

芳烃与烷烃化合物参与的光化学与电化学硼化反应

杜琳琳^a 张 华^{*,a,b}^(a) 南昌大学化学化工学院 南昌 330031^(b) 中南民族大学化学与材料科学学院 武汉 430074

摘要 有机硼化合物是重要的有机合成砌块, 并被广泛应用于材料与医药领域. 发展实用、简洁的硼化反应合成有机硼化合物一直是有机硼化学的核心课题之一. 近年来, 光化学和电化学硼化反应取得了快速发展, 已成为合成有机硼化合物的重要方法. 从能量来源及反应底物类型的角度出发, 总结了芳烃与烷烃化合物参与的光化学、电化学和光电化学硼化反应的研究进展, 同时也对今后光化学与电化学硼化反应的发展方向进行了展望.

关键词 光化学; 电化学; 光电化学; 硼化反应; 有机硼化合物

Photochemical and Electrochemical Borylation Involving Aryl and Alkyl Compounds

Du, Linlin^a Zhang, Hua^{*,a,b}^(a) School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031^(b) School of Chemistry and Materials Science, South-Central Minzu University, Wuhan 430074

Abstract Organoboron compounds are important building blocks in organic synthesis and have been widely applied in materials and pharmaceutical science. The development of practical and concise borylation reactions to synthesize organoboron compounds has always been one of the core topics of organoboron chemistry. Recently, photochemical and electrochemical borylation reactions have gained rapid development and emerged as important methods towards the synthesis of organoboron compounds. The recent research progress concerning photochemical, electrochemical and photoelectrochemical borylation involving aryl and alkyl compounds from the view of energy resources and substrates is reviewed. Additionally, research trends of this area are also discussed.

Keywords photochemistry; electrochemistry; photoelectrochemistry; borylation; organoboron compound

有机硼化合物作为重要的有机合成中间体, 被广泛应用于医药和材料等领域(Scheme 1)^[1]. 由于有机硼化合物具有高稳定性、低毒性及高官能团兼容性, 有机硼化合物是众多有机合成人名反应的原料, 比如构建碳-碳键的 Suzuki-Miyaura 偶联反应和构建碳-杂键的 Chan-Evans-Lam 偶联反应等^[2]. 近年来, 含硼有机小分子药物、含硼有机小分子材料和含硼聚合物材料也成为医药和材料等领域的研究热点^[3].

鉴于有机硼化合物的重要性, 发展新颖高效的有机硼化合物合成方法一直是有机合成化学领域的研究热点. 构建碳-硼键的方法主要分为两类, 一类是不饱和碳-碳键或碳-杂键与硼试剂的加成硼化反应, 例如经典的 Brown 硼氢化反应; 另一类是碳-金属键、碳-卤键及

碳-氢键等化学键与硼试剂的取代硼化反应. 早期发展的取代硼化反应是利用碳-金属键构建碳-硼键, 使用高活性的有机金属试剂如锂试剂或格氏试剂等与硼酸三烷基酯合成有机硼化合物. 这类反应使用活泼、不稳定的有机金属试剂, 不仅需要在惰性气氛和无水条件下进行, 难以操作, 而且反应的官能团兼容性较低. 之后发展的构建碳-硼键的方法是利用碳-卤键、碳类卤键(碳氧键、碳氮键及碳硫键等)与极性碳-碳键(腈、羧酸和羧酸酯等)构建碳-硼键, 使用有机亲电试剂与硼试剂合成有机硼化合物^[4]. 经典的 Miyaura 硼化反应为碳-卤键或活泼碳-氧键与硼试剂的反应. 近年来, 直接利用碳-氢键构建碳-硼键的碳-氢键硼化反应逐渐成为有机硼化合物的最重要合成方法之一^[5]. Miyaura 硼化反应和碳-

* Corresponding author. E-mail: huazhang@scuec.edu.cn

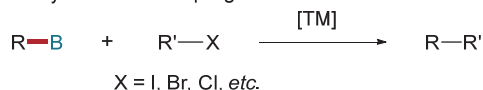
Received December 31, 2022; revised February 26, 2023; published online March 17, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22271313, 21602096).

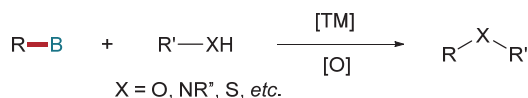
国家自然科学基金(Nos. 22271313, 21602096)资助项目.

Organoboron building blocks

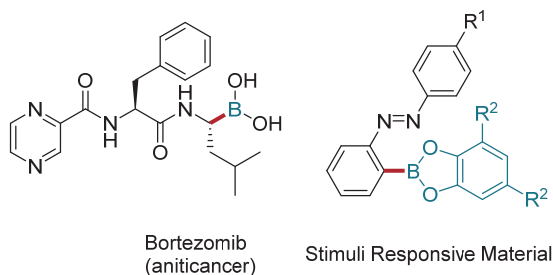
Suzuki-Miyaura cross-coupling



Chan-Evans-Lam coupling



Organoboron drugs and materials



图式 1 有机硼化合物的应用

Scheme 1 Applications of organoboron compounds

氢键硼化反应往往通过过渡金属催化实现。

光和电是廉价、绿色且可持续的清洁能源。光化学^[6]和电化学^[7]有机反应使用光和电作为能量来源，可以在室温条件下实现以往需要苛刻条件才能进行或传统热反应无法实现的化学转化。有机光化学反应通常使用过渡金属配合物或有机染料作为光催化剂，光催化剂通过吸收光能由基态变为激发态，然后底物与其激发态发生氧化淬灭或还原淬灭形成活性中间体，该中间体再通过一步或多步转化生成产物，光催化剂则可以通过单电子转移过程回到基态，从而完成催化循环。有机电化

学反应利用电极表面电子的得失来实现阴极还原和阳极氧化，按照底物与电极之间电子交换过程的不同，可分为直接电合成和间接电合成。直接电合成是底物与电极之间直接发生电子转移生成活性中间体，间接电合成是底物与“媒介”之间发生电子转移生成活性中间体，活性中间体再经历后续反应得到产物。值得注意的是，“媒介”可以通过电极反应实现再生(Scheme 2)。

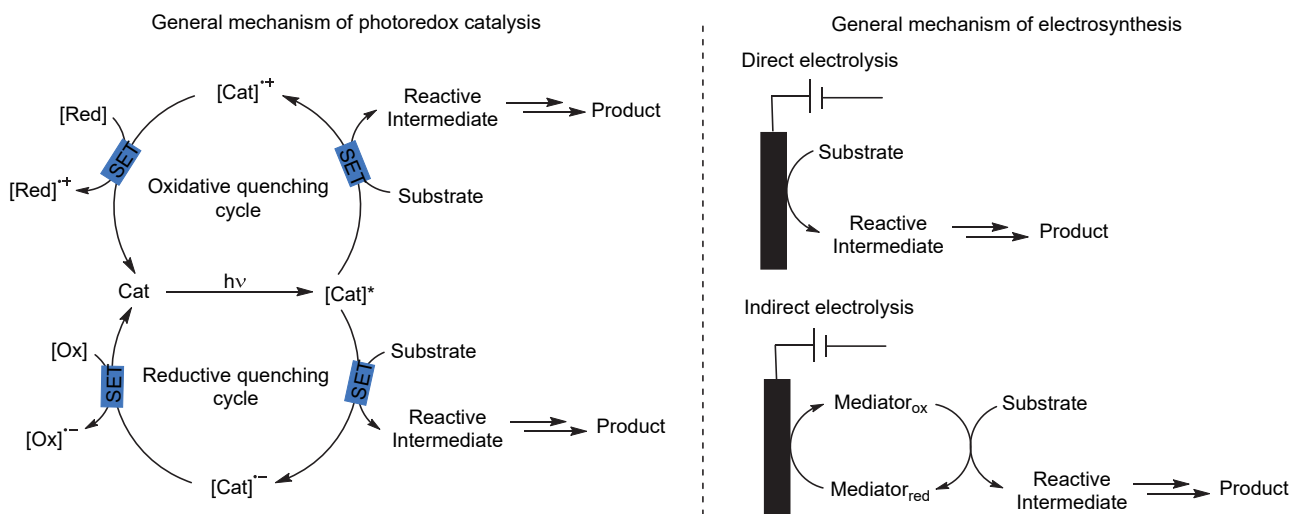
近年来，利用绿色、温和的光化学和电化学策略，高效构建碳-硼键已成为有机硼化合物的重要合成方法。光化学和电化学硼化反应主要通过自由基机理进行，基于自由基机理的硼化反应已有综述进行总结^[8]，然而针对光化学和电化学硼化反应进行系统总结的综述鲜见报道^[9]。本文根据能量来源和反应底物类型对光化学和电化学硼化反应进行了梳理，介绍了光化学、电化学与光电化学反应条件下不同芳基或烷基化学键(碳-卤键、碳-氮键、碳-氧键、碳-硫键、碳-碳键及碳-氢键)硼化反应，并对今后光化学和电化学硼化反应的发展方向进行了展望(Scheme 3)。在光化学硼化反应部分，本文仅讨论可见光促进的光化学硼化反应。

1 光化学硼化反应

1.1 光化学碳-卤键硼化反应

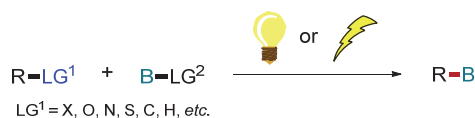
1.1.1 溴代芳烃与碘代芳烃的光化学硼化反应

2016 年，付华课题组^[10]使用联硼酸频哪醇酯(B_2pin_2)作为硼化试剂， $\text{fac-Ir}(\text{ppy})_3$ 作为光催化剂，研究了可见光作用下溴代芳烃和碘代芳烃的硼化反应。所有的底物能以良好的产率转化为相应的芳基硼酸酯。可能的反应机理是：首先，在 $^t\text{Bu}_3\text{N}$ (TBA)存在的条件下， B_2pin_2 和水作用形成中间体 **1** 和 **2**，另一方面，基态的光



图式 2 光氧化还原催化和电合成

Scheme 2 Photoredox catalysis and electrocatalysis



图式 3 光化学与电化学硼化反应

Scheme 3 Photochemical and electrochemical borylation

催化剂 Ir(III) 受光激发形成激发态的 Ir(III)*; TBA 与激发态的 Ir(III)* 发生单电子转移过程, 得到 Ir(II) 和自由基阳离子 **3**; 接着, 卤代芳烃被 Ir(II) 还原, 生成自由基阴离子 **4**, 同时得到 Ir(III) 催化剂; 然后, **4** 失去一分子卤素离子, 形成芳基自由基 **5**, 该自由基与中间体 **1** 反应, 生成物质 **6** 和自由基阴离子 **7**; 最后, 具有还原性的 **7** 通过单电子转移过程将 Ir(III)* 还原为 Ir(II), 同时生成目标产物芳基硼酸酯 (Scheme 4, a).

