

可见光媒介的 C—S 键构建反应研究进展

吴 敏^a 刘 博^b 袁佳龙^a 付 强^a
汪 锐^{*,a} 娄大伟^{*,b} 梁福顺^{*,c}^(a) 吉林化工学院石油化工学院 吉林 132022)^(b) 吉林化工学院化学与制药工程学院 吉林 132022)^(c) 辽宁大学化学学院 沈阳 110036)

摘要 含有 C—S 键的有机化合物广泛存在于各种天然产物、药物以及功能材料之中。因此, C—S 键的构建在有机合成领域有着重要意义。目前, 基于过渡金属催化实现 C—S 键构建的合成方法已有广泛的应用。然而, 近几年可见光媒介的 C—S 键构建反应, 由于条件更加温和、绿色以及反应活性高等特点而受到了越来越多的关注。根据反应机制分类, 总结了近几年基于光媒介的氧化还原催化、电子给-受体复合物以及能量转移等策略实现的 C—S 键构建的方法, 并对其前景进行了展望。

关键词 可见光媒介; C—S 键构建; 光氧化还原催化; 电子给-受体复合物; 能量转移

Recent Progress in the C—S Bond Formation Reactions
Mediated by Visible LightWu, Min^a Liu, Bo^b Yuan, Jialong^a Fu, Qiang^a Wang, Rui^{*,a}
Lou, Dawei^{*,b} Liang, Fushun^{*,c}^(a) Institute of Petrochemical Technology, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022)^(b) School of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022)^(c) College of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036)

Abstract The construction of C—S bond is of great significance in organic synthesis, in viewing that organic compounds containing C—S bonds are widely present in various natural products, drugs and functional materials. At present, transition metal-catalyzed C—S bond formation reactions have been well developed. However, in recent years, the visible-light-mediated C—S bond formation reactions have received more and more attention due to the characteristics of milder conditions, greener and higher reactivity. According to the classification of the reaction mechanisms, the methods of C—S bond construction based on photo-mediated redox catalysis, electron donor-acceptor complexes and energy transfer are summarized and a future perspective is made.

Keywords visible-light medium; C—S bond formation; photo-redox catalysis; electron donor-acceptor complex; energy transfer

可见光是一种无污染的可再生自然资源, 是人类社会最理想、最绿色的能源。对于绿色反应而言, 光是一种资源丰富并且可以循环利用的能源^[1]。近年来, 随着

绿色可持续发展理念的提倡, 光化学合成作为一种条件温和、绿色环保且反应活性高的合成手段, 吸引了众多研究者的关注, 成为当前的研究热点之一。C—S 键的构

* Corresponding authors. E-mail: wangr@jlicet.edu.cn; dwlou@jlicet.edu.cn; fsliang@lnu.edu.cn

Received January 7, 2023; revised February 20, 2023; published online March 30, 2023.

Project supported by the Science and Technology Research Project of Jilin Institute of Chemical Technology (No. 2020021), the Major Scientific and Technological Projects of Jilin Institute of Chemical Technology (No. 2020010), the Doctoral Start-up Foundation of Jilin Institute of Chemical Technology (No. 2021016), the Liaoning Revitalization Talents Program (No. XLYC1902111), the Key Projects of Department of Education of Liaoning Province (No. LZD202005), the Project of Science and Technology Development of Jilin Province (No. 202002008JC) and the Research and Development Project for Industrial Technology of Jilin Province (No. 2020C028-1).

吉林化工学院科学技术研究(No. 2020021)、吉林化工学院重大科技(No. 2020010)、吉林化工学院博士启动(No. 2021016)、兴辽英才计划(No. XLYC1902111)、辽宁省教育厅重点(No. LZD202005)、吉林省科技发展计划(No. 202002008JC)及吉林省产业技术研究与开发(No. 2020C028-1)资助项目。

建不但是有机合成和催化领域的一个重要的分支,也是合成有机硫化合物的有效途径. 众所周知,有机硫化合物,即“分子结构中含有一根或多根 C—S 键的有机化合物”,作为许多天然产物^[2]、药物^[3]以及功能材料^[4]的结构骨架,被广泛应用于诸多领域当中(图 1).

