 C-H 烯基化反应, 以 99/1 区域选择性生成含季碳中心的 *Z*-和 *E*-苯乙烯. 其中 *E*-烯炔 **95** (16 例, 产率达 94%, $E:Z$ 达 99:1). 此方法可以使 3-芳基苯并呋喃-2(3*H*)-酮 **93** 与烯炔 **94** 在铜催化下发生区域选择性 C-H 烯基化反应(Scheme 30).

1.2.4 烯炔复分解反应

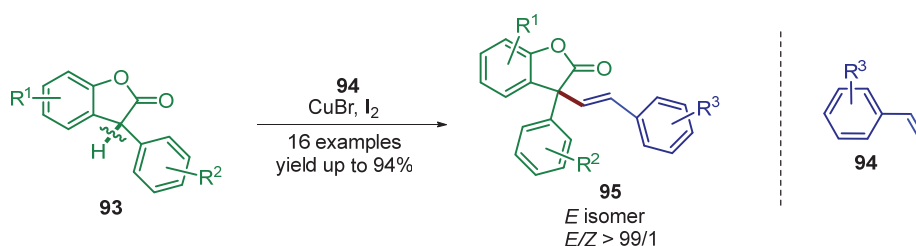
2016 年, Hoveyda 课题组^[65]报道了动力学控制的钼选择性催化的烯炔复分解反应. 此反应通过动力学上 *E*-选择性交叉复分解反应生成了热力学上不受欢迎的烯炔氯化物 **99** 和氟化物, 而且具有较高的产率和特殊的立体选择性(Scheme 31). 反应使用 1.0~5.0 mol% 的钼催化剂, 钼催化剂以空气和水分稳定的石蜡颗粒的形式参与反应.

2019 年, Klarek 等^[66]报道了聚乙二醇介导的乙烯基硼酸与烯炔的可循环硼化偶联反应(Scheme 32). (*E*)-烯基硼酸 **102** 具有较高的产率和良好的立体、区域选择性. 最佳的策略通过应用 2 或 4 mol% 的 Ru 催化剂进行乙烯基硼酸盐 **101** 与端基烯 **100** 的交叉偶联, 可重复 8~16 次.



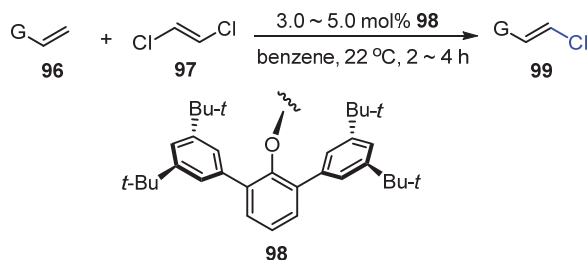
图式 29 铑催化的酮与 B_2pin_2 发生的脱氧和硼化反应

Scheme 29 Rhodium-catalyzed deoxygenation and boration of ketone with B_2pin_2
Reproduced from Ref. [64] with permission from the American Chemical Society



图式 30 Cu(I)催化 3-芳基苯并呋喃-2(3*H*)-酮叔 $C(sp^3)$ -H 键的 C-H 烯基化反应

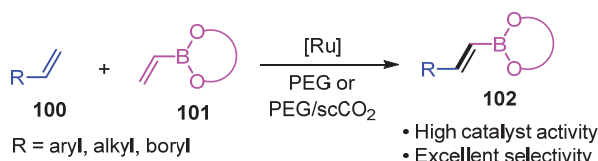
Scheme 30 Cu(I)-catalyzed C-H alkenylation of tertiary $C(sp^3)$ -H bonds of 3-aryl benzofuran-2(3*H*)-ones
Reproduced from Ref. [46] with permission from the American Chemical Society



图式 31 钼催化的烯烃的复分解反应选择性制备卤代烯烃

Scheme 31 Molybdenum-catalyzed selective preparation of halogenated olefin by olefin metathesis reaction

Reproduced from Ref. [65] with permission from American Association for the Advancement of Science



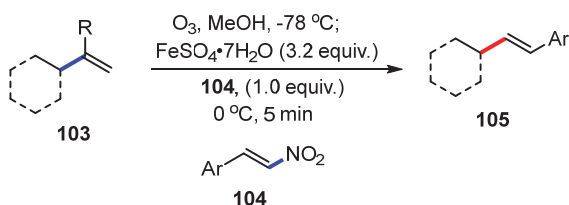
图式 32 聚乙二醇介导的乙烯基硼酸盐与烯烃的可循环硼化偶联

Scheme 32 PEG-mediated recyclable borylative coupling of vinyl boronates with olefins

Reproduced from Ref. [66] with permission from Elsevier Inc.

所述方法可重复使用催化剂和溶剂, 减少或消除挥发性有机溶剂的使用和最终产品中的金属含量, 并获得较高的转化数(TON 高达 440), $E:Z > 84:16$.

Kwon 等^[67]研究了臭氧/ Fe^{II} 介导的脱烷基烯化反应. 反应是通过臭氧/ Fe^{II} 介导的自由基取代反应, 由易得的原料烯烃 **103** 与 β -硝基苯乙烯 **104** 合成(Scheme 33). 反应在温和的条件下进行, 具有良好的效率和高的立体选择性, 并且耐受一系列官能团. 利用该方法实现了天然产品异桑辛素和药物(E)-位变异烟碱的合成, 证明了该策略的适用性. 且不同取代基的产物大部分选择性为 $E:Z > 18:1$.

图式 33 臭氧/ Fe^{II} 介导的脱烷基化烯化反应

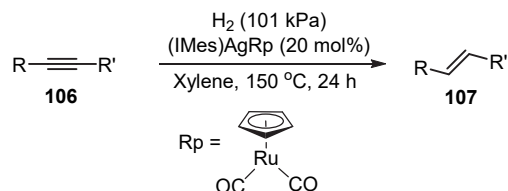
Scheme 33 Reaction of ozone/ Fe^{II} -mediated dealkenylative alkenylation

Reproduced from Ref. [67] with permission from John Wiley and Sons

1.2.5 炔烃加成反应

2015 年, Mankad 课题组^[68]报道了一种 Ag-Ru 异双金属配合物催化剂, 对炔烃 **106** 半氢化反应有着高选择

性(Scheme 34). 以二苯乙炔为底物进行半氢化反应, 可以实现较高的 E -选择性, $E:Z > 90:10$. 在其他可还原官能团(如醛、酮、烯烃和腈)的存在下, 炔的选择性同样显著.

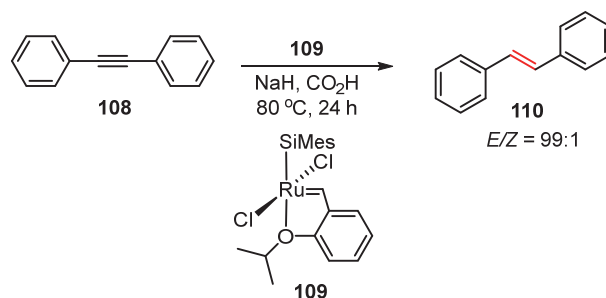


图式 34 Ag-Ru 杂双金属催化炔烃选择性半氢化

Scheme 34 Ag-Ru heterobimetallic catalyzed selective semi-hydrogenation of alkynes

Reproduced from Ref. [68] with permission from the American Chemical Society

2016 年, Grela 课题组^[40]制备了一种 Ru 催化剂 **109**, 并将其应用于炔烃选择性半氢化制烯烃. 在 80 °C 和甲酸、NaH 的条件下, 以均相 Ru 配合物 **109** 为催化剂, 实现了炔烃 **108** 的高选择性半氢化反应. 通过对配体的选择可实现对半氢化反应的高度立体选择(Scheme 35). 其第二代催化剂对 E -烯烃有高度选择性. 催化反应可以在温和的条件下进行, 对于各类官能团的炔烃都有高度的选择性.