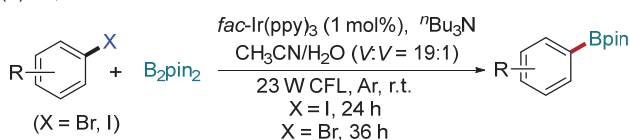
2018 年, Studer 课题组^[11]开发了一种无需光催化剂参与的反应体系, 仅在蓝光照射的条件下就能将碘代芳烃转化为芳基硼酸酯 (Scheme 4, b). 该反应具有操作简单、官能团耐受性强及底物范围广等优点, 自由基钟实验的结果表明该反应是自由基历程的. 随着研究的不断深入, 科研工作者发现铜配合物也能作为催化剂应用于此类反应中. 2019 年, Poisson 课题组^[12]在可见光条件下实现了铜催化的溴代芳烃与碘代芳烃的硼化反应, 所有的底物都能以良好至优异的产率转化为相应的目标产物 (Scheme 4, c). 该方法也适用于连续流动的反应条件,

从而能够进行扩大规模的实验, 同时作者提出了还原猝灭 ($\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^0$) 的反应机理. 同年, Cho 课题组^[13]利用有机光催化剂也实现了可见光作用下溴代芳烃与碘代芳烃的硼化反应 (Scheme 4, d). 在进行底物拓展时, 作者发现 4-氯苯甲酸甲酯也能很好地适用于该反应. 研究表明, 具有更大还原电势的激发态光敏剂是此反应发生的关键所在.

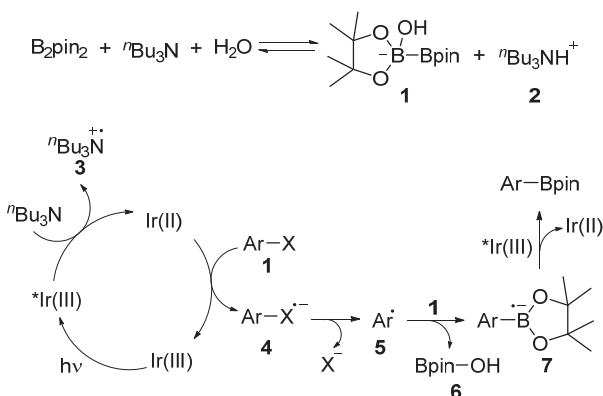
1.1.2 氯代芳烃的光化学硼化反应

2019 年, 焦雷课题组^[14]基于对双硼试剂/甲醇/吡啶反应体系机理的理解, 利用光活化条件下原位生成的超电子给体, 实现了更具挑战性的未活化氯代芳烃的硼化反应. 该方法是利用可见光来活化氯代芳烃 (甚至是氟代芳烃) 的例子. 研究发现, 甲醇钾、 B_2pin_2 和吡啶相互作用, 生成了由配合物 **8** 和 **9** 组成的超电子供体 (SEDs); 然后作者进行了控制实验, 对配合物 **8** 和 **9** 的还原能力进行了研究, 实验结果表明配合物 **8** 具有优异的反应性; 同时他们也进行了相关的荧光和光谱实验, 证明了参与反应的是单重激发态的配合物 **8**. 因此, 该反应可能的反应机理是: 首先, 在可见光的作用下, 基态的配合物 **8** 变为单重激发态的 **8***; 然后, **8*** 通过单电子转移过程将氯代芳烃还原为芳基自由基; 最后, 芳基自由基与双硼试剂 B_2pin_2 反应, 生成目标产物芳基硼酸酯 (Scheme 5, a).

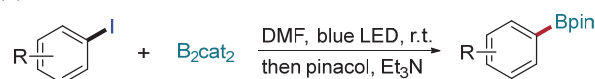
(a) Fu, 2016



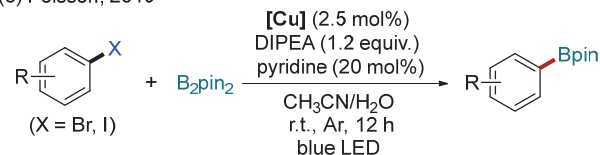
Proposed mechanism



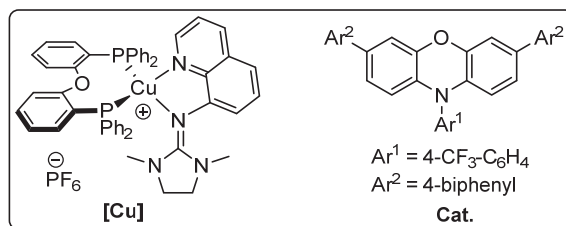
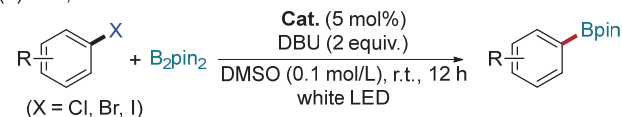
(b) Studer, 2018



(c) Poisson, 2019

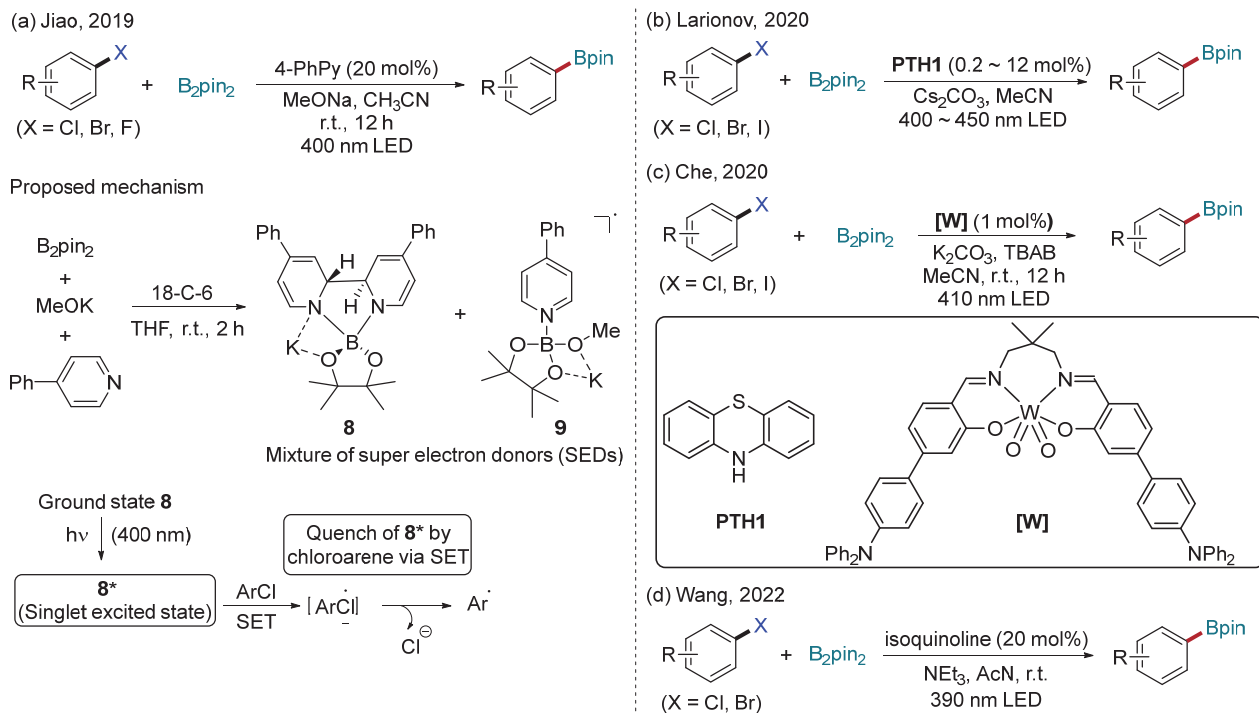


(d) Cho, 2019



图式 4 溴代芳烃和碘代芳烃的光化学硼化反应

Scheme 4 Photochemical borylation of aryl bromides and iodides



图式 5 氯代芳烃的光化学硼化反应
Scheme 5 Photochemical borylation of aryl chlorides

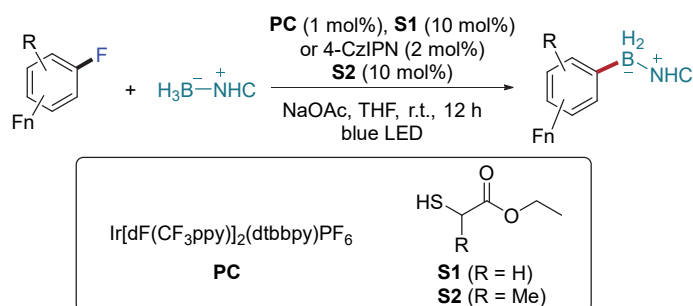
2020 年, Larionov 课题组^[15]利用吩噻嗪类化合物作为光催化剂, 同样实现了可见光作用下卤代芳烃(氯、溴或碘)的硼化反应, 该反应也适用于克级规模的实验(Scheme 5, b). 同年, 支志明课题组^[16]开发了一种对空气稳定的, 能够吸收可见光的光致发光钨(VI)配合物, 其可以通过克级规模的实验制备, 并且能够用于催化可见光诱导的卤代芳烃, 尤其是氯代芳烃的硼化反应中(Scheme 5, c). 2022 年, 王雷锋课题组^[17]利用原位生成的供体-受体配合物, 在可见光的照射下实现了卤代芳烃(氯和溴)与联硼试剂的反应(Scheme 5, d). 机理实验和计算研究表明, 反应中生成的激发态供体-受体配合物具有较高的还原电位, 它能够与卤代芳烃发生单电子转移, 得到芳基自由基; 芳基自由基被联硼试剂捕获, 生成目标产物芳基硼酸酯。

1.1.3 氯代芳烃的光化学硼化反应

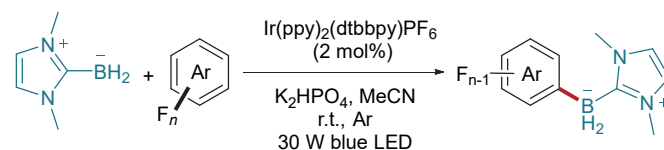
卤(碘、溴或氯)代芳烃光化学硼化反应大多使用联硼化合物如 B_2pin_2 作为硼源, 其通常作为自由基受体参与反应. 近年来, 氮杂环卡宾硼烷(NHC-BH_3)作为硼试剂被广泛应用于有机化学反应中, 其通常作为自由基给体参与反应. 在一定反应条件下, NHC-BH_3 形成氮杂环卡宾-硼自由基, 进而引发后续反应. 2020 年, 吴杰课题组^[18]和阳华课题组^[19]几乎同时实现了多氟芳烃与 NHC-BH_3 的光化学硼化反应. 前者利用光催化剂和氢原子转移催化剂的协同作用, 活化了 NHC-BH_3 的硼氢