传统的构筑 C—S 键的方法有很多,如 C—H 键活化^[5]、脱羧偶联^[6]以及 Ullmann 反应^[7]等. 调查显示,目前,通过金属或过渡金属催化实现 C—S 键构建的方法依然占主导地位,目前已经实现了由铜^[8]、铁^[9]、银^[10]、钴^[11]、锰^[12]、镍^[13]、铈^[14]、铟^[15]、铈^[16]和钼^[17]等催化 C—S 键的构建. 尽管金属和过渡金属催化实现的 C—S 键的构建相对成熟,但也或多或少存在着一些缺陷,比如需要使用配体,反应条件相对苛刻,后处理困难以及成本昂贵等. 因此,发展更多可见光参与的 C—S 键的高效构筑方法,仍是当今有机化学领域研究的热点课题之一.

基于光敏剂的可见光氧化还原催化策略实现的 C—S 键构建反应,在此之前已有较为详细的综述报道^[18],然而,可见光参与的光化学反应,除了上述过程外,还涉及到基于电子给-受体复合物引发的单电子转移过程、双催化体系以及通过光、能量转移敏化底物等过程,这是上述综述未曾关注的空白. 本文不但对上述工作涉及的反应类型进行补充,还对其他可见光参与的反应类型进行总结. 根据可见光参与的光化学反应机制分类(Scheme 1),总结了近几年可见光媒介的 C—S 键构建的方法,主要包括光氧化还原催化实现的 C—S 键交叉偶联反应、电子给-受体(EDA)复合物引发的 C—S 键构建反应以及能量转移(EnT)催化媒介的 C—S 键构建反应,

并对其前景进行了展望.

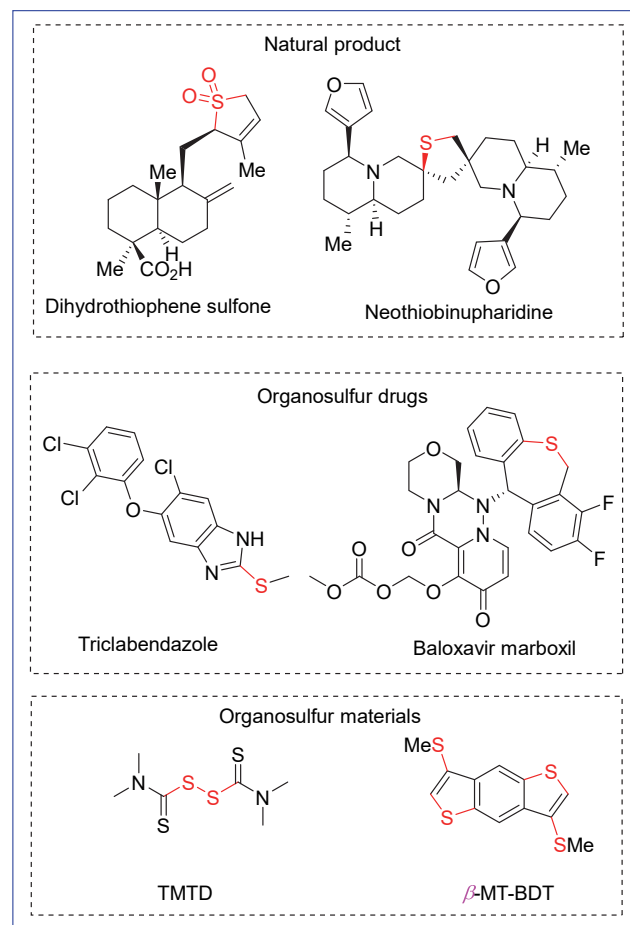
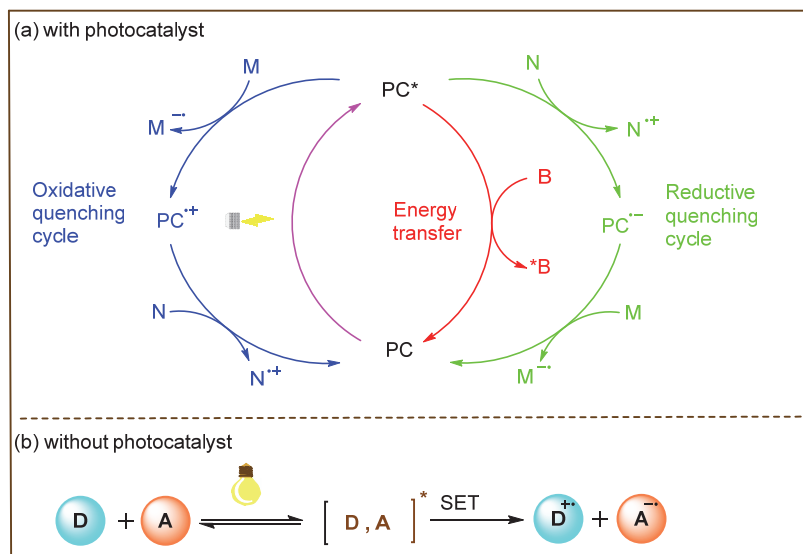