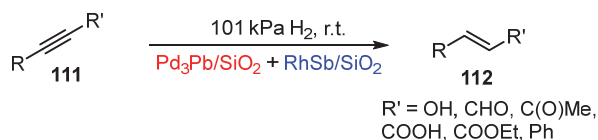
图式 35 钌催化的炔烃的半氢化反应制备 E -烯烃

Scheme 35 Ruthenium catalyzed E -selective semihydrogenation of alkynes

Reproduced from Ref. [40] with permission from the American Chemical Society

同年, Komatsu 课题组^[69]制备了一种金属化合物 (Pd_3Pb)作为高选择性的炔半氢化催化剂. 含有醛、酮、羧酸和酯基的各种炔烃氢化得到相应的 E -烯烃 **112** (Scheme 36), 其 $E:Z > 99:1$. 密度泛函理论(DFT)计算表明, Pd_3Pb 具有理想的吸附性能, 其表面含有炔烃, 同时释放烯烃. 由 $\text{Pd}_3\text{Pb}/\text{SiO}_2$ 组成的炔烃半氢化串联催化体系和由 RhSb/SiO_2 组成的烯烃异构串联催化体系可实现功能化炔烃的一锅 E -烯烃合成.

2018 年, Jackowski 课题组^[70]研发了一种 Pd 和 ZnI_2 结合的催化体系, 并应用于炔烃 **113** 的选择性半氢化反应. 此催化体系下, 101 kPa 的 H_2 和 THF 在 25 °C 条件

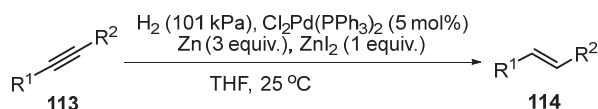


图式 36 $\text{Pd}_3\text{Pb}/\text{SiO}_2$ 和 RhSb/SiO_2 协同催化的炔烃的一锅 *E*-烯烃合成

Scheme 36 $\text{Pd}_3\text{Pb}/\text{SiO}_2$ and RhSb/SiO_2 cocatalyzed one-pot *E*-olefin synthesis of alkynes

Reproduced from Ref. [69] with permission from the American Chemical Society

下可以实现对 *E*-烯烃 **114** 高效选择性(Scheme 37). ZnI_2 的加入至关重要, 在两个层面上参与反应: 通过 $\text{I}_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ 生成 Pd^0 和 *E*-选择性半氢化, 并且 ZnI_2 能够与 Pd^0 结合可以促进异构化, 不生成烷烃. 该催化剂能够在温和的条件下保持对 *E*-烯烃的高度选择性, 其 *E*:*Z*>96:4.

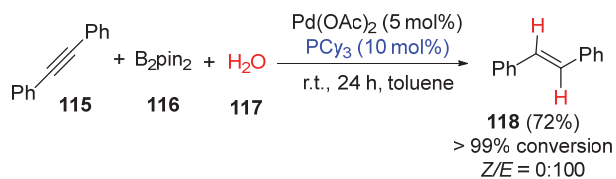


图式 37 Pd 和 ZnI_2 催化的炔烃的选择性半氢化

Scheme 37 Pd and ZnI_2 catalyzed selective semi-hydrogenation of alkynes

Reproduced from Ref. [70] with permission from the American Chemical Society

2018 年 Prabhu 课题组^[43]报道了一种均相 Pd 催化剂催化的以水 **117** 为氢源催化炔烃半加氢反应. 在室温下以二硼试剂 **116** 为介导, 通过合理的配体选择, 完成了转移氢化反应, 可以实现对 *E*-烯烃的高度选择性(Scheme 38). 利用 PCy_3 配体合成 *E*-烯烃, 有着较高的立体选择性. 此均相催化剂对催化合成 *E*-二苯乙烯 **118** 有较高的化学和立体选择性, 催化条件同样较为温和.



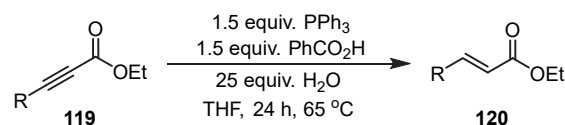
图式 38 钯催化的炔烃半氢化反应

Scheme 38 Palladium-catalyzed semi-hydrogenation of alkynes

Reproduced from Ref. [43] with permission from John Wiley and Sons

2018 年, Whittaker 课题组^[71]研究了一种温和的、膦介导的均相催化剂, 并应用于炔烃的半氢化反应, 实现了高度化学和立体选择性. 在 65 °C 和 THF 溶剂下, 膦介导的均相催化剂可以实现对炔酯 **119** 的高度 *E*-选择性(Scheme 39). 芳香酮和脂肪酮都可以获得高转化率的 *E*-烯酮 **120**, 其 *Z*:*E*>96:4. 结果表明此类均相催化剂对炔酯、炔酸和炔酮等具有高度化学和立体选择性,

反应条件温和, 具有很高的可操作性.

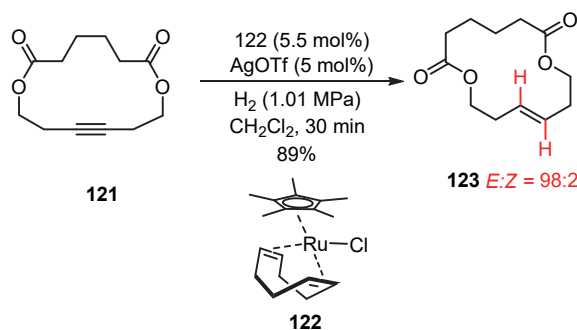


图式 39 膦介导的炔烃半氢化反应

Scheme 39 Phosphine-mediated semi-hydrogenation of alkynes

Reproduced from Ref. [71] with permission from the Royal Society of Chemistry

2019 年, Furstner 等^[72]利用研发的一类 Ru 催化剂, 成功运用于结构复杂的炔烃的选择性半氢化反应, 并展示出高效的 *E*-选择性^[73], 达到 *E*:*Z*=98:2. 在 101 kPa H_2 的低氢压和二氯甲烷为溶剂的条件下, 对炔烃有高效的 *E*-选择性(Scheme 40). 在 $[\text{Cp}^*\text{Ru}]$ 基催化剂 **122** 的辅助下, 内炔 **121** 通过转氢化反应得到 *E*-烯烃 **123**, 涉及 σ -配合物和金属环丙烯的途径, 解释了这个结果. $[\text{Cp}^*\text{Ru}]$ 催化炔烃半氢化反应在温和的条件下即可得到高度化学选择性和立体选择性.



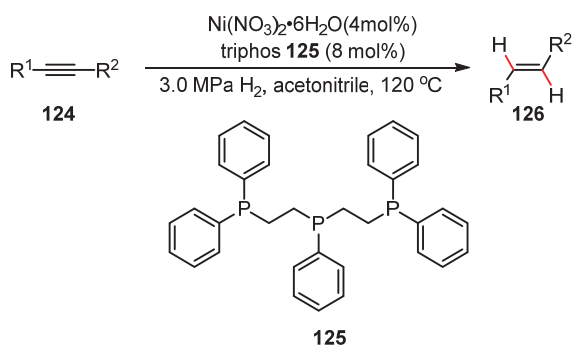
图式 40 钌催化选择性炔烃半氢化反应

Scheme 40 Ru-catalyzed selective semi-hydrogenation of alkynes

Reproduced from Ref. [73] with permission from the Royal Society of Chemistry

2019 年 Beller 课题组^[45]制备了一种无负载的镍催化剂, 并将催化剂用于炔烃的选择性半氢化反应. 利用 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 为催化剂前驱体合成纳米粒子, 在 120 °C 和 3.0 MPa 的 H_2 的条件下, 加入特定的多齿配体 **125**, 可以实现炔烃 **124** 的高度立体选择性半加氢反应, 得到的分子催化剂对 *E*-烯烃产物 **126** 具有很高的选择性(*E*:*Z*>99:1) (Scheme 41). 镍催化剂对含有内炔和末端炔以及不同取代基和官能团的炔烃都有较高的化学和立体选择性.