键, 从而实现了可见光诱导的多氟芳烃的脱氟硼化反应(Scheme 6, a), 合成了一系列氟代有机硼烷类化合物. 值得注意的是, 过渡金属铱配合物和有机化合物 4-CzIPN 都能作为该反应的光催化剂. 后者开发了一种活化 NHC-BH_3 的新方法, 实现了多氟芳烃的硼化反应. 与之前 NHC-BH_3 的活化方法相比, 该反应无需外加自由基引发剂和氢原子转移催化剂的参与, 能够通过光催化剂直接氧化 NHC-BH_3 的硼-氢键, 以形成关键的硼自由基中间体, 然后再进行后续的反应. 该反应具有良好的官能团耐受性和优异的区域选择性, 为各种氟代有机硼烷的合成提供了一条可靠实用的途径. 基于理论计算和研究实验, 作者提出了反应机理: 首先, 在可见光的照射下, 基态的光催化剂 $[\text{Ir}^{\text{III}}]^+$ 被激发形成激发态的 $^*[\text{Ir}^{\text{III}}]^+$, $^*[\text{Ir}^{\text{III}}]^+$ 与 NHC-BH_3 发生单电子转移得到 $[\text{Ir}^{\text{IV}}]$ 物种和硼自由基 **10**, 同时伴随着由 NHC-BH_3 到 $[\text{HPO}_4]^{2-}$ 的质子转移; 然后, 硼自由基 **10** 和多氟吡啶 **11** 反应, 经由 **TS1** 的生成, 得到自由基加成中间体 **12**; 随后, $[\text{Ir}^{\text{IV}}]$ 与中间体 **12** 发生单电子转移, 生成阴离子 **13**; 最后, 氟离子离去, 生成目标产物 **14**(Scheme 6, b). 2021 年, König 课题组^[20]以硫醇盐作为催化剂, 研究了光诱导下氟代芳烃的自由基硼化反应(Scheme 6, c). 该反应具有较广的底物范围, 其中带有中性和供电子性基团的底物, 都能以较好的产率转化为相应的目标产物, 而带有吸电子基团的底物反应后, 产物的产率较低。

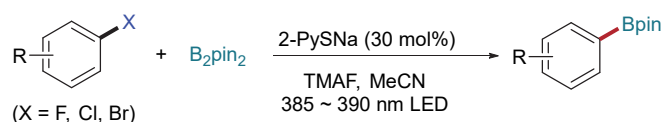
(a) Wu, 2020



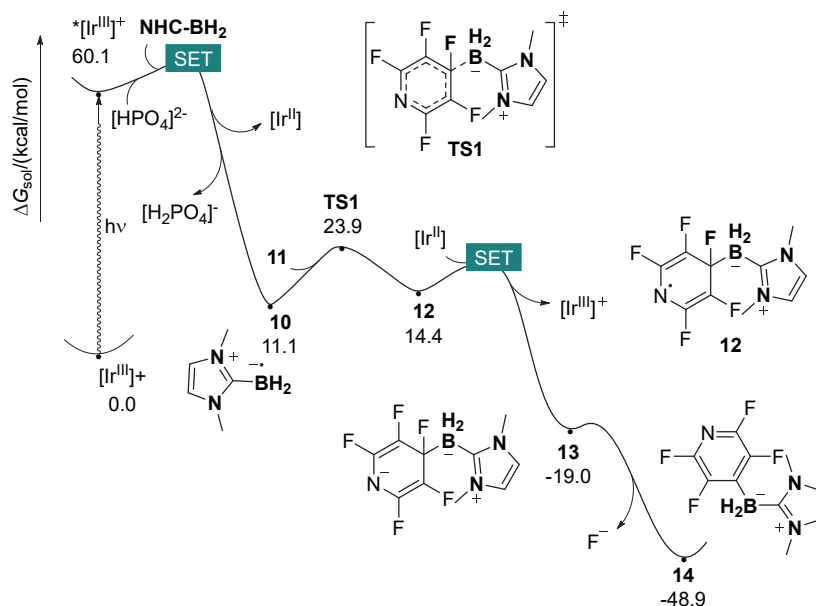
(b) Yang, 2020



(c) König, 2021



Calculated potential energy surface of the plausible reaction pathway (Yang, 2020):



图式 6 氟代芳烃的光化学硼化反应
Scheme 6 Photochemical borylation of aryl fluorides

1.1.4 卤代烷烃的光化学硼化反应

2018 年, Studer 课题组^[11]在可见光的条件实现了碘代芳烃的硼化反应, 同时也在相同的反应条件下实现了碘代烷烃的硼化反应(Scheme 7, a). 该方法的条件简单且温和, 无需过渡金属和添加剂的参与, 所有的底物都能以中等至高的收率转化为相应的目标产物. 2019 年,

Melchiorre 课题组^[21]报道了氯代烷烃、溴代烷烃和烷基甲磺酸酯的光化学硼化反应, 合成了一系列烷基硼酸酯(Scheme 7, b). 反应过程中有机催化剂阴离子与底物发生 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应, 生成活性的自由基前体, 该自由基前体在可见光的作用下发生碳-硫键均裂, 得到相应的烷基自由基, 接着烷基自由基引发了后续的反应.

2020 年, 焦雷课题组^[22]以 4-苯基吡啶作为催化剂,

开发了一种可见光诱导的无过渡金属参与的非活化溴代烷烃的自由基硼化反应(Scheme 7, c). 机理实验结果表明该反应经历了一个亲核取代/光诱导自由基形成的过程. 2021年, 宋秋玲课题组^[23]在可见光照射的条件下, 实现了 NaI 促进的氯代烷烃和溴代烷烃的硼化反应(Scheme 7, d). 其中, 卤代烷烃能够通过 S_N2 途径与碘离子反应得到关键的碘代烷烃, 它在蓝光的照射下很容易生成烷基自由基, 然后烷基自由基引发后续的硼化反应.

1.2 光化学碳氮键硼化反应

1.2.1 芳基重氮盐和芳基偶氮砷的光化学硼化反应

2012年, 严国兵课题组^[24]报道了可见光诱导的芳基重氮盐的硼酯化反应(Scheme 8, a). 其中 B₂pin₂ 是硼化试剂, 曙红 Y (eosin Y) 是光催化剂, 该反应操作简单, 条件温和, 为芳基硼酸酯的合成提供了一种绿色的途径. 2016年, Ranu 课题组^[25]同样使用 eosin Y 作为光催化剂, 在蓝光照射下实现了芳胺的硼化. 其中 t-BuONO 是重氮化试剂, 反应机理与上述反应类似(Scheme 8, b). 2017年, Hernández^[26]将光化学和机械化学相结合, 研究了球磨机中 eosin Y 催化的芳基重氮盐的硼化反应(Scheme 8, c). 在无液体存在的条件下对反应物和光催化剂进行研磨和照射, 生成了熔融状态的硼酸酯产物; 而在无催化剂存在、液体辅助的条件下对反应物进行研磨和照射, 也能得到目标产物.

2019年, Maiti 课题组^[27]开发出了一种新型催化体系, 即以水溶性的量子点作为光催化剂, 在可见光条件下研究了芳基重氮盐的硼化反应(Scheme 8, d). 该反应能够兼容多种硼化试剂, 且具有较高的转化数(TON). 碳点是碳材料之一, 由于其具有易于制备、独特的发光特性和良好的生物相容性, 在荧光成像、化学传感、生物传感和纳米医学等领域受到了越来越多的关注. 2020年, 吴骊珠课题组^[28]通过使用易于获得的高发射结晶

碳点, 在水中实现了芳基重氮盐的高效硼化反应(Scheme 8, e). 该反应具有良好的官能团耐受性, 所有的底物都能以中等至良好的收率转化为相应的目标产物.

芳基偶氮砷是一类稳定的化合物, 能够很容易地由芳基重氮盐制得. 2018年, 方浩课题组^[29]报道了可见光条件下无需光催化剂和添加剂参与的芳基偶氮砷的硼化反应(Scheme 8, f). 该反应具有操作简单、条件温和及底物范围广等优点. 2019年, Rueping 课题组^[30]使用相似的反应条件, 同样实现了此反应(Scheme 8, g).

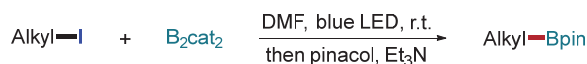
1.2.2 烷基吡啶盐的光化学硼化反应

2018年, Aggarwal 课题组^[31]通过研究光诱导作用下 N-烷基吡啶盐与 B₂cat₂ 的反应, 实现了未活化脂肪族伯胺的脱氨硼化反应(Scheme 9, a). 该反应在温和无催化剂的条件下进行, 能够将多种伯胺、仲胺以及天然产物, 有效地转化为更具合成价值的烷基硼酸酯. 其中 B₂cat₂ 的作用是显著的, 它既能作为硼化试剂参与反应, 又能与溶剂分子二甲基乙酰胺(DMA)作用, 形成 B₂cat₂•DMA 加合物, 还能够和 N-烷基吡啶盐形成关键的 EDA (electron-donor-acceptor) 配合物; 接着, 该配合物引发了后续的硼化反应. 同年, Glorius 课题组^[32]在几乎相同的反应体系下, 也实现了烷基胺的脱氨硼化反应(Scheme 9, b). 他们同样先将烷基胺转化为相应的烷基吡啶盐, 然后再进行硼化反应. 机理研究表明, 反应体系中生成的 EDA 配合物是非常关键的, 其引发了后续的自由基反应.

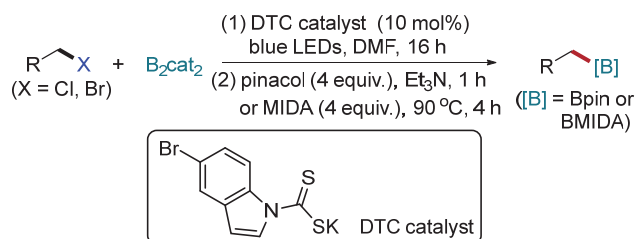
1.2.3 基季铵盐的光化学硼化反应

2020年, Larionov 课题组^[15]以经济易得的有机杂环分子吩噻嗪作为光敏剂, B₂pin₂ 作为硼化试剂, Cs₂CO₃ 作为碱, 在可见光的作用下实现了芳胺衍生物季铵盐的碳氮键硼化反应(Scheme 10). 该反应具有官能团耐受性强、底物范围广及条件温和等优点.