图 1 有代表性的含有 C—S 键的化合物
Figure 1 Representative compounds containing C—S bonds



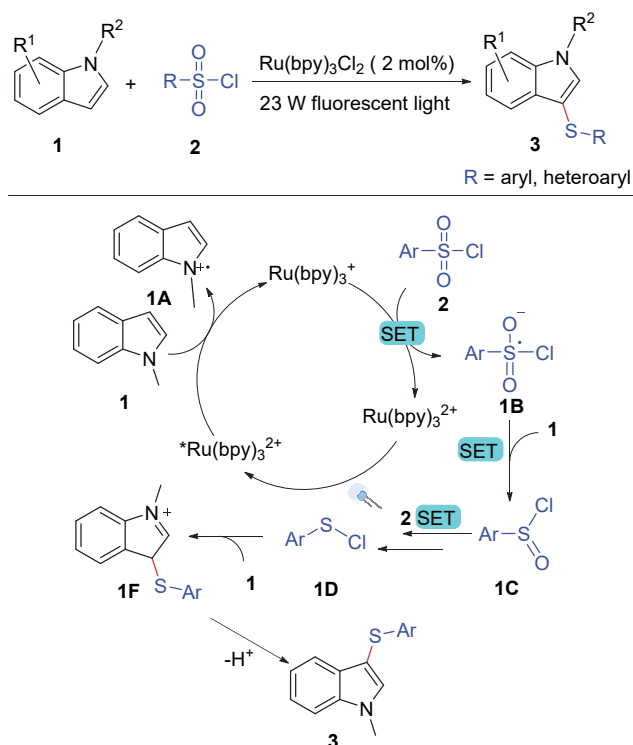
图式 1 可见光参与的光化学反应机制
Scheme 1 Mechanism of photochemical reaction involving visible light

1 基于光氧化还原催化策略实现的 C—S 键构建反应

在过去的十几年中,可见光媒介的光氧化还原催化已经被证明是一种温和而高效的活化有机分子的方法^[19].该方法主要是通过单电子转移(SET)过程进行的,实现了许多传统的双电子转移途径无法实现的化学反应^[20].

1.1 光氧化还原催化合成硫醚

2012 年,郑企雨课题组^[21]报道了可见光诱导的芳基磺酰氯 **2** 与 *N*-甲基吲哚 **1** 的硫醚化反应(Scheme 2),并且该反应区域选择性地发生在 *N*-甲基吲哚的 3 位,同时在硫醚化反应过程中不仅释放氯化物而且伴随氧气的析出.该反应可能的机理如下:首先,芳基磺酰氯 **2** 被光敏剂 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ 还原,高效地形成自由基阴离子中间体 **1B**;接着, **1B** 通过多步单电子转移生成关键中间体芳基硫氯 **1D**;然后, **1D** 与 *N*-甲基吲哚 **1** 发生亲电取代生成氮阳离子中间体 **1F**;最后, **1F** 脱去氢质子后得到硫醚产物 **3**.

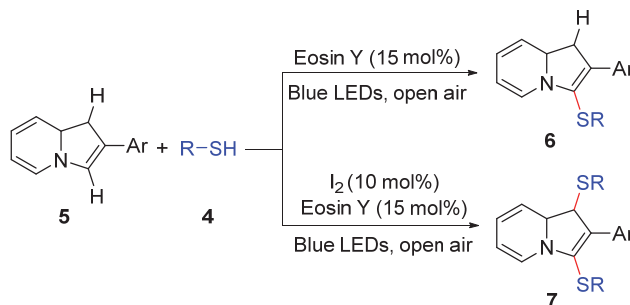


图式 2 可见光诱导的芳基磺酰氯和 *N*-甲基吲哚的 3-位硫醚化反应

Scheme 2 Visible-light-induced 3-sulfenylation of *N*-methylindoles with arylsulfonyl chlorides