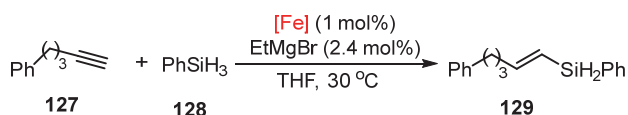
2020 年, 朱守非课题组^[74]开发了一种 Fe 催化的末端炔 **127** 和内部炔与伯硅烷 **128** 的硅氢化反应. 在 30 °C 和 THF 溶剂条件下, 该催化剂可以实现炔烃的硅氢化反应, 且具有较高的化学选择性, 通过对 Fe 配体的

图式 41 镍催化的炔烃的半氢化反应制备 *E*-烯烃

Scheme 41 Preparation of *trans*-olefin by nickel-catalyzed semi-hydrogenation of alkynes

Reproduced from Ref. [45] with permission from John Wiley and Sons

调整可以实现高度立体选择性, 能够高效的实现 *E*-选择性转化(Scheme 42), 其 *E*:*Z*>92:8. 此外, 该催化体系可以通过简单地改变配体上的取代方式来改变各种炔烃的区域选择性, 并表现出优异的活性.

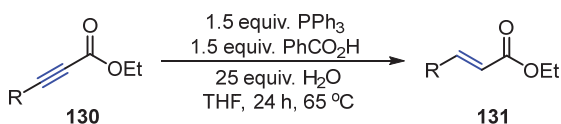


图式 42 铁催化的炔烃氢硅化反应

Scheme 42 Iron catalyzed hydrosilylation of alkynes

Reproduced from Ref. [74] with permission from the American Chemical Society

2018 年, Whittaker 课题组^[71]报道了膦介导的炔烃选择性还原生成 *E*-烯烃. 该还原反应条件温和, 还原产率高, 并具有良好的官能团兼容性(Scheme 43), 其 *E*:*Z*>96:4.

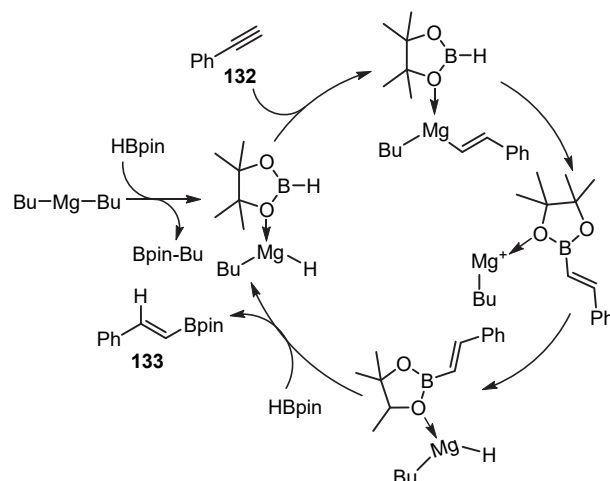
图式 43 膦介导的炔烃选择性还原生成 *E*-烯烃

Scheme 43 Phosphine mediated selective reduction of alkynes to *E*-alkenes

Reproduced from Ref. [71] with permission from the Royal Society of Chemistry

2019 年 Rueping 课题组^[75]发现了一种镁催化的炔烃的硼氢化反应. 这种镁催化的炔烃硼氢化反应可以广泛地适用于末端炔烃、对称和不对称内炔烃, 并与许多官能团可以相容. 证明了在相对温和的反应条件下和较低的催化剂负载下(7~10 mol%), 市售 MgBu_2 是一种可以获得良好产量和选择性的活性催化剂. 此外, 经过 DFT 计算和实验表明, 炔 132 的硼氢化是通过原位形成 BuMgH 物种, 随后发生氢金属化, 然后经过 Mg/B 交换, 再生成活性 BuMgH 物种并释放相应的乙烯硼烷产物

133 (Scheme 44), 其产物 *E*:*Z*>99:1.

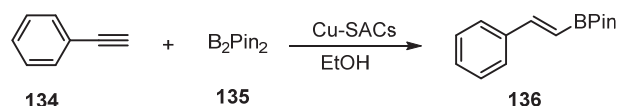


图式 44 镁催化的炔烃硼氢化机理

Scheme 44 Mechanism of magnesium catalyzed borohydrogenation of alkynes

Reproduced from Ref. [75] with permission from John Wiley and Sons

2019 年, 李亚栋课题组^[76]制备了一种二氧化铈负载的单原子 Cu 催化剂, 这种催化剂在多种炔烃的选择性硼氢化反应中表现出较高的活性. 在乙醇氛围下可以实现苯炔炔 134 的硼氢化, 调整 Cu 催化剂结构可以得到相应的 *E*-烯烃 136 (Scheme 45), 其 *E*:*Z*>99:1. 增强的活性源于更多的离子型 $\text{Cu}-\text{O}$ 键, 通过解离乙醇分子, 促进关键中间体铜乙基氧化物的形成, 从而加速炔烃的硼氢化反应. 控制多相 Cu 催化剂中 $\text{Cu}-\text{O}$ 键极性, 从而调节其在硼氢化反应中的活性, 由此获得高度的化学和立体选择性.



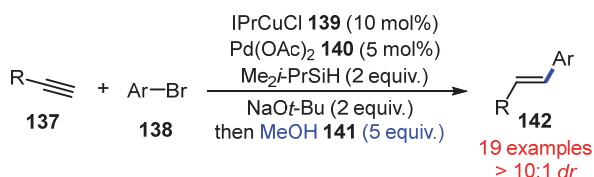
图式 45 铜单原子催化剂催化的炔烃的硼氢化加成反应

Scheme 45 Copper single-atom catalyst catalyzed hydroboration addition of alkynes

Reproduced from Ref. [76] with permission from Elsevier Inc.

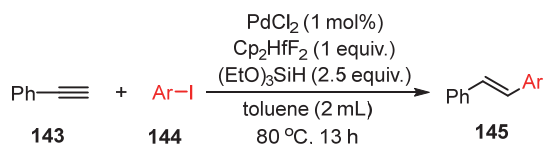
2018 年, Lalic 等^[77]报道了钯和铜催化剂协同催化末端炔 137 的非对映选择性氢芳烃化反应. 这种偶联氢化反应的选择性可以通过改变醇添加剂的化学计量数来控制, 使用相同的钯和铜催化剂的组合, 高度选择性地合成芳烯的 *E* 和 *Z* 非对映异构体. 这种氢芳基化反应具有良好的底物兼容性, 对于酯类、腈类、烷基卤化物、环氧化合物、氨基甲酸酯、缩醛、醚、硅基醚和硫醚等均可反应. 在 60 °C 甲醇 141 条件下可以实现高度 *E*-选择性(Scheme 46). 选择性通过醇添加剂的用量来简单调控, 反应条件温和, 且有较高的化学选择和立体选择性. 机理实验表明, 钯和铜催化剂在 *Z*-和 *E*-选择性氢化

反应中的作用不同. 虽然两者都参与了 Sonogashira 偶联, 但在 *Z*-选择性反应中, 半还原主要是由铜催化剂 **139** 促进的, 而在 *E*-选择性反应中, 半还原和异构化都需要钯催化剂 **140**.