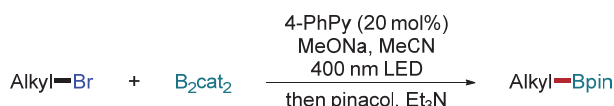
(a) Studer, 2018



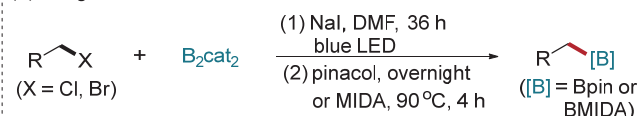
(b) Melchiorre, 2019



(c) Jiao, 2020

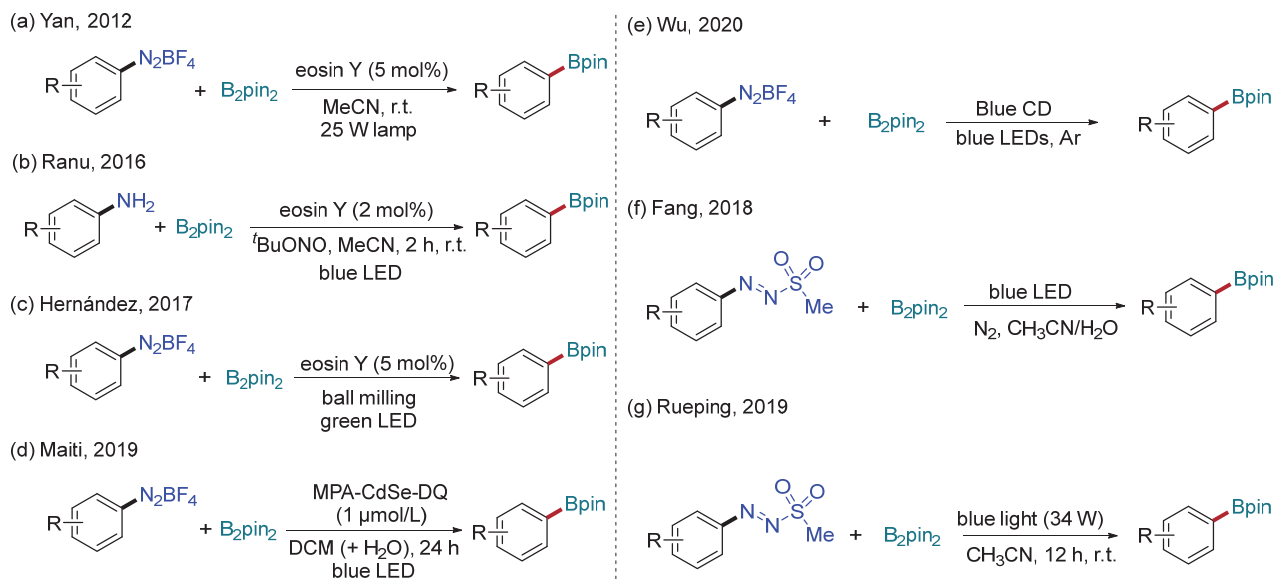


(d) Song, 2021



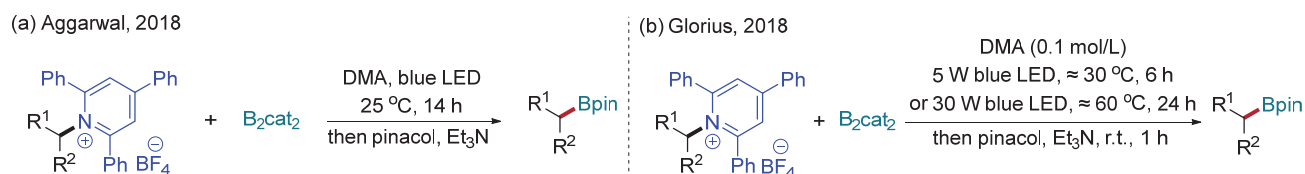
图式 7 卤代烷烃的光化学硼化反应

Scheme 7 Photochemical borylation of alkyl halides



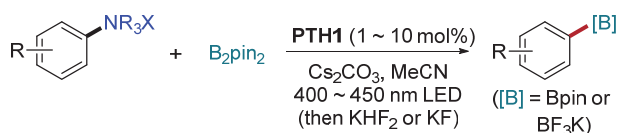
图式 8 芳基重氮盐和芳基偶氮磺的光化学硼化反应

Scheme 8 Photochemical borylation of aryldiazonium salts and arylazo sulfones



图式 9 烷基吡啶盐的光化学硼化反应

Scheme 9 Photochemical borylation of alkyl pyridinium salts

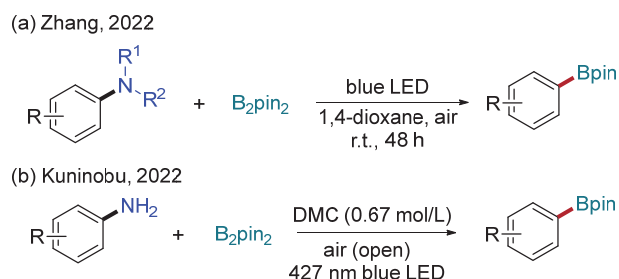


图式 10 芳基季铵盐的光化学硼化反应

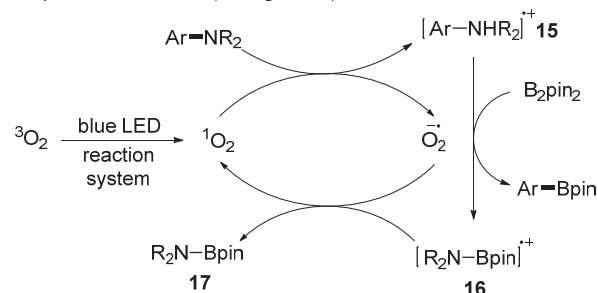
Scheme 10 Photochemical borylation of aryl quaternary ammonium salts

1.2.4 芳胺的光化学硼化反应

2022 年, 我们课题组^[33]实现了可见光作用下芳胺的碳-氮键硼化反应, 各种叔芳胺和仲芳胺都能以中等至高的产率转化为相应的芳基硼酸酯。反应中无需加入光催化剂和添加剂, 在室温空气的条件下即可顺利进行。控制实验结果表明, 氧气是反应发生的关键因素。基于机理研究实验, 我们提出了可能的反应机理: 首先, 基态的三线态³O₂在蓝色 LED 的照射下转化为具有活性的激发态的单线态¹O₂, 活泼的¹O₂快速地与芳胺发生单电子转移过程, 得到自由基阴离子 O₂^{•-}和自由基阳离子 15; 然后, 自由基阳离子 15 与 B₂pin₂ 反应, 生成目标产物芳基硼酸酯和自由基阳离子 16; 最后, 自由基阳离子 16 和 O₂^{•-}再发生单电子转移过程, 得到副产物 17 和单线态¹O₂ (Scheme 11, a)。同年, Kuninobu 课题组^[34]报



Proposed mechanism (Zhang, 2022):



图式 11 芳胺的光化学硼化反应

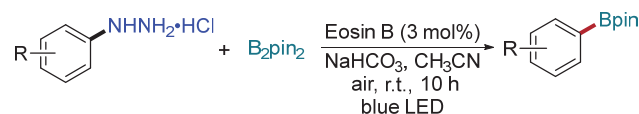
Scheme 11 Photochemical borylation of anilines

道了无需光催化剂和添加剂参与的可见光诱导伯芳胺的脱氢硼化反应 (Scheme 11, b)。该方法中的伯芳胺无

需进行重氮化, 直接就能进行硼化转化. 机理实验和计算研究表明, 该反应过程中很可能没有芳基自由基的生成.

1.2.5 芳基胂酸盐的光化学硼化反应

2022 年, 我们课题组^[35]使用曙红 B 作为光催化剂, B_2pin_2 作为硼源, $NaHCO_3$ 作为碱, 在可见光照射的条件下实现了芳基胂酸盐的硼化反应(Scheme 12). 含有包括三氟甲基及三氟甲氧基在内的多种官能团的底物都能顺利地转化为相应的目标产物. 该方法操作简单且条件温和, 为芳基硼酸酯的合成提供了一种可选择的绿色途径.



图式 12 芳基胂酸盐的光化学硼化反应

Scheme 12 Photochemical borylation of arylhydrazine hydrochlorides

1.3 光化学碳-碳键硼化反应

羧酸广泛存在于自然界, 具有经济易得的优点, 是一类理想的有机合成前体, 而且它的脱羧官能团化使其能够在特定的位点发生衍生化, 从而得到目标衍生物. 因此, 羧酸转化的研究是一项很有价值的工作. 2017 年, 李鹏飞课题组^[36]开发了一种新颖且操作简单的脱羧硼化方法, 即在无添加剂存在的可见光条件下, 将脂肪族羧酸衍生物烷基 *N*-羟基邻苯二甲酰亚胺酯(NHPI 酯)转化为相应的烷基硼酸酯或四氟硼酸盐(Scheme 13, a). 同年, Glorius 课题组^[37]报道了可见光催化下芳基羧酸 NHPI 酯的自由基途径的脱羧硼化反应. 该反应无需过渡金属的参与, 在简单温和的条件下就能实现(Scheme 13, b).

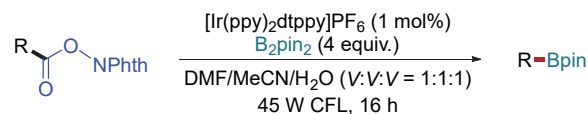
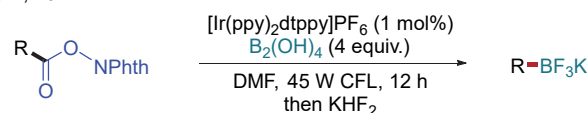
Aggarwal 课题组^[38]以 B_2cat_2 作为硼源, 在简单温和的条件下同样实现了烷基羧酸的脱羧硼化反应(Scheme 13, c). 他们也是先将烷基羧酸转化为相应的 NHPI 酯, 然后再进行硼化. 伯、仲、叔烷基羧酸和一些天然产物分子都能顺利地发生反应. 2019 年, 孙逊课题组^[39]将上述方法应用于细胞研究中, 他们使用相似的反应条件, 将几种多不饱和脂肪酸(PUFA)转化为多不饱和脂肪硼酸酯(PUFB), 并对这些分子在 HCT116 细胞系上的体外抗增殖活性进行了探究.

1.4 光化学碳-氧键硼化反应

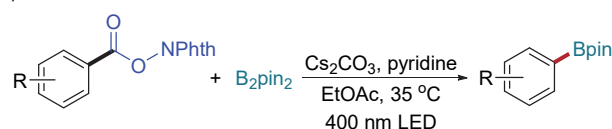
1.4.1 光化学醇类衍生物的硼化反应

2019 年, Studer 课题组^[40]利用光诱导策略, 分别实现了仲醇和叔醇的自由基方式的硼化反应, 得到了一系列烷基硼酸酯(Scheme 14, a). 对于仲醇, 作者先将其转

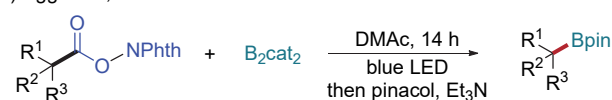
(a) Li, 2017



(b) Glorius, 2017



(c) Aggarwal, 2017



图式 13 *N*-羟基邻苯二甲酰亚胺酯的光化学脱羧硼化反应

Scheme 13 Photochemical borylation of *N*-hydroxyphthalimide esters

化为相应的黄原酸酯, 然后在无过渡金属参与的条件, 以三(三甲基硅基)硅烷(TTMS)介导自由基的方式来实现仲醇的硼化反应; 对于叔醇, 由于三级黄原酸酯不稳定, 所以他们先将叔醇转化为相应的草酸酯, 然后通过光氧化还原催化的方式来实现叔醇的硼化反应. 同年, Aggarwal 课题组^[41]也开发了一种将烷基醇转化为烷基硼酸酯的光化学方法. 他们先对烷基醇进行预活化, 将其转化为相应的烷基硫代碳酸酯, 然后在无光敏剂和自由基引发剂存在的条件下, 再对烷基硫代碳酸酯进行自由基硼化. 该方法具有较强的官能团耐受性, 多种含羟基的天然产物也能以高的立体选择性转化为相应的目标产物. 机理研究认为: 首先, 在光照条件下, 硫代碳酸酯 **18** 和 $B_2cat_2 \cdot Et_3N$ 加合物作用, 生成自由基阳离子配合物 **19** 和芳基碘自由基阴离子 **20**, **20** 失去碘离子后得到芳基自由基 **21**; 然后, **21** 经历内环化过程形成自由基 **22**, **22** 发生裂解生成环状硫代碳酸酯 **23** 和烷基自由基 **24**; 接着, 在 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)或 Et_3N (**L**) 存在的条件下, **24** 与 B_2cat_2 反应, 经由自由基中间体 **25**, 得到目标产物烷基硼酸酯和路易斯碱稳定的硼自由基 **26**; 最后, **26** 与硫代碳酸酯 **18** 发生单电子转移, 再生成芳基自由基 **21** 和路易斯碱加合物 **27** (Scheme 14, b).