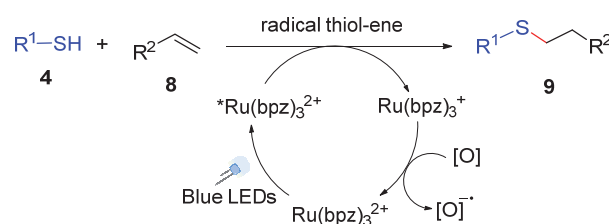
多年后, Lenardão 等^[22]发展了一种可见光媒介的选择性合成 3-硫醚吲哚和 1,3-双(硫醚)吲哚的方法

(Scheme 3).该方法从底物硫醇 **4** 和 2-芳基吲哚 **5** 出发,以 Eosin Y 为光催化剂,在蓝光 LEDs 照射下,利用空气中的氧气作为氧化剂,使用催化量的 I_2 ,分别实现了 3-硫醚吲哚 **6** 以及 1,3-双(硫醚)吲哚 **7** 的合成.



图式 3 可见光介导催化合成 3-硫醚吲哚和 1,3-双(硫醚)吲哚
Scheme 3 Visible-light-mediated catalytic synthesis of 3-sulfenylindolizines and 1,3-bis-(sulfanyl)indolizines

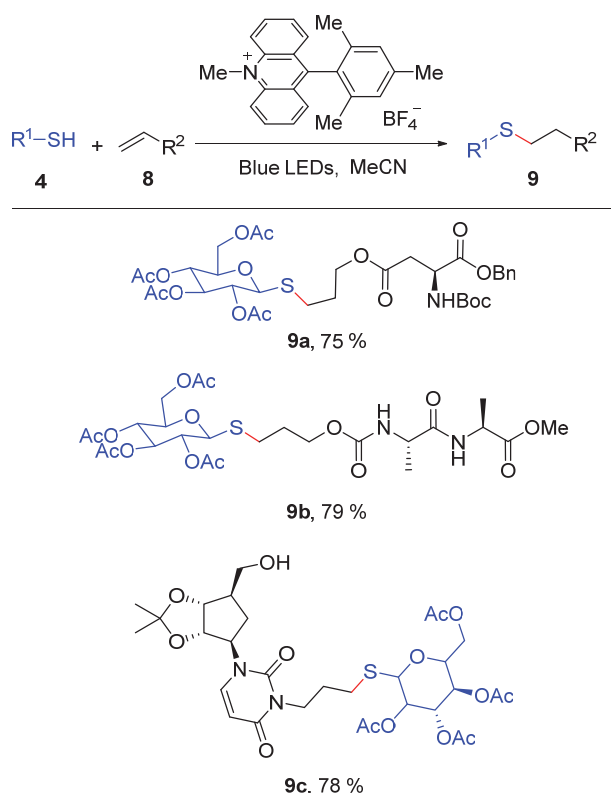
2013 年, Yoon 等^[23]通过使用光敏剂 $\text{Ru}(\text{bpz})_3(\text{PF}_6)_2$,实现了烯烃的反马氢硫醚化反应(Scheme 4).该反应证实了硫醇 **4** 可以有效淬灭光敏剂 $\text{Ru}(\text{bpz})_3^{2+}$ 的激发态,然后生成的硫自由基用于与烯烃 **8** 之间的高效反马加成,进而生成相应的硫醚产物 **9**.



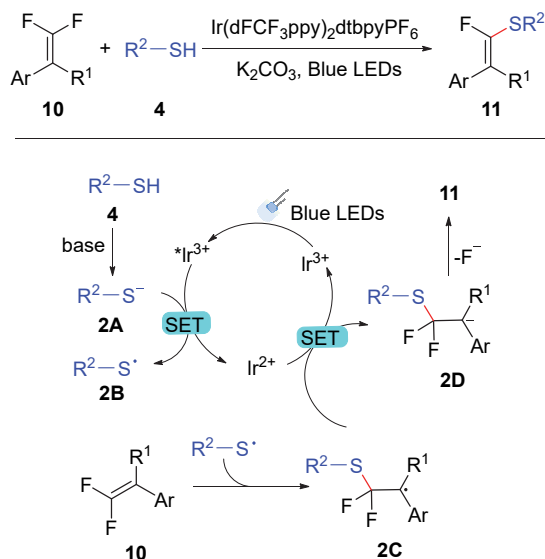
图式 4 光氧化还原催化烯烃的反马氢硫醚化反应
Scheme 4 Photoredox catalyzed anti-Markovnikov hydrothiolation of olefins