图式 46 铜和钯催化的串联 Sonogashira 偶联和半还原反应
Scheme 46 Copper and palladium catalyzed series Sonogashira coupling and semi-reduction reaction
Reproduced from Ref. [77] with permission from the American Chemical Society

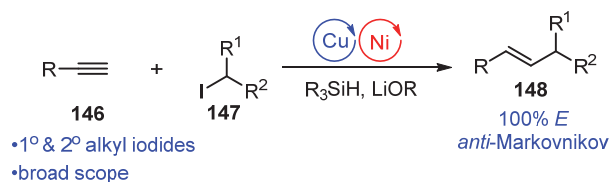
2018 年 Sakai 课题组^[78]研发了由二氯化钯的催化体系, 实现了炔 **143** 和芳基碘化物 **144** 的还原交叉偶联, 合成相应的 *E*-烯烃 **145**. 在 80 °C 条件下, 该催化体系催化端炔加成生成相应的 *E*-烯烃(Scheme 47), 其 *E*:*Z*>94:6. 反应体系中生成的氢化钯区域选择性地添加到末端炔烃中, 以提供烯基钯中间体, 该中间体很容易发生金属转化, 产生相应的钯(II)配合物, 进而转化为相应的烯烃产物. 这种还原偶联可选择性地应用于具有烷基、卤素、酯、硝基、杂环、硼酯和内炔等多种官能团的 *E*-烯烃的制备.



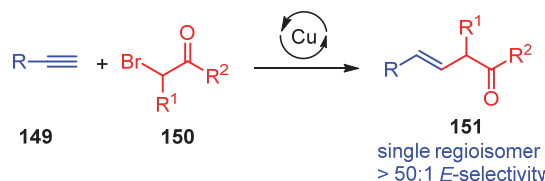
图式 47 钯催化末端炔与芳基碘化物的还原偶联反应
Scheme 47 Palladium-catalyzed reductive coupling reaction of terminal alkynes with aryl iodides
Reproduced from Ref. [78] with permission from John Wiley and Sons

2019 年 Lalic 课题组^[79]建立了一种以末端炔 **146** 和烷基碘化物 **147** 为原料, 立体定向合成 *E*-烯烃 **148** 的方法. 氢烷基化反应是在铜和镍催化剂的协同作用下进行的, 具有良好的反马氏选择性. 在室温条件下, 铜镍双催化剂可以高效催化端炔烃的氢烷基化, 可以达到完全的 *E*-选择性(Scheme 48). 反应有着广泛的底物范围, 可以在酯、腈、芳基溴、醚、烷基氯化物、苯胺和各种含氮的异芳烃化合物的存在下完成.

2021 年, Lailc 课题组^[80]研发了一种 Cu 催化的末端炔 **149** 与 α -溴羰基 **150** 立体选择性偶联生成功能化 *E*-烯烃 **151** 的方法. 在室温条件下反应可实现高度的 *E*-选择性(Scheme 49). 同时还具有广泛的底物范围, 可以在缩醛、环氧化物、芳基氯化物和异芳烃的存在下完成, 均有高度的选择性. 机理实验表明, 炔加氢铜化得到的炔



图式 48 铜和镍催化的末端炔的反马氏氢烷基化反应
Scheme 48 Copper and nickel catalyzed anti-markovnikov hydroalkylation of terminal alkynes
Reproduced from Ref. [79] with permission from the American Chemical Society



图式 49 铜催化的末端炔与 α -溴羰基立体选择性偶联
Scheme 49 Cu-catalyzed stereoselective coupling of terminal alkynes and α -bromo carbonyls
Reproduced from Ref. [80] with permission from the American Chemical Society

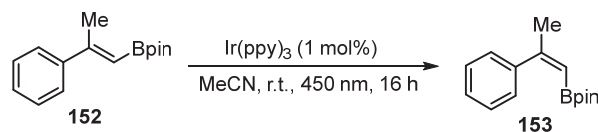
基铜中间体直接烷基化是通过单电子转移途径完成的. 反应条件温和, 选择性高.

2 三取代烯烃的合成

2.1 *Z*-烯烃的合成

2.1.1 烯烃异构化反应

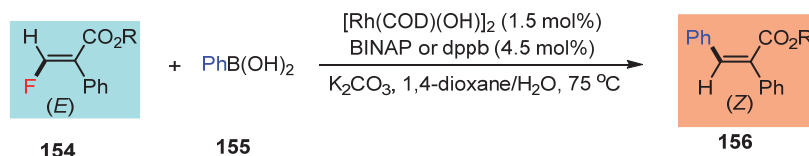
2018 年, Gilmour 课题组^[81]报道了苯乙烯硼化合物 **152** 在光照条件下发生异构化生成高选择性的三取代烯烃 **153** 的反应(Scheme 50). 同时对易获得的 *E*-异构体进行直接的光催化异构化, 可以直接获得具有高立体选择性的更具挑战性的 *Z*-异构体, 其 *Z*:*E*=94:6.



图式 50 苯乙烯基硼 *E*-*Z* 异构的光催化反应
Scheme 50 Photocatalytic *E*-*Z* isomerization of styrenyl boron species
Reproduced from Ref. [81] with permission from John Wiley and Sons

2.1.2 烯烃偶联反应

2022 年, 徐哲课题组^[82]描述了一种高选择性 Rh(I) 催化的(*E*)- β -单氟丙烯酸酯 **154** 与硼酸 **155** 发生的脱氟偶联反应. 此反应得到的产物为烯烃构型翻转的三取代 *Z*-烯烃产物 **156**, 而且产物具有良好的 *dr*(非对映异构体的比值)(Scheme 51), 产物 *Z*:*E*>99:1. 实验和计算研究证实, Rh(I)促进 β -F 消除优于竞争 β -H 消除和原位脱金属.

图式 51 铑(I)催化硼酸和 *E*-氟代烯烃的脱氟偶联反应

Scheme 51 Rhodium(I)-catalyzed defluorinative coupling of boronic acids with monofluoroalkenes

Reproduced from Ref. [82] with permission from John Wiley and Sons

2.1.3 炔烃加成反应

2018 年, Geetharani 等^[83]报道了 Lewis 催化的炔烃和烯烃的区域选择性硼氢化反应. 反应在 5 mol% Sc(OTf)₃ 和 5 mol% NaHBET₃ 的催化条件下, 炔烃 **157** 和烯烃均可以与 HBpin (pin=OC-Me₂CMe₂O) **158** 发生选择性硼氢化反应. 该方案具有广泛的底物兼容性, 包括芳香族、各种脂肪族以及杂芳基体系. 机理研究表明, 该反应通过烯基钐与 HBpin 之间的 δ 键同步复分解是获得单一构型的关键(Scheme 52), 产物 *Z*:*E*=95:5.

2020 年, 朱守非课题组^[74]报道了铁催化的末端和内部炔与伯硅烷的立体定向、区域发散的硅烷化反应. 其中含 2,9-二芳基-1,10-菲罗啉配体的铁配合物 **162** 在各种炔的氢化硅反应中表现出很高催化活性, 而且仅通过改变配体的取代方式即可完全逆转各种炔的区域选择性(Scheme 53), 而且具有优异的催化活性(TONs 可达到 35500). 该反应是一种在温和条件下相对大规模制备二取代和三取代烯烃的高效方法.