1.4.2 光化学酚类衍生物的硼化反应

2020 年, Larionov 课题组^[15]以经济易得的吩噻嗪类化合物作为光催化剂, B_2pin_2 作为硼化试剂, Cs_2CO_3 作为碱, 在可见光作用下实现了磷酸芳基酯的硼化反应(Scheme 14, c). 利用质子耦合电子转移(PCET)策略, 该光催化剂能介导苯酚衍生物的可见光诱导单电子还原, 从而实现这类化合物碳氧键硼化反应. 2021 年, König 课

课题组^[20]报道了一种以硫醇盐作为催化剂, 将苯酚衍生物转化为芳基硼酸酯的新型光催化策略. 各种芳基碳酸酯及其他各类芳基酯(氨基磺酸酯、三氟甲磺酸酯、磷酸酯和氨基甲酸酯)、二苯基醚都能顺利地进行此硼化反应(Scheme 14, d).

1.5 光化学碳硫键硼化反应

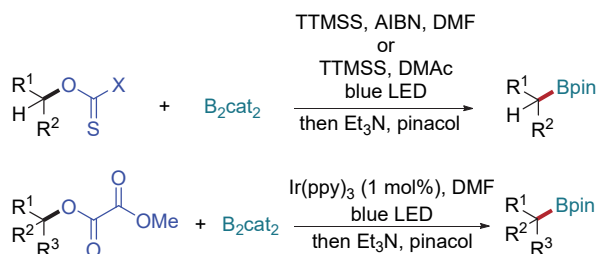
2019 年, 王鹏课题组^[42]提出引入瞬态介质来实现单取代芳烃的对位选择性硼化反应(Scheme 15, a), 他们使用吩噻嗪亚砜或噻蒽亚砜作为瞬态介质, 在三氟甲磺酸酐的作用下, 高选择性地使单取代芳烃的对位发生钐盐化, 然后在可见光的作用下使钐盐转化为硼酸酯. 通过机理研究和理论计算, 作者认为反应的高对位选择性可能与原位生成的高度亲电的吩噻嗪或噻蒽双阳离子中间体有关.

一直以来, 钐盐因其不寻常的结构和优异的化学反应性受到了化学家的关注. 芳基钐盐经过简单的单电子还原过程就能够生成较为稳定的芳基自由基, 而由烷基钐盐得到非稳定性的烷基自由基一直是一个挑战. 2021 年, 史壮志课题组^[43]报道了烷基二硫代蒽盐与 B_2cat_2 的硼化过程, 该反应无需过渡金属和额外添加剂的参与, 仅在可见光的照射下就能实现烷基钐盐到烷基硼酸酯

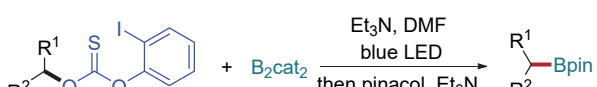
的转化. 方案中使用的烷基二硫代蒽盐是通过在三氟甲磺酸酐作用下烷基醇与二硫代蒽(TT)的反应制得的, 所以该方法也成为了将醇羟基转化为其它有价值的官能团的有效途径. 基于机理研究实验, 作者提出了自由基历程的反应机理: 首先, 烷基二硫代蒽盐和 $B_2cat_2 \cdot DMA$ 加合物作用得到 EDA 配合物 **29**, 可见光对 **29** 的照射引发了自由基链式反应, 生成了烷基自由基 **30**、 $Bcat \cdot DMA$ 加合物 **31**、DMA 稳定的硼自由基 **32** 和 TT; 接着, 烷基自由基 **30** 与 $B_2cat_2 \cdot DMA$ 加合物反应, 经由自由基配合物 **33** 的生成, 得到产物烷基硼酸酯和硼自由基 **32**; 最后, 底物烷基二硫代蒽盐 **28** 被硼自由基 **32** 还原, 生成 $Bcat \cdot DMA$ 加合物 **31** 和烷基自由基 **30** (Scheme 15, b). 同年, Dilman 课题组^[44]研究了含有四氟吡啶基的烷基硫化物与 B_2cat_2 的反应(Scheme 15, c). 所有的伯、仲及叔烷基硫化物都能顺利地发生此硼化反应. 值得注意的是, 四氟吡啶基的吸电子性质对烷基自由基的生成有着重要的作用.

我们在上一部分中介绍了 König 课题组^[20]使用硫醇盐作为催化剂, 在光照条件下实现了酯和醚类化合物的碳-氧键硼化反应. 他们通过改变反应条件中的催化剂和碱, 在相似的体系下实现了二芳基硫醚和二芳基

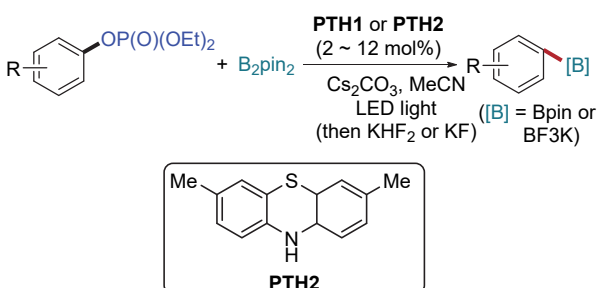
(a) Studer, 2019



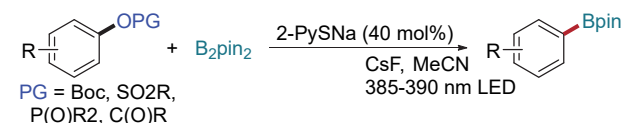
(b) Aggarwal, 2019



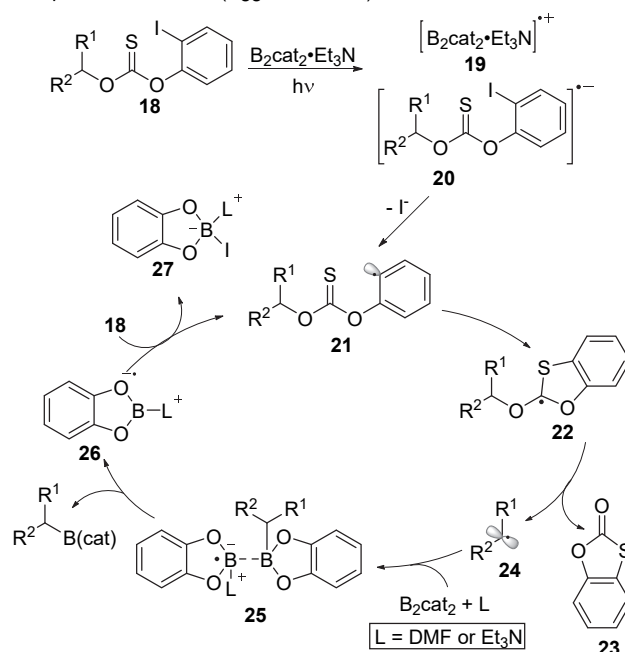
(c) Larionov, 2020



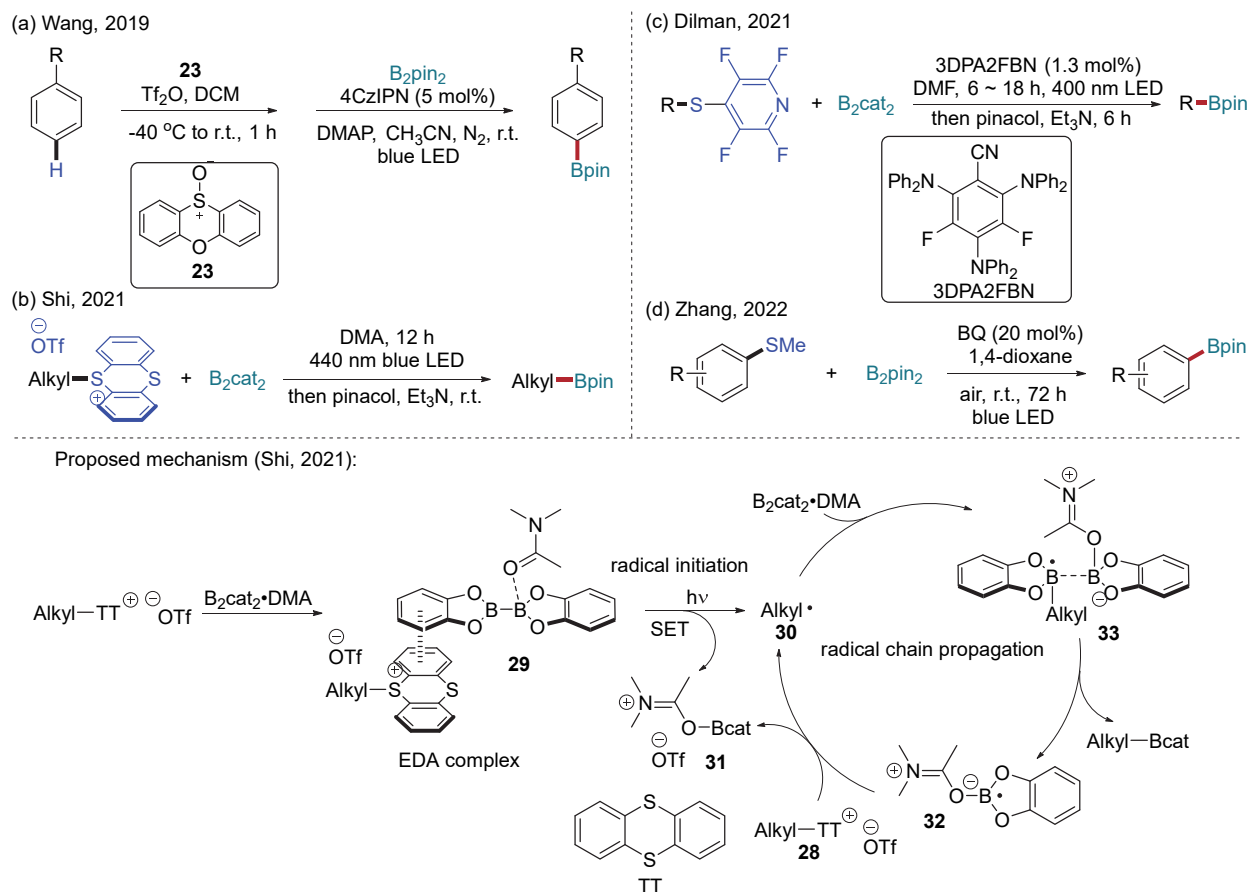
(d) König, 2021



Proposed mechanism (Aggarwal, 2019):



图式 14 醇类或酚类衍生物的光化学硼化反应
Scheme 14 Photochemical borylation of alcohol and phenol derivatives



图式 15 烷基和芳基硫化物的光化学硼化反应

Scheme 15 Photochemical borylation of alkyl and aryl sulfides

(亚)砜的碳-硫键硼化反应. 2022 年, 我们课题组^[45]报道了无过渡金属参与的可见光诱导下芳基硫化物的直接碳-硫键硼化反应(Scheme 15, d). 该方案以蓝色 LED 作为光源, 1,4-苯醌作为光敏剂, 在空气室温的条件下就能将各种官能团取代的芳基硫化物转化为芳基硼酸酯.