2017 年, Wang 等^[24]报道了可见光光氧化还原催化硫醇 **4** 与烯烃 **8** 之间的点击反应(Scheme 5).该反应相较于传统的紫外光或自由基引发剂引发的硫-烯点击反应,具有避免使用专门的紫外光化学设备和化学剂量试剂的特点.并且,作者成功应用该方法实现了多种氨基酸衍生物和糖基硫醇间的有效偶联,进一步证明了该方法在糖蛋白研究中的应用前景.机理研究表明,该方法与上述 Yoon 等的研究类似,首先,激发态的有机光催化剂被各种硫醇淬灭,进而产生硫醇自由基阳离子中间体;然后,上述中间体去质子化得到硫自由基;最后,硫自由基与烯烃反马加成得到产物 **9**.

2019 年,夏吾炯和他的同事^[25]发展了一种可见光介导的偕二氟烯烃 **10** 与芳基、苄基和烷基硫醇 **4** 之间的脱氟交叉偶联反应(Scheme 6).该方法可以温和高效地实现 C—F 的活化,同时以中等到优良产率得到 C—S



图式 5 可见光促进的氧化还原催化实现硫醇-烯点击反应
Scheme 5 Visible light-promoted redox catalysis for thiol-ene click reaction

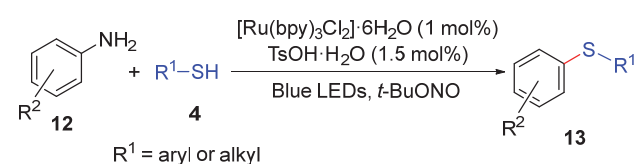


图式 6 可见光介导的硫醇与偕二氟烯烃的脱氟交叉偶联
Scheme 6 Visible-light-mediated defluorinated cross-coupling of thiols with *gem*-difluoroalkenes

键偶联产物 **11**。此外，也通过克级规模合成和天然产物的后期修饰证明了该方法在合成应用中的潜力。

2013 年, Noël 和他的同事^[26]利用光氧化还原催化策略, 在可见光照射下, 单步、一锅实现了 Stadler-Ziegler

反应, 室温下制备了各种烷基-芳基硫醚及二芳基硫醚产物(Scheme 7)。同时, 他们还开发了一种连续流动方案, 反应过程中重氮中间体仅在微反应器中产生, 并在反应过程中立即消耗, 避免了重氮盐分离的同时, 提高了整体反应效率 and 安全性, 而且基于微反应器短的特征尺度进而增加了光子通量, 可以使 Stadler-Ziegler 反应速率显著提升。随后, 在连续流反应器与间歇式反应器中, 对羟基噻吩和苯胺反应的反应性进行对比, 结果表明, 该方案可以在 15 s 停留时间内完全转化, 反应效率提高了 78 倍, 从而高效解决了传统 Stadler-Ziegler 过程反应步骤多以及由于涉及重氮盐和重氮硫化物而存在潜在爆炸危险的问题。