2019 年, 钟国富课题组^[84]研发了一种在无配体和无加成条件下, 实现了 Ir 催化的烯烃-炔交叉偶联反应. 在 70 °C 和甲醇条件下可以实现丙烯酸酯 **165** 和炔 **166**

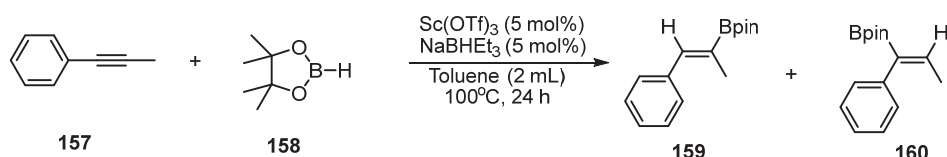
的交叉偶联反应, 其 *Z*:*E*:*Z*:*E*>99:1, 产率高达 98% (Scheme 54). 该催化体系下, 广泛的丙烯酰胺和炔可作为偶联底物, 生成具有优良的位置和立体选择性的 (*Z*,*Z*)-丁二烯骨架 **167**. 合理选择铱配合物 [IrCl(cod)]₂ 来催化交叉偶联反应, 可以提高其反应性和选择性.

2020 年, 李朝军等^[85]报道了钯催化的腈 **168** 与芳基取代炔 **169** 的形式氢烷基化反应(Scheme 55), 腈由天然丰富的醛原位生成, 作为烷基化试剂和氢供体. 氢烷基化反应得到较高的区域和立体选择性的 *Z*-烯烃 **170**, 产物 *Z*:*E*>90:10, 而且具有广泛的官能团兼容性. 此外, 天然产物和药物衍生物的修饰实验说明了反应具有独特的化学选择性、区域选择性和合成适用性. 机理研究表明可能有 Pd-氢化物参与反应.

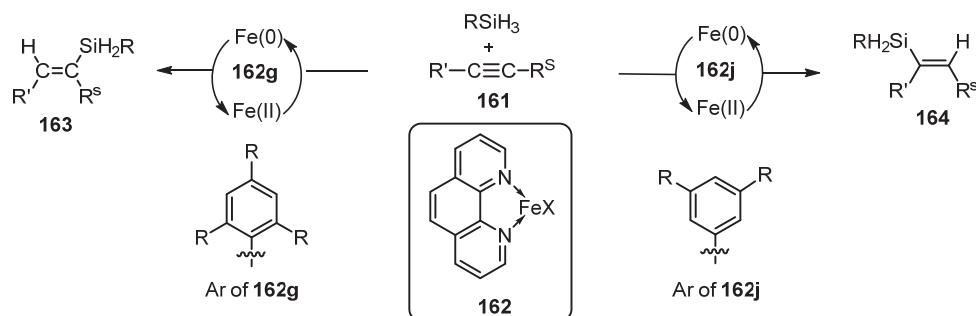
2.2 *E*-烯烃的合成

2.2.1 Wittig 反应

2009 年, 田仕凯等^[86]报道了膦介导的醛 **171**、 α -卤代羰基化合物 **172** 和末端烯烃 **173** 三组分体系, 立体选择性地合成多取代烯烃 **174**. 此反应可以有效地合成 *E*-烯烃, *E*:*Z*>99:1, 具有较高的产率和 *E*-选择性 (Scheme 56).

图式 52 Sc(OTf)₃ 催化的区域选择性炔烃硼氢化反应Scheme 52 Sc(OTf)₃ catalyzed regioselective hydroboration of alkynes

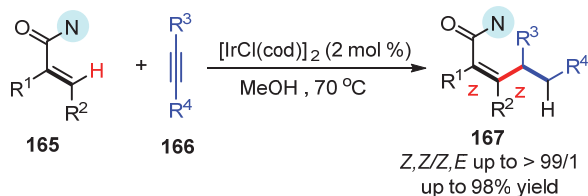
Reproduced from Ref. [83] with permission from the Royal Society of Chemistry



图式 53 铁催化的选择性氢硅化反应

Scheme 53 Reaction of Fe-catalyzed selective hydrosilylation

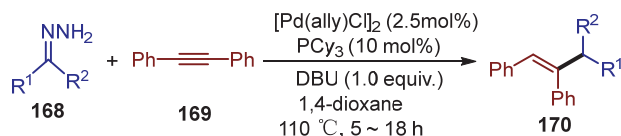
Reproduced from Ref. [74] with permission from the American Chemical Society



图式 54 铱催化的烯炔-炔交叉偶联反应

Scheme 54 Iridium-catalyzed alkene-alkyne cross coupling reaction

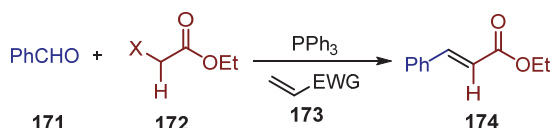
Reproduced from Ref. [84] with permission from the American Chemical Society



图式 55 钯催化的芳基取代炔烃与腈的形式氢烷基化反应

Scheme 55 Palladium-catalyzed formal hydroalkylation of aryl-substituted alkynes with hydrazones

Reproduced from Ref. [85] with permission from John Wiley and Sons



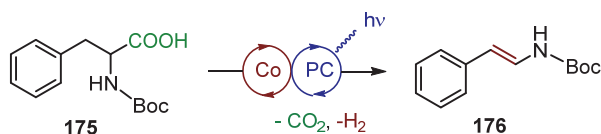
图式 56 膦介导的醛、α-卤代羰基化合物和末端烯炔三组分体系

Scheme 57 Phosphine-mediated three-component system of aldehydes, α-halo carbonyl compounds, and terminal alkenes

Reproduced from Ref. [86] with permission from John Wiley and Sons

2.2.2 烷烃消除反应

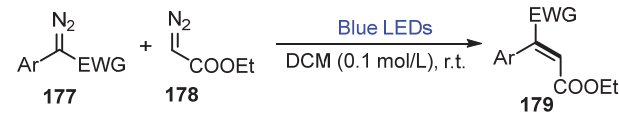
2018 年, Tunge 等^[87]报道了一种双催化策略, 直接从廉价的氨基酸合成芳基烯酰胺 **176** 和内酰胺酸酯 (Scheme 57). 这种温和高效的方案利用有机光氧化还原催化剂和钴卟啉催化剂, 通过析氢驱动氧化来实现脱羧消除, 得到中等到良好的 *E*-选择性, *E*:*Z*>80:20.

图式 57 光氧化还原/钴双催化脱羧消除 *N*-酰基氨基酸

Scheme 57 Decarboxylative elimination of *N*-acyl amino acids via photoredox/cobalt dual catalysis

Reproduced from Ref. [87] with permission from the American Chemical Society

同年, 周磊课题组^[88]描述了两种不同重氮化合物在蓝光下发生交叉偶联反应. 该反应在没有催化剂和添加剂的情况下, 在蓝光照射下使芳基重氮乙酸酯 **177** 和重氮羰基化合物 **178** 发生交叉偶联, 得到了产率良好的 *E* 构型三取代烯烃 **179** (Scheme 58), 产物 *E*:*Z*>20:1.



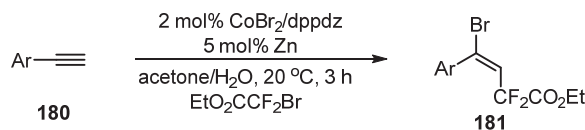
图式 58 蓝光促进芳基重氮乙酸酯和重氮羰基化合物的交叉偶联

Scheme 58 Blue light-promoted cross-coupling of aryldiazoacetates and diazocarbonyl compounds

Reproduced from Ref. [88] with permission from the Royal Society of Chemistry

2.2.3 炔烃加成反应

2018 年, von Wangelin 课题组^[89]报道了高效的钴催化 (*E*)-卤氟烷基化的炔/烯炔, 能够构建密集功能化, 立体定义的氟化炔. 温和条件下 (2 mol% Cat., 20 °C, 丙酮/水, 3h) 耐受各种官能团, 即卤化物、醇、醛、腈、酯和异芳炔. 在该催化体系条件下, 以芳基端炔为原料, 可以得到高选择性的三取代烯烃, 其 *E*:*Z*>100:1 (Scheme 59). 该反应是高立体选择性钴催化的卤氟烷基化反应的第一个例子. 与相关的钴催化还原剂耦合和 Heck-type 反应不同, 它通过涉及末端卤素原子转移的自由链机制运作, 从而避免了化学计量牺牲性还原剂的需要.