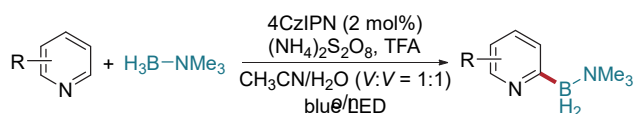
1.6 光化学碳-氢键硼化反应

烷烃选择性碳-氢键硼化反应是合成烷基硼化合物的理想合成方法. 2020 年, Aggarwal 课题组^[46]报道了光诱导的烷烃 C(sp³)-H 键的硼化反应. 这种方法能够在无金属参与的温和条件下将惰性烷烃转化为有价值的有机硼化合物, 具有很大的应用价值. 值得注意的是, 底物中伯碳上的碳-氢键比仲碳、叔碳甚至是苄基碳上的碳-氢键更容易发生硼化. 作者通过使用光诱导氢原子转移策略, 使底物烷烃的碳-氢键发生均裂, 从而得到烷基自由基, 接着该自由基与双硼试剂发生硼化反应. 具体的反应历程如下: 在光照条件下, 烷氧基邻苯二甲酰亚胺 **34** 被激发形成 **35**, **35** 被 B₂cat₂ 还原, 经过单电子转移过程后生成自由基阴离子 **36**; 随后, **36** 发生 β-断裂得到阴离子 **37** 和三氟乙醇氧自由基 **38**; **38** 和氯硼烷(CIBcat)既能相互作用生成氯自由基和 **39**, 又能发生

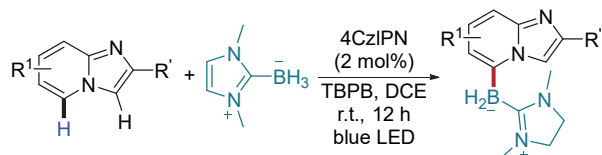
加合形成自由基中间体 **40**; 然后, **40** 与底物 **41** 发生氢原子转移(HAT)生成物质 **39**、烷基自由基 **42** 和 HCl; 在氯化物的作用下, **42** 与 B₂cat₂ 反应, 经由中间体 **43** 的生成, 得到目标产物烷基硼酸酯和具有还原性质的中间体 **44**; 最后, **44** 与烷氧基邻苯二甲酰亚胺 **34** 发生单电子转移, 再形成自由基中间体 **40**, 从而完成了催化循环(Scheme 16).

近年来, 过渡金属催化的芳烃 C(sp²)-H 键的硼化反应得到了巨大的发展, 但是氮杂芳环的碳-氢键硼化仍然具有挑战性. 以铱催化吡啶类化合物的碳-氢键硼化为例, 目前已经实现了其 C(3)位的硼化反应, 而其 C(2)位的硼化反应还未有报道, 这也是 C(2)位官能团化吡啶类化合物难以被合成的原因所在. 基于此问题, Leonori 课题组^[47]设想将硼试剂经 Minisci 反应引入到氮杂芳环中, 从而实现氮杂芳环的 C(2)位硼化反应. 2021 年, 他们以三甲基胺-硼烷试剂作为硼源, 以自由基的方式在可见光的条件下创造性地实现了此设想, 这也为 C(2)位官能团化氮杂芳环化合物的合成提供了一种有效的途径. 该方案具体的反应历程如下: 首先, 在可见光的照射下, 光催化剂 PC 被激发形成激发态的 PC*,

(a) Leonori, 2021



(b) Cao, 2022



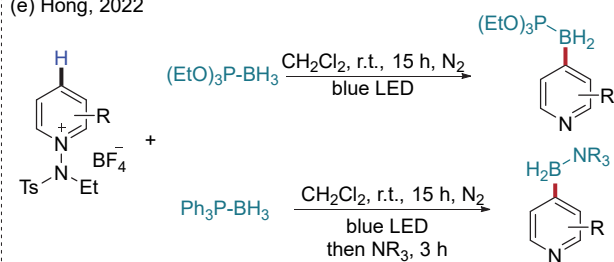
(c) Chen, 2022



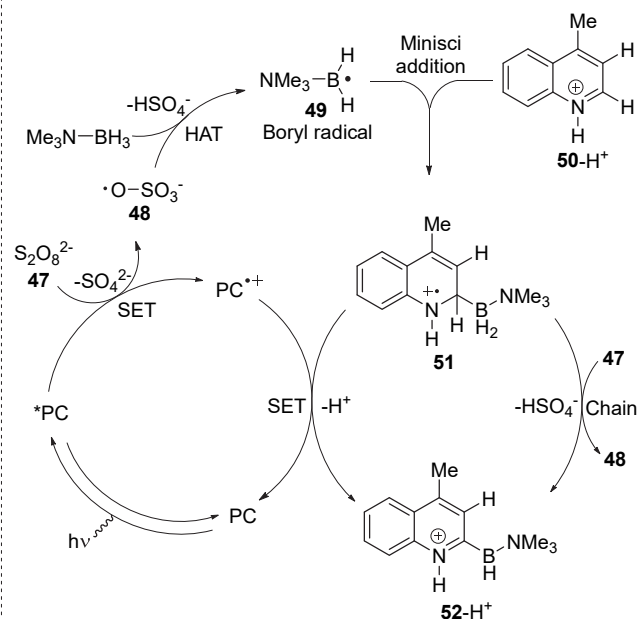
(d) Quan, 2022



(e) Hong, 2022



Proposed mechanism (Leonori, 2021):

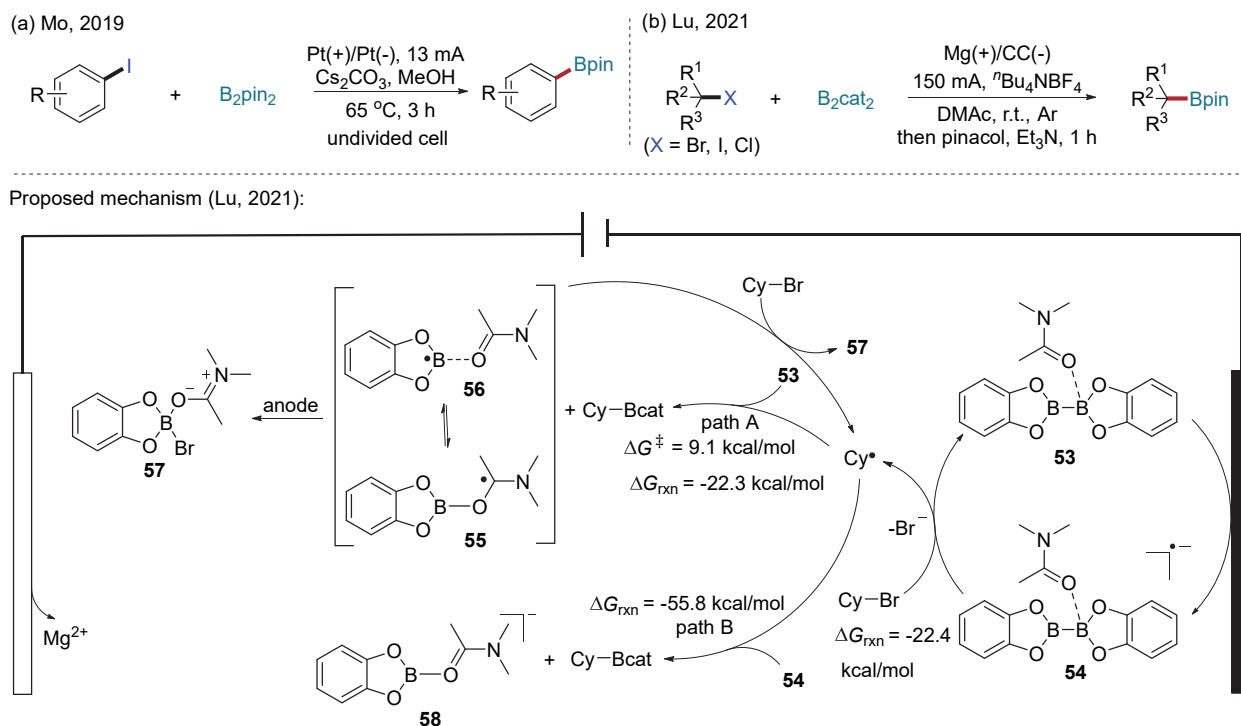


图式 17 氮杂芳环的光化学硼化反应
Scheme 17 Photochemical borylation of azines

反应来制备芳基硼酸的方法。其中, 芳基卤代物和三烷基硼酸酯作为反应物, DMF 或四氢呋喃(THF)作为反应溶剂, 盐酸或硫酸溶液作为水解溶液。之后, 该课题组^[53-56]陆续实现了电化学条件下芳基卤代物、苄基卤代物、多卤代芳烃和烯丙基卤代物与频哪醇硼烷的硼化反应, 合成了各种类型的硼酸酯。2014 年, Menezes 课题组^[57]报道了溴代芳烃与硼酸三异丙酯的电化学硼化反应, 合成了一系列芳基三氟硼酸钾。该反应具有较强的官能团耐受性, 所有的溴代芳烃都能以中等至良好的产率转化为相应的芳基硼酸酯。镁和铝作为牺牲阳极用于上述电化学硼化反应中。2019 年, 莫凡洋课题组^[58]利用电化学策略实现了碘代芳烃与 B_2pin_2 的硼化反应 (Scheme 18, a)。在无过渡金属存在的温和条件下, 多种官能团取代的碘代芳烃都能够顺利地转化为相应的芳基硼酸酯。值得注意的是, 该反应无需牺牲金属阳极。为了研究反应的机理, 作者进行了一系列电子顺磁共振(EPR)实验和循环伏安(CV)实验, 前者的实验结果表明, 反应过程中生成了芳基自由基; 后者的实验结果表明,

芳基碘代物在阴极发生了单电子还原过程, 这为机理的提出提供了良好的实验准备。

2021 年, 陆庆全课题组^[59]报道了无过渡金属参与的烷基卤代物(碘、溴、氯)的电化学硼化反应。该反应为一级、二级和三级烷基硼酸酯的合成提供了高效实用的途径, 同时对多种官能团展现出了良好的兼容性, 一些天然产物和药物分子也能顺利地发生转化。机理研究表明, B_2cat_2 既是硼化试剂又是重要的阴极反应物, 它与溶剂分子二甲基乙酰胺(DMA)配位形成的加合物 **53** 在阴极发生还原反应形成自由基阴离子 **54**, **54** 具有较强的还原性, 能够将烷基溴还原为烷基自由基, 之后该烷基自由基可能会经历两种反应途径。途径 A: 烷基自由基与加合物 **53** 反应, 生成产物烷基硼酸酯和 DMA 稳定的硼自由基 **55/56**, 该硼自由基既能去还原烷基卤代物, 也能在阳极被氧化为化合物 **57**; 途径 B: 烷基自由基与中间体 **54** 发生自由基-自由基偶联, 得到产物烷基硼酸酯和阴离子 **58**, 此阴离子可能会被阳极产生的镁离子稳定, 而热力学数据表明该硼化反应是通过途径 B

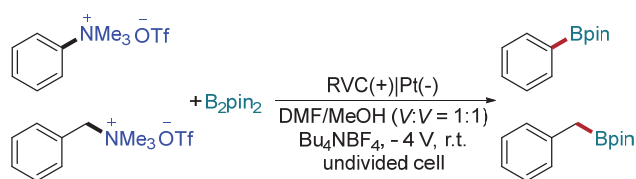


图式 18 卤代物的电化学硼化反应
Scheme 18 Electrochemical borylation of halides

进行的(Scheme 18, b).