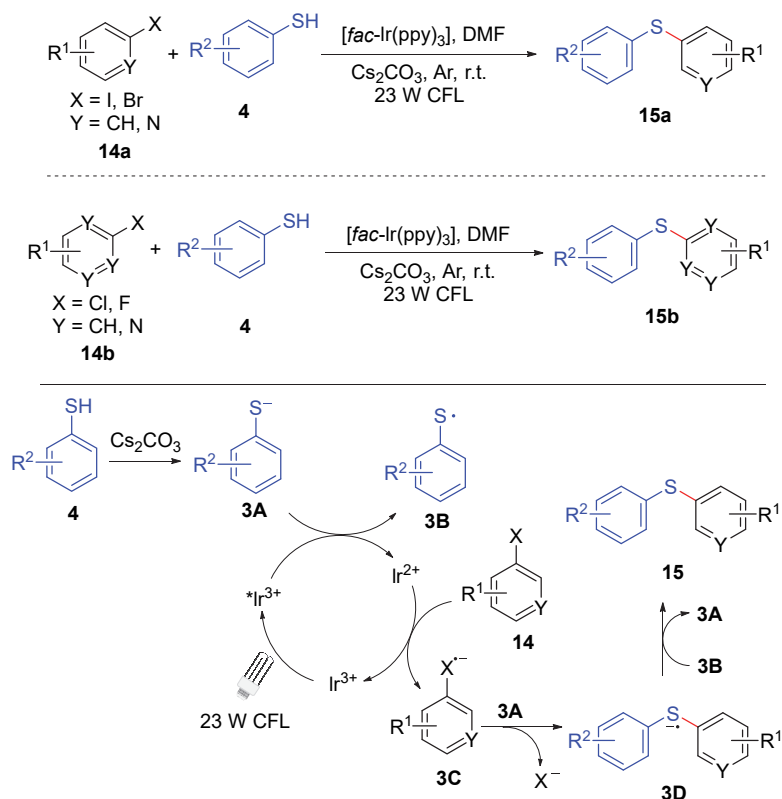


图式 7 光氧化还原催化芳基硫化物的合成
Scheme 7 Synthesis of arylsulfides facilitated by photoredox catalysis

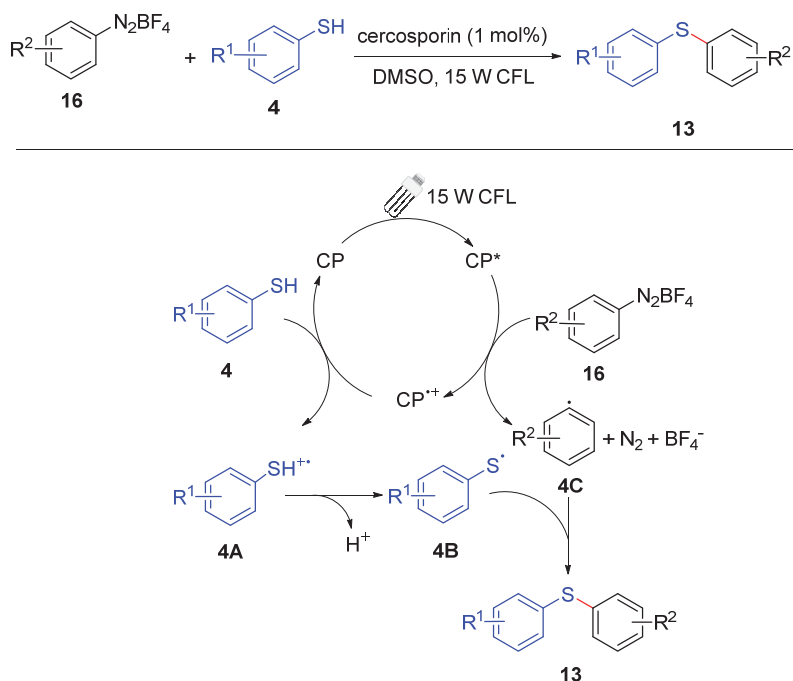
2017 年, 付华课题组^[27]报道了可见光氧化还原催化芳基卤化物 **14** 和芳基硫醇 **4** 之间的交叉偶联反应(Scheme 8)。该反应最大特点是突破了过去芳基卤代物多是溴或碘化物的限制, 实现了包括芳基碘化物、溴化物、氯化物和氟化物在内的多种芳基卤化物与芳基硫醇之间的交叉偶联, 高收率地获得了二芳基硫醚产物 **15**。

2019 年, 饶义剑等^[28]利用尾孢菌素(Cercosporin, CP)作为光催化剂, 在温和的条件下实现了硫醇 **4** 和芳基重氮盐 **16** 的交叉偶联, 通过构建 C—S 键合成了一系列芳基硫醚产物(Scheme 9)。该方法可以实现芳基硫醚产物的克级制备, 并且该过程不需要进一步纯化, 充分显示了尾孢菌素作为绿色环保光催化剂使用的优势。该反应可能的机理是: 首先, CP 经由紧凑型荧光灯(CFL)照射被激发为激发态 CP*; 接着, CP* 将四氟硼酸重氮苯盐还原产生芳基自由基中间体 **4C**, CP* 自身被氧化生成自由基阳离子中间体 CP^{•+}; 然后, CP^{•+} 被芳基硫醇还原产生硫醇自由基阳离子中间体 **4A**, 同时催化剂 CP 实现循环; 最后, 中间体 **4A** 脱除氢质子生成硫自由基中间体 **4B**, 中间体 **4C** 与 **4B** 经由自由基-自由基交叉偶联生成二芳基硫醚产物 **13**。