图式 59 钴催化炔烃溴-羧基二氟甲基化

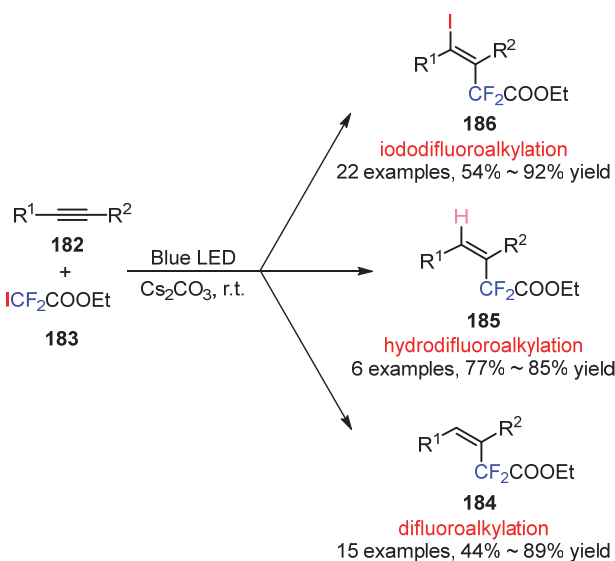
Scheme 59 Cobalt-catalyzed bromo-carboxydifluoromethylation of alkynes

Reproduced from Ref. [89] with permission from the Royal Society of Chemistry

2019 年樊保敏课题组^[90]发表了一种二氟碘乙酸乙酯 **183**, 在蓝光激发下与炔 **182** 的二氟烷基化反应, 在无催化剂和无氧化剂条件下, 由炔烃生成了二氟氢烷基化产物. 在室温和蓝光照射下可以实现炔烃的二氟烷基化反应, 反应具有很高的 *E*-选择性 (Scheme 60). 以四氢呋喃为氢供体, 二氟碘烷基化产物 **186** 可作为二氟氢烷基化反应的中间体. 对底物选择有广泛的范围, 端炔、内炔、芳炔等都可以有选择地生成相应的烯烃.

同年, 贺春阳课题组^[63]建立了一种以 2-溴酚为催化剂可见光促进炔烃烷基化的方法. 在室温蓝色灯光照射下, 可以将末端炔 **187** 加成制备烯烃, 主要得到 *E*-烯烃产物 **189** (Scheme 61), *E*:*Z*>69:1. 该反应可以通过改变碱和溶剂来适应不同的反应模式, 具有广泛的底物范围和较高的化学和区域选择性. 同时也可以通过调节反应底物的结构获得更高的选择性和产率.

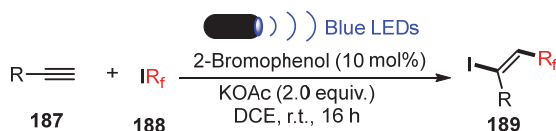
同年, Engle 课题组^[91]报道了一种无负载的 Cu 催化



图式 60 蓝光下炔烃与二氟碘乙酸乙酯加成反应

Scheme 60 The addition of alkynes to ethyl difluoroiodoacetate under blue light

Reproduced from Ref. [90] with permission from the American Chemical Society

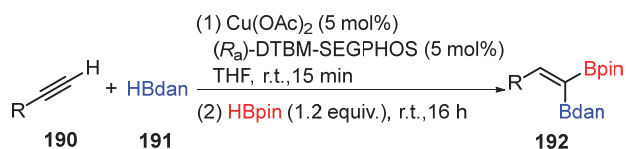


图式 61 2-溴酚催化的炔烃加成制备烯烃

Scheme 61 2-Bromophenol catalyzed preparation of alkenes by addition of alkynes

Reproduced from Ref. [63] with permission from the Royal Society of Chemistry

剂催化的末端炔 *E* 选择硼氢化反应. 在室温下, 该催化剂可以高效催化二硼烯的合成(Scheme 62), 实现高度的化学选择性和立体选择性. 这也是首次报道了以末端炔 **190** 为原料, 通过铜催化, 有选择性地合成了带有 Bpin 基团和 Bdan 基团的 1,1-二硼烯 **192**. 此外, 芳基取代炔烃和烷基取代炔烃同样可以实现 *E*-选择性烯化.

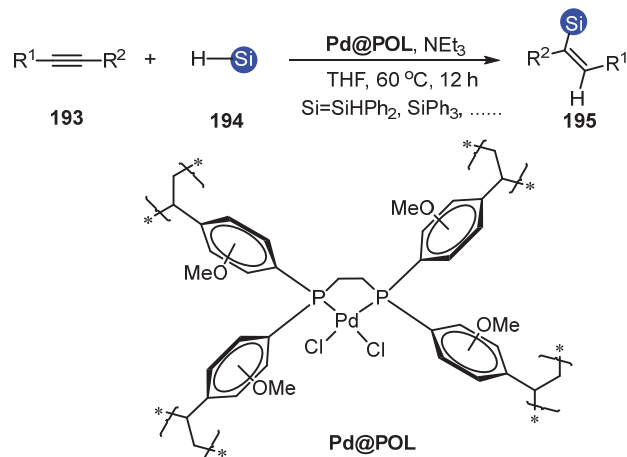
图式 62 铜催化的末端炔 *E*-选择性 1,1-二硼化反应

Scheme 62 Copper catalyzed *E*-selective 1,1-diboration of terminal alkynes

Reproduced from Ref. [91] with permission from the American Chemical Society

2022 年, 唐海涛课题组^[92]研发了一种多孔有机配体聚合物作为载体的 Pd 原子催化剂, 成功实现了内炔 **193** 的硅氢化反应, 其 *E*:*Z* 比值可达到 100:1. 在

60 °C 和 THF 溶剂条件下, 可以通过对有机配体的调整, 实现高效的选择性(Scheme 63). 同时对于硅氢结构的调整同样可以提高立体选择性. 在配体聚合物中引入各种官能团来调节电子性质, 从而实现高度的化学和立体选择性.

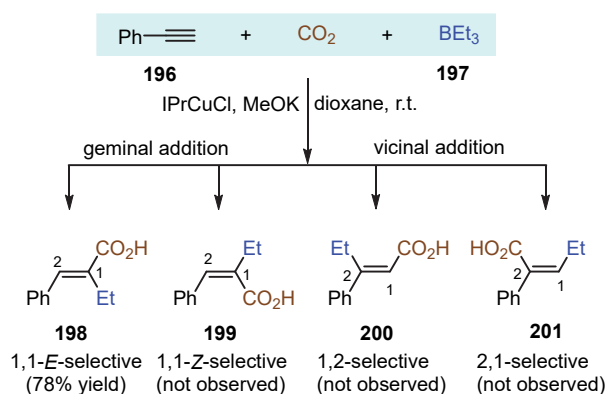


图式 63 异相钯催化的炔烃的硅氢化反应

Scheme 63 Heteropalladium-catalyzed hydrosilylation of alkynes

Reproduced from Ref. [92] with permission from Springer Nature

2022 年陆刚课题组^[93]研究了铜催化的 CO₂ 与硼烷的炔二官能团化反应. 一种末端炔 **196**、CO₂ 和三烷基硼烷 **197** 的铜催化三组分偶联反应, 该反应有高度的区域和立体选择性, 仅有利于 1,1-*E* 选择性产物 **198** (Scheme 64).