2.2 芳基和苄基季铵盐的电化学硼化反应

2021 年, 胥波课题组^[60]开发了一种新方法, 对芳基和苄基三甲基铵盐的碳-氮键进行了温和的电化学活化, 得到了包括卤素(氯和溴)基团在内的多种官能团取代的芳基硼酸酯和苄基硼酸酯(Scheme 19). 该方案不需要过渡金属和外加还原剂的参与, 并且适用于克级规模的实验.

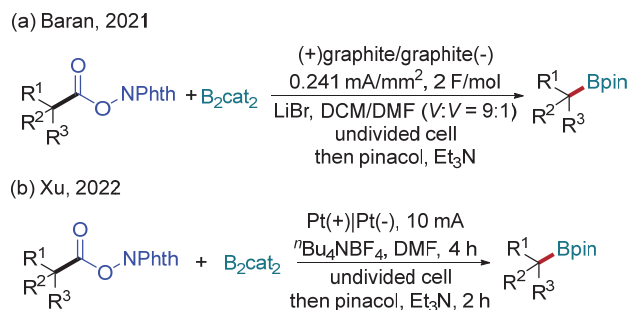


图式 19 芳基和苄基季铵盐的电化学硼化反应
Scheme 19 Electrochemical borylation of alkyl and benzyl quaternary ammonium salts

2.3 烷基 *N*-羟基邻苯二甲酰亚胺酯的电化学硼化反应

2021 年, Baran 课题组^[61]通过使用 *N*-羟基邻苯二甲酰亚胺, 先将烷基羧酸转化为相应的 NHPI 酯, 然后以 B_2cat_2 作为硼化试剂, 在简单的电化学条件下实现了烷基 NHPI 酯的脱羧-硼酯化反应(Scheme 20, a). 2022 年, 许华建课题组^[62]研究了电化学促进的烷基 NHPI 酯的脱羧硼化反应. 该反应同样在一体池中进行, 无需过渡金

属催化剂和有机光催化剂的参与, 具有反应条件温和、底物范围广和官能团耐受性好等优点(Scheme 20, b).



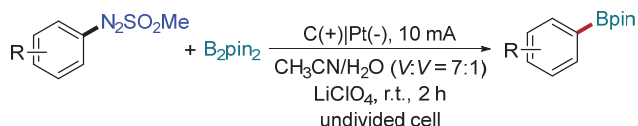
图式 20 烷基 *N*-羟基邻苯二甲酰亚胺酯的电化学硼化反应
Scheme 20 Electrochemical borylation of alkyl *N*-hydroxyphthalimide esters

2.4 芳基偶氮硼的电化学硼化反应

2021 年, 易文斌课题组^[63]在无外加氧化剂和金属催化剂参与的电化学条件下, 实现了芳基偶氮硼与 B_2pin_2 的硼化反应(Scheme 21). 该反应在较短的时间内就能完成, 具有温和高效、操作简单的优点, 并且适用于克级规模的实验.

2.5 芳基胂酸盐的电化学硼化反应

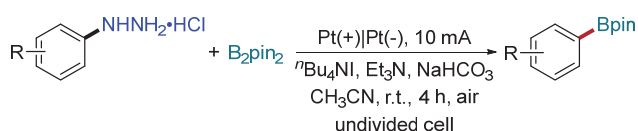
2022 年, 我们课题组^[35]研究了电化学条件下芳基胂酸盐的硼化反应(Scheme 22). 体系中无需加入催化剂, 在空气室温的环境下就能完成此反应. 该反应中



图式 21 芳基偶氮磺的电化学硼化反应

Scheme 21 Electrochemical borylation of arylazo sulfones

使用的芳基肼盐酸盐很容易由相应的芳胺或者卤代芳烃制得, 具有稳定、易得、易保存等优点, 这使得该方法变得更加的简单便利。



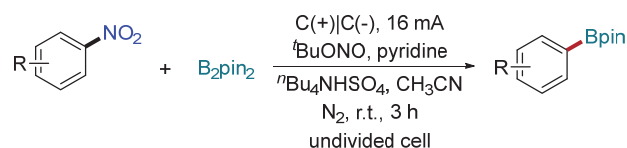
图式 22 芳基肼盐酸盐的电化学硼化反应

Scheme 22 Electrochemical borylation of arylhydrazine hydrochlorides

2.6 硝基芳烃的电化学硼化反应

2023 年, 我们课题组^[64]报道了无过渡金属参与的电化学作用下硝基芳烃的硼化反应(Scheme 23). 多种官能团取代的硝基芳烃以及一些生物活性分子都能以中等至良好的收率转化为相应的目标产物. 而后, 我们对生物活性分子的硼化产物进行了多种衍生化, 并成功

地得到了各种官能团化的芳烃. 该方法的实现为由硝基芳烃到芳基硼酸酯的转化提供了一种高效实用的途径, 同时也为官能团化芳烃的合成提供了便利。

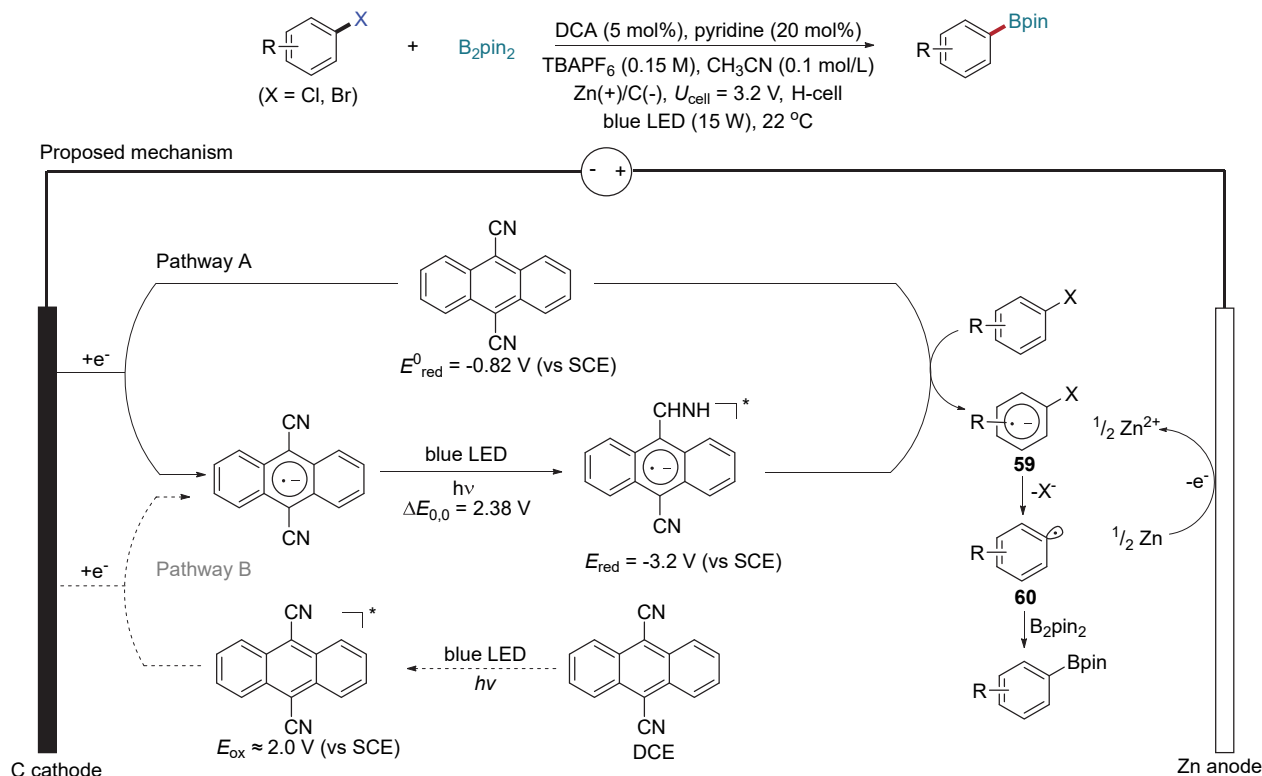


图式 23 硝基芳烃的电化学硼化反应

Scheme 23 Electrochemical borylation of nitroarenes

3 光电化学硼化反应

2020 年, 林松课题组^[65]将光化学和电化学相结合, 研究了氯代芳烃和溴代芳烃的硼化反应. 由于此类底物通常难以被还原, 光和电的结合能够促使反应过程中生成具有较高还原电位的中间体, 进而实现卤代芳烃的还原反应, 使其转化为关键的芳基自由基, 然后该芳基自由基与双硼试剂作用, 得到目标产物. 基于机理研究实验的结果, 作者提出了包含两种途径的反应机理(Scheme 24). 途径 A: 首先, 催化剂 9,10-二氰基蒽(DCA)在阴极发生还原反应, 得到自由基阴离子 DCA^{•-}; 然后, 其被可见光激发形成激发态的 DCA^{•-*}, 此物种具有强还原性, 能够将芳基卤代物还原为中间体 **59**, 同时再形成催化剂 DCA, 中间体 **59** 失去一分子卤素离子后得到



图式 24 氯代芳烃和溴代芳烃的电光催化硼化反应

Scheme 24 Electrophotocatalytic borylation of aryl chlorides and bromides

关键的芳基自由基 **60**; 最后, **60** 与 B_2pin_2 反应生成目标产物芳基硼酸酯。途径 B: 首先, 催化剂 DCA 被可见光激发形成激发态的 DCA^* ; 然后, 其在阴极被还原为自由基阴离子 $DCA^{\cdot-}$; 接下来的反应历程与途径 A 中的相同。然而, 由于所使用的蓝光并不能有效地激发催化剂 DCA ($\lambda_{max} < 420\text{ nm}$), 因此作者认为途径 B 是不可能的。

4 总结

近年来, 光化学和电化学硼化反应得到了较多的研究和报道, 取得了较大进展。以往需要在过渡金属催化或较高反应温度下进行的芳基或烷基碳-杂键、活性碳-碳键及碳-氢键硼化反应可以在简单温和的光化学或电化学反应条件下进行。一般而言, 光化学和电化学硼化反应机理为自由基硼化反应: 利用光诱导或电氧化还原的方式活化底物产生碳自由基中间体, 进而与联硼化合物反应生成有机硼化合物。虽然光化学和电化学硼化反应已经成为高效构建碳-硼键的重要方法, 但是仍然有很大的发展空间: 比起光化学硼化反应, 电化学硼化反应的报道相对较少; 非活化醇、酚和醚等惰性碳-氧键硼化反应与非活化碳-碳键硼化反应尚未实现; 芳烃或烷烃高区域选择性碳-氢键硼化反应有待进一步研究。相信未来光化学和电化学硼化反应会持续发展, 为有机硼化合物的合成提供更多新方法。