2022 年, Dilman 和他的同事^[29]使用含有四氟吡啶基(Pyf)的二硫化物 **17** 作为硫源, 在吡啶型光催化剂(Acr)存在下实现了羧酸 **18** 的脱羧硫醇化反应(Scheme 10)。该反应具备宽泛的底物适用范围, 一级、二级、三级以及杂原子取代的羧酸都可以被硫醇化, 同时, 该方



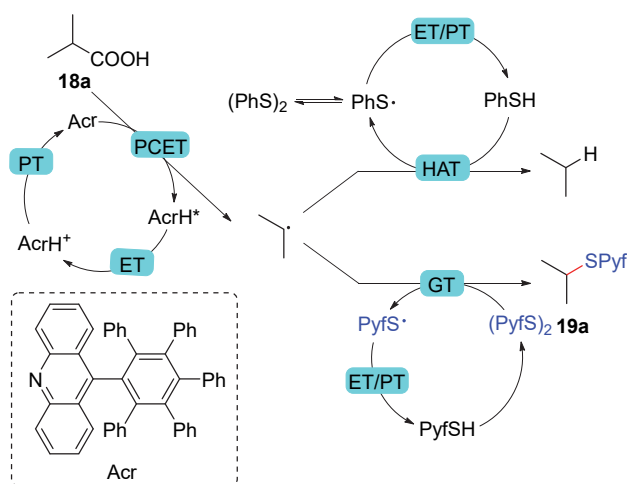
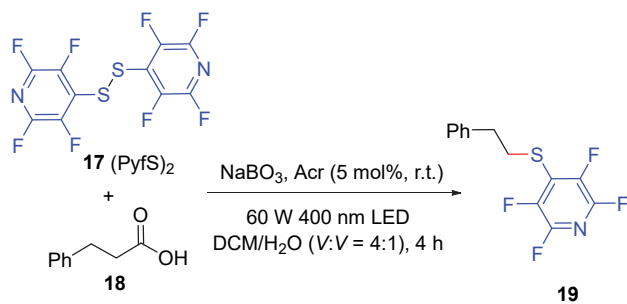
图式 8 铱催化芳基卤化物和硫醇之间交叉偶联构建 C—S 键
Scheme 8 Iridium-catalyzed cross-coupling between aryl halides and mercaptan



图式 9 尾孢菌素作为光催化剂实现的 C—S 构建选择性合成芳基硫醚
Scheme 9 Cercosporin-photocatalyzed C—S coupling for the selective synthesis of aryl sulfides

法可以应用于一系列天然产物和药物分子的后期修饰。采用二苯基二硫醚^[30]在标准条件下与羧酸反应，通过

比较研究发现，四氟吡啶片段中氟原子是抑制氢原子转移，实现基团转移得到硫醚化产物 19a 的关键。

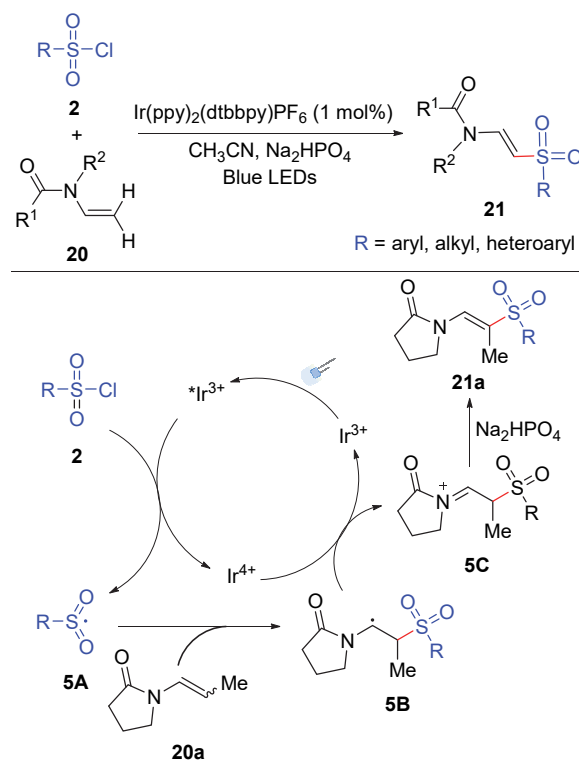


图式 10 利用氟代二硫醚实现羧基酸的光催化脱羧醇化
Scheme 10 Photocatalytic decarboxylative thiolation of carboxylic acids using fluorinated disulfides