图式 64 铜催化的炔烃的双功能化反应

Scheme 64 Cu-catalyzed alkyne difunctionalization

Reproduced from Ref. [93] with permission from the Chinese Chemical Society (CCS), Shanghai Institute of Organic Chemistry (SIOC), and the Royal Society of Chemistry

3 总结与展望

综述了选择性制备 *Z*:*E* 异构烯烃的方法, 主要论述了双取代内烯烃, 三取代烯烃的高 *Z*:*E* 选择性制备.

以烯烃产物的 *Z*:*E* 构型进行二次分类, 在确定 *Z*:*E* 构型的基础上, 分别以 Wittig 反应、烷烃消除反应、烯烃异构反应、烯烃复分解反应、烯烃偶联反应、炔烃加成反应的方面对文献进行总结和深入研究. 从文中可以看出, 高选择性制备热力学稳定的 *E*-烯烃的方法比较多, 而高选择性制备 *Z*-烯烃的方法相对比较欠缺. 而且对于烯烃的 *Z*:*E* 选择性研究存在很多的困难, 通过催化剂或者载体控制实现烯烃 *Z*:*E* 构型的高选择性产物依然存在一定的挑战. 因此, 如何突破热力学控制, 通过有效的催化剂和载体的协同作用, 实现选择性制备高 *Z*-烯烃具有广泛的研究和应用意义.

References

- [1] Kyriakou, G.; Boucher, M. B.; Jewell, A. D.; Lewis, E. A.; Lawton, T. J.; Baber, A. E.; Tierney, H. L.; Flytzani-Stephanopoulos, M.; H. Sykes, E. C. *Science* **2012**, 335, 1209.
- [2] Pei, G. X.; Liu, X. Y.; Wang, A.; Lee, A. F.; Isaacs, M. A.; Li, L.; Pan, X.; Yang, X.; Wang, X.; Tai, Z.; Wilson, K.; Zhang, T. *ACS Catal.* **2015**, 5, 3717.
- [3] Pei, G. X.; Liu, X. Y.; Yang, X.; Zhang, L.; Wang, A.; Li, L.; Wang, H.; Wang, X.; Zhang, T. *ACS Catal.* **2017**, 7, 1491.
- [4] Zhou, S.; Shang, L.; Zhao, Y.; Shi, R.; Waterhouse, G. I. N.; Huang, Y. C.; Zheng, L.; Zhang, T. *Adv. Mater.* **2019**, 31, 1900509.
- [5] Feng, Q.; Zhao, S.; Xu, Q.; Chen, W.; Tian, S.; Wang, Y.; Yan, W.; Luo, J.; Wang, D.; Li, Y. *Adv. Mater.* **2019**, 31, 1901024.
- [6] Guo, Y.; Qi, H.; Su, Y.; Jiang, Q.; Cui, Y. T.; Li, L.; Qiao, B. *Chem. Nano. Mat.* **2021**, 7, 526.
- [7] He, X.; He, Q.; Deng, Y.; Peng, M.; Chen, H.; Zhang, Y.; Yao, S.; Zhang, M.; Xiao, D.; Ma, D.; Ge, B.; Ji, H. *Nat. Commun.* **2019**, 10, 3663.
- [8] Liu, Y.; Guo, W.; Li, X.; Jiang, P.; Zhang, N.; Liang, M. *ACS Appl. Nano. Mater.* **2021**, 4, 5292.
- [9] Zhang, X.; Lin, H.; Zhang, J.; Qiu, Y.; Zhang, Z.; Xu, Q.; Meng, G.; Yan, W.; Gu, L.; Zheng, L.; Wang, D.; Li, Y. *Chem. Sci.* **2021**, 12, 14599.
- [10] Guo, P.; Liu, H.; Zhao, J. *Nano Res.* **2022**, 15, 7840.
- [11] Alami, M.; Hamze, A.; Provot, O. *ACS Catal.* **2019**, 9, 3437.
- [12] Pang, X.; Peng, X.; Shu, X. *Synthesis* **2020**, 52, 3751.
- [13] Polák, P.; Vánčová, H.; Dvořák, D.; Tobrman T. *Tetrahedron Lett.* **2016**, 3684.
- [14] Buttard, F.; Sharma, J.; Champagne P. A. *Chem. Commun.* **2021**, 57, 4071.
- [15] Duan, X. F. *Chem. Commun.* **2020**, 56, 14937.
- [16] Mukherjee, N.; Planer, S.; Grela, K. *Org. Chem. Front.* **2018**, 5, 494.
- [17] Tobrman, T.; Mrkobrada, S. *Organics* **2022**, 3, 210.
- [18] Hu, J.; Wang, M.; Pu, X.; Shi, Z. *Nat. Commun.* **2017**, 8, 14993.
- [19] Kusumoto, S.; Tatsuki, T.; Nozaki, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 8458.
- [20] Fang, X. J.; Yu, P.; Morandi, B. *Science* **2016**, 351, 832.
- [21] Bissember, A. C.; Levina, A.; Fu, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 14232.
- [22] Chatterjee, A.; Hopen Eliasson, S. H.; Törnroos, K. W.; Jensen, V. R. *ACS Catal.* **2016**, 6, 7784.
- [23] Maetani, S.; Fukuyama, T.; Suzuki, N.; Ishihara, D.; Ryu, I. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 2552.
- [24] Li, Y.; Liu, D.; Wan, L.; Zhang, J. Y.; Lu, X.; Fu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 13961.
- [25] He, X.; He, Q.; Deng, Y.; Peng, M.; Chen, H.; Zhang, Y.; Yao, S.; Zhang, M.; Xiao, D.; Ma, D.; Ge, B.; Ji, H. *Nat. Commun.* **2019**, 10, 3663.
- [26] Lee, Y. H.; Morandi, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 6444.
- [27] Liu, C. F.; Wang, H.; Martin, R. T.; Zhao, H.; Gutierrez, O.; Koh, M. *J. Nat. Catal.* **2021**, 4, 674.
- [28] Li, X.; He, S.; Song, Q. *Org. Lett.* **2021**, 23, 2994.
- [29] Li, Y. T.; Shao, Q. Z.; He, H. C.; Zhu, C. J.; Xue, X. S.; Xie, J. *Nat. Commun.* **2022**, 13, 10.
- [30] Zhao, Y. L.; Liu, C. F.; Leroy, Q. H. L.; Chan, A. S. C.; Koh, M. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, 61, e202202674.
- [31] Neuhaus, J. D.; Bauer, A.; Pinto, A.; Maulide, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57, 16215.
- [32] Shang, W.; Duan, D.; Liu, Y.; Lv, J. *Org. Lett.* **2019**, 21, 8013.
- [33] Singh, K.; Staig, S. J.; Weaver, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 5275.
- [34] Fabry, D. C.; Ronge, M. A.; Rueping, M. *Chem.-Eur. J.* **2015**, 21, 5350.
- [35] Herbert, M. B.; Grubbs, R. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 5018.
- [36] Keitz, B. K.; Endo, K.; Patel, P. R.; Herbert, M. B.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 693.
- [37] Hartung, J.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 10183.
- [38] Rosebrugh, L. E.; Herbert, M. B.; Marx, V. M.; Keitz, B. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 1276.
- [39] Koh, M. J.; Nguyen, T. T.; Lam, J. K.; Torker, S.; Hyvl, J.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *Nature* **2017**, 542, 80.
- [40] Kusy, R.; Grela, K. *Org. Lett.* **2016**, 18, 6196.
- [41] Lu, Y.; Feng, X.; Takale, B. S.; Yamamoto, Y.; Zhang, W.; Bao, M. *ACS Catal.* **2017**, 7, 8296.
- [42] Iwasaki, R.; Tanaka, E.; Ichihashi, T.; Idemoto, Y.; Endo, K. *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 13574.
- [43] Rao, S.; Prabhu, K. R. *Chem.-Eur. J.* **2018**, 24, 13954.
- [44] Hancker, S.; Neumann, H.; Beller, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 5253.
- [45] Murugesan, K.; Bheeter, C. B.; Linnebank, P. R.; Spannenberg, A.; Reek, J. N. H.; Jagadeesh, R. V.; Beller, M. *ChemSusChem* **2019**, 12, 3363.
- [46] Tong, Z.; Peng, X.; Peng, L.; Deng, W.; Wang, Z.; Lu, H.; Yang, W.; Yin, S. F.; Kambe, N.; Qiu, R. *J. Org. Chem.* **2022**, 87, 6064.
- [47] Lee, M. T.; Goodstein, M. B.; Lalic, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 17086.
- [48] Lee, M. T.; Lalic, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 1666.
- [49] Wu, S. W.; Liu, J. L.; Liu, F. *Org. Lett.* **2016**, 18, 1.
- [50] Yu, J.; Zhou, Y.; Lin, Z.; Tong, R. *Org. Lett.* **2016**, 18, 4734.
- [51] Das, J.; Vellakkaran, M.; Sk, M.; Banerjee, D. *Org. Lett.* **2019**, 21, 7514.
- [52] Chen, K. Q.; Shen, J.; Wang, Z. X.; Chen, X. Y. *Chem. Sci.* **2021**, 12, 6684.
- [53] Xia, S.; Cao, D.; Zeng, H.; He, L. N.; Li, C. J. *JACS Au* **2022**, 2, 1929.
- [54] Liu, H.; Xu, M.; Cai, C.; Chen, J.; Gu, Y.; Xia, Y. *Org. Lett.* **2020**, 22, 1193.
- [55] Wang, Y.; Qin, C.; Jia, X.; Leng, X.; Huang, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56, 1614.
- [56] Meng, Q. Y.; Schirmer, T. E.; Katou, K.; Konig, B. *Angew. Chem. Int., Ed.* **2019**, 58, 5723.
- [57] Kapat, A.; Sperger, T.; Guven, S.; Schoenebeck, F. *Science* **2019**, 363, 391.
- [58] Yang, W.; Chernyshov, I. Y.; Weber, M.; Pidko, E. A.; Filonenko, G. A. *ACS Catal.* **2022**, 12, 10818.
- [59] Esfandiari, K.; Mai, J.; Ott, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 2940.
- [60] Das, U. K.; Chakraborty, S.; Diskin-Posner, Y.; Milstein, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57, 13444.
- [61] Lv, L.; Zhu, D.; Li, C. J. *Nat. Commun.* **2019**, 10, 715.
- [62] Li, W. H.; Li, C. Y.; Xiong, H. Y.; Liu, Y.; Huang, W. Y.; Ji, G. J.; Jiang, Z.; Tang, H. T.; Pan, Y. M.; Ding, Y. *J. Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 2448.
- [63] Zhu, E.; Liu, X. X.; Wang, A. J.; Mao, T.; Zhao, L.; Zhang, X.; He, C. Y. *Chem. Commun.* **2019**, 55, 12259.
- [64] Tao, L.; Guo, X.; Li, J.; Li, R.; Lin, Z.; Zhao, W. *J. Am. Chem. Soc.*