References

- [1] Hall, D. *Boronic Acids: Preparation and Applications*, Wiley, Weinheim, **2011**.
- [2] (a) Miyauchi, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
(b) Lam, P. Y. S.; Clark, C. G.; Saubern, S.; Adams, J.; Winters, M. P.; Chan, D. M. T.; Combs, A. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2941.
- [3] (a) Diaz, D. B.; Yudin, A. K. *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 731.
(b) Møllerup, S. K.; Wang, S. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 3537.
- [4] Wang, M.; Shi, Z. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 7348.
- [5] (a) Xu, L.; Wang, G.; Zhang, S.; Wang, H.; Wang, L.; Liu, L.; Jiao, J.; Li, P. *Tetrahedron* **2017**, *73*, 7123.
(b) Wright, J. S.; Scott, P. J. H.; Steel, P. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 2796.
(c) Rej, S.; Chatani, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202209539.
- [6] (a) Prier, C. K.; Rankic, D. A.; MacMillan, D. W. C. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322.
(b) Skubi, K. L.; Blum, T. R.; Yoon, T. P. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10035.
(c) Romero, N. A.; Nicewicz, D. A. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10075.
(d) Yu, X.-Y.; Chen, J.-R.; Xiao, W.-J. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 506.
- [7] (a) Francke, R.; Little, R. D. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2492.
(b) Yan, M.; Kawamata, Y.; Baran, P. S. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 13230.
(c) Moeller, K. D. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4817.
(d) Yuan, Y.; Lei, A. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 3309.
(e) Xiong, P.; Xu, H. C. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 3339.
(f) Röckl, J. L.; Pollok, D.; Franke, R.; Waldvogel, S. R. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 45.
(g) Ackermann, L. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 84.
(h) Jiao, K. J.; Xing, Y. K.; Yang, Q. L.; Qiu, H.; Mei, T. S. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 300.
- (i) Siu, J. C.; Fu, N.; Lin, S. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 547.
- (j) Wang, F.; Stahl, S. S. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 561.
- (k) Wang, Z. H.; Ma, C.; Fang, P.; Xu, H. C.; Mei, T. S. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 1115 (in Chinese).
- (王振华, 马聪, 方萍, 徐海超, 梅天胜, 化学学报, **2022**, *80*, 1115.)
- [8] (a) Yan, G.; Huang, D.; Wu, X. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 1040.
(b) Iqbal, S. A.; Pahl, J.; Yuan, K.; Ingleson, M. J. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 4564.
(c) Liu, Q. Y.; Zhang, L.; Mo, F. Y. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 1297 (in Chinese).
(刘谦益, 张雷, 莫凡洋, 化学学报, **2020**, *78*, 1297.)
(d) Kvasovs, N.; Gevorgyan, V. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 2244.
(e) Tan, X.; Wang, H. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 2583.
(f) Peng, T.-Y.; Zhang, F.-L.; Wang, Y.-F. *Acc. Chem. Res.* **2023**, *56*, 169.
- [9] (a) Tian, Y.-M.; Guo, X.-N.; Braunschweig, H.; Radius, U.; Marder, T. B. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 3561.
(b) Olivero, S.; Duñach, E. *Curr. Opin. Electrochem.* **2017**, *2*, 38.
- [10] Jiang, M.; Yang, H.; Fu, H. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 5248.
- [11] Cheng, Y.; Muck-Lichtenfeld, C.; Studer, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 16832.
- [12] Nitelet, A.; Thevenet, D.; Schiavi, B.; Hardouin, C.; Fournier, J.; Tamion, R.; Pannecoucke, X.; Jubault, P.; Poisson, T. *Chem.-Eur. J.* **2019**, *25*, 3262.
- [13] Lee, D. S.; Kim, C. S.; Iqbal, N.; Park, G. S.; Son, K.; Cho, E. J. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 9950.
- [14] Zhang, L.; Jiao, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 9124.
- [15] Jin, S.; Dang, H. T.; Haug, G. C.; He, R.; Nguyen, V. D.; Nguyen, V. T.; Arman, H. D.; Schanze, K. S.; Larionov, O. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 1603.
- [16] Yu, D.; To, W.-P.; Tong, G. S. M.; Wu, L.-L.; Chan, K. T.; Du, L.; Phillips, D. L.; Liu, Y.; Che, C.-M. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 6370.
- [17] Li, M.; Liu, S.; Bao, H.; Li, Q.; Deng, Y.-H.; Sun, T.-Y.; Wang, L. *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 4909.
- [18] Xu, W.; Jiang, H.; Leng, J.; Ong, H. W.; Wu, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 4009.
- [19] Xia, P.-J.; Ye, Z.-P.; Hu, Y.-Z.; Xiao, J.-A.; Chen, K.; Xiang, H.-Y.; Chen, X.-Q.; Yang, H. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 1742.
- [20] Wang, S.; Wang, H.; König, B. *Chem* **2021**, *7*, 1653.
- [21] Mazzarella, D.; Magagnano, G.; Schweitzer-Chaput, B.; Melchiorre, P. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 5876.
- [22] Zhang, L.; Wu, Z.-Q.; Jiao, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 2095.
- [23] Wang, C.; Zhou, L.; Yang, K.; Zhang, F.; Song, Q. *Chin. J. Chem.* **2021**, *39*, 1825.
- [24] Yu, J.; Zhang, L.; Yan, G. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 2625.
- [25] Ahammed, S.; Nandi, S.; Kundu, D.; Ranu, B. C. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 1551.
- [26] Hernández, J. G. *Beilstein J. Org. Chem.* **2017**, *13*, 1463.
- [27] Chandrashekar, H. B.; Maji, A.; Halder, G.; Banerjee, S.; Bhattacharyya, S.; Maiti, D. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 6201.
- [28] Lei, T.; Wei, S.-M.; Feng, K.; Chen, B.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. *ChemSusChem* **2020**, *13*, 1715.
- [29] Xu, Y.; Yang, X.; Fang, H. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 12831.
- [30] Blank, L.; Fagnoni, M.; Protti, S.; Rueping, M. *Synthesis* **2019**, *51*, 1243.
- [31] Wu, J.; He, L.; Noble, A.; Aggarwal, V. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10700.
- [32] Sandfort, F.; Strieth-Kalthoff, F.; Klauk, F. J. R.; James, M. J.; Glorius, F. *Chem.-Eur. J.* **2018**, *24*, 17210.
- [33] Ji, S.; Qin, S.; Yin, C.; Luo, L.; Zhang, H. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 64.
- [34] Shiozuka, A.; Sekine, K.; Toki, T.; Kawashima, K.; Mori, T.; Kuninobu, Y. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 4281.
- [35] Du, L.; Sun, L.; Zhang, H. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 1716.
- [36] Hu, D.; Wang, L.; Li, P. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 2770.
- [37] Candish, L.; Teders, M.; Glorius, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7440.

- [38] Fawcett, A.; Pradeilles, J.; Wang, Y.; Mutsuga, T.; Myers, E. L.; Aggarwal, V. K. *Science* **2017**, *357*, 283.
- [39] Yuan, Y.; Chen, P.; Zhang, S.; Lan, X.; Liu, Z.; Wang, D.; Xu, Y.; Sun, X. *Tetrahedron* **2019**, *75*, 130578.
- [40] Friese, F. W.; Studer, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 9561.
- [41] Wu, J.; Bar, R. M.; Guo, L.; Noble, A.; Aggarwal, V. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 18830.
- [42] Wu, J.; Wang, Z.; Chen, X.-Y.; Wu, Y.; Wang, D.; Peng, Q.; Wang, P. *Sci China: Chem.* **2020**, *63*, 336.
- [43] Chen, C.; Wang, Z.-J.; Lu, H.; Zhao, Y.; Shi, Z. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 4526.
- [44] Panferova, L. I.; Dilman, A. D. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 3919.
- [45] Li, X.; Wan, Z.; Hu, X.; Zhang, H. *Org. Chem. Front.* **2022**, *9*, 3034.
- [46] Shu, C.; Noble, A.; Aggarwal, V. K. *Nature* **2020**, *586*, 714.
- [47] Kim, J. H.; Constantin, T.; Simonetti, M.; Llaveria, J.; Sheikh, N. S.; Leonori, D. *Nature* **2021**, *595*, 677.
- [48] Zheng, H.; Lu, H.; Su, C.; Yang, R.; Zhao, L.; Liu, X.; Cao, H. *Chin. J. Chem.* **2023**, *41*, 193.
- [49] Sheng, H.; Zhang, B.-B.; Liu, Q.; Yang, Z.-S.; Wang, Z.-X.; Chen, X.-Y. *Sci China: Chem.* **2022**, *65*, 2494.
- [50] Wang, Z.; Chen, J.; Lin, Z.; Quan, Y. *Chem.-Eur. J.* **2023**, *29*, e202203053.
- [51] Choi, W.; Kim, M.; Lee, K.; Park, S.; Hong, S. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 9452.
- [52] Laza, C.; Duñach, E.; Serein-Spirau, F.; Moreau, J. J. E.; Vellutini, L. *New J. Chem.* **2002**, *26*, 373.
- [53] Laza, C.; Duñach, E. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 580.
- [54] Pintaric, C.; Laza, C.; Olivero, S.; Duñach, E. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8031.
- [55] Laza, C.; Pintaric, C.; Olivero, S.; Duñach, E. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 4897.
- [56] Godeau, J.; Pintaric, C.; Olivero, S.; Duñach, E. *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 5116.
- [57] Nascimento, W. S.; Soliveira, J. L.; Freitas, J. C. R.; Navarro, M.; Menezes, P. H. *Synthesis* **2014**, *46*, 2579.
- [58] Hong, J.; Liu, Q.; Li, F.; Bai, G.; Liu, G.; Li, M.; Nayal, O. S.; Fu, X.; Mo, F. *Chin. J. Chem.* **2019**, *37*, 347.
- [59] Wang, B.; Peng, P.; Ma, W.; Liu, Z.; Huang, C.; Cao, Y.; Hu, P.; Qi, X.; Lu, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 12985.
- [60] Kong, X.; Lin, L.; Chen, Q.; Xu, B. *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 702.
- [61] Bartona, L. M.; Chena, L.; Blackmonda, D. G.; Baran, P. S. *PNAS* **2021**, *118*, e2109408118.
- [62] Dai, J.-J.; Teng, X.-X.; Fang, W.; Xu, J.; Xu, H.-J. *Chin. Chem. Lett.* **2022**, *33*, 1555.
- [63] Wang, R.; Chen, F.; Jiang, L.; Yi, W. *Adv. Synth. Catal.* **2021**, *363*, 1904.
- [64] Du, L.; Zhang, B.; Ji, S.; Cai, H.; Zhang, H. *Sci China: Chem.* **2023**, *66*, 534.
- [65] Kim, H.; Kim, H.; Lambert, T. H.; Lin, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 2087.

(Zhao, C.)