- 2020, 142, 18118.
- [65] Nguyen, T. T.; Koh, M. J.; Shen, V.; Romiti, F.; Schrock, R.; Hoveyda, A. H. *Science* **2016**, 352, 6285.
- [66] Szyling, J.; Walkowiak, J.; Sokolnicki, T.; Franczyk, A.; Stefanowska, K.; Klarek, M. *J. Catal.* **2019**, 376, 219.
- [67] Swain, M.; Sadykhov, G.; Wang, R.; Kwon, O. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, 59, 17565.
- [68] Karunananda, M. K.; Mankad, N. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 14598.
- [69] Furukawa, S.; Komatsu, T. *ACS Catal.* **2016**, 6, 2121.
- [70] Maazaoui, R.; Abderrahim, R.; Chemla, F.; Ferreira, F.; Perez-Luna, A.; Jackowski, O. *Org. Lett.* **2018**, 20, 7544.
- [71] Pierce, B. M.; Simpson, B. F.; Ferguson, K. H.; Whittaker, R. E. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, 16, 6659.
- [72] Radkowski, K.; Sundararaju, B.; Furstner, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 355.
- [73] Furstner, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 11.
- [74] Hu, M. Y.; He, P.; Qiao, T. Z.; Sun, W.; Li, W. T.; Lian, J.; Li, J. H.; Zhu, S. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 16894.
- [75] Magre, M.; Maity, B.; Falconnet, A.; Cavallo, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 7025.
- [76] Zhang, J.; Wang, Z.; Chen, W.; Xiong, Y.; Cheong, W.-C.; Zheng, L.; Yan, W.; Gu, L.; Chen, C.; Peng, Q.; Hu, P.; Wang, D.; Li, Y. *Chem* **2020**, 6, 725.
- [77] Armstrong, M. K.; Goodstein, M. B.; Lalic, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 10233.
- [78] Takahashi, K.; Ogiwara, Y.; Sakai, N. *Chem. Asian. J.* **2018**, 13, 809.
- [79] Hazra, A.; Chen, J.; Lalic, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 12464.
- [80] Hazra, A.; Kephart, J. A.; Velian, A.; Lalic, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 7903.
- [81] Molloy, J. J.; Metternich, J. B.; Daniliuc, C. G.; Watson, A. J. B.; Gilmour, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57, 3168.
- [82] Zong, Y.; Tang, Y.; Tsui, G. C. *Org. Lett.* **2022**, 24, 6380.
- [83] Mandal, S.; Verma, P. K.; Geetharani, K. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 13690.
- [84] Sun, Y.; Meng, K.; Zhang, J.; Jin, M.; Huang, N.; Zhong, G. *Org. Lett.* **2019**, 21, 4868.
- [85] Yu, L.; Lv, L.; Qiu, Z.; Chen, Z.; Tan, Z.; Liang, Y. F.; Li, C. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, 59, 14009.
- [86] Liu, D. N.; Tian, S. K., *Chem.-Eur. J.* **2009**, 15, 4538.
- [87] Cartwright, K. C.; Tunge, J. A. *ACS Catal.* **2018**, 8, 1180.
- [88] Xiao, T.; Mei, M.; He, Y.; Zhou, L. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 8865.
- [89] Wu, G. J.; Von Wangelin, A. *J. Chem. Sci.* **2018**, 9, 1795.
- [90] Li, K.; Zhang, X.; Chen, J.; Gao, Y.; Yang, C.; Zhang, K.; Zhou, Y.; Fan, B. *Org. Lett.* **2019**, 21, 9914.
- [91] Gao, Y.; Wu, Z. Q.; Engle, K. M. *Org. Lett.* **2020**, 22, 5235.
- [92] Ren, S.; Ye, B.; Li, S.; Pang, L.; Pan, Y.; Tang, H. *Nano. Res.* **2022**, 15, 1500.
- [93] Hu, L.; Gao, H.; Hu, Y.; Lv, X.; Wu, Y.-B.; Lu, G. *Org. Chem. Front.* **2022**, 9, 1033.

(Lu, Y.)