1.2 光氧化还原催化合成亚砜和砜

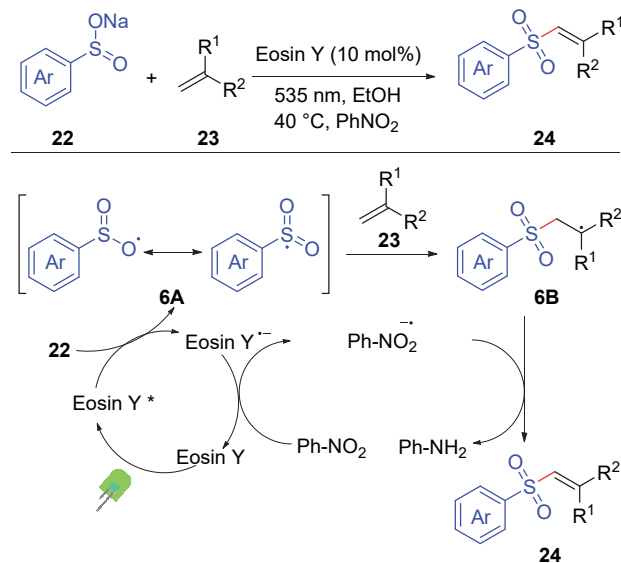
2013 年, 俞寿云课题组^[31]报道了一种从磺酰氯 **2** 与烯酰胺 **20** 出发, 使用 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$ 作为光敏剂, 可见光氧化还原催化合成 β -酰胺基砜 **21** 的方法 (Scheme 11). 机理研究表明, 该反应过程可能经历以下历程: 首先, 基态 Ir^{3+} 配合物被可见光激发生成激发态 Ir^{3+*} , Ir^{3+*} 被磺酰氯 **2** 氧化淬灭, 自身变成 Ir^{4+} , 磺酰氯 **2** 得到电子生成磺酰基自由基中间体 **5A**; 接着, 磺酰基自由基中间体 **5A** 可以与烯酰胺 **20a** 发生自由基加成, 实现 C—S 键的构建, 得到碳自由基中间体 **5B**; 然后, 碳自由基中间体 **5B** 很容易被 Ir^{4+} 氧化生成 *N*-酰胺基阳离子中间体 **5C**, 同时光敏剂实现循环; 最后, 在碱 Na_2HPO_4 的辅助下, 中间体 **5C** 发生去质子化和异构化, 最终得到了 β -酰胺基砜产物 **21a**. 此外, 该课题组还对 β -酰胺基乙烯基砜产物在抑制癌细胞生长和调节 microRNA 等方面的生物活性进行了探索.

2015 年, König 等^[32]也报道了一种可见光介导、在无金属参与条件下合成乙烯基砜的方法 (Scheme 12). 作者以常见的烯烃 **23** 和芳基亚磺酸盐 **22** 为起始原料,



图式 11 可见光光氧化还原催化合成 β -酰胺基砜

Scheme 11 Synthesis of β -amidovinyl sulfones via visible-light photoredox catalysis

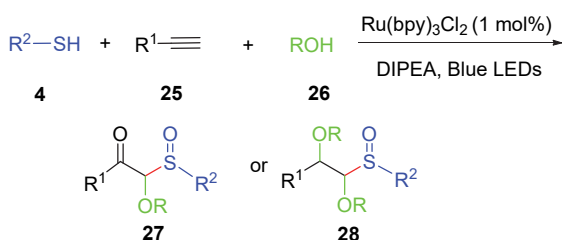


图式 12 可见光媒介无金属催化芳基亚磺酸盐合成乙烯基砜
scheme 12 Visible-light-mediated metal-free synthesis of vinyl sulfones from aryl sulfonates

Eosin Y 为光催化剂, 硝基苯为末端氧化剂, 温和高效地合成了一系列乙烯基砜 **24**. 机理研究表明: 首先, 在绿色 LED 的激发下, Eosin Y 由基态变为激发态; 然后激发态光敏剂被芳基亚磺酸盐 **22** 还原淬灭, 产生氧中心自由基中间体, 共振得到硫中心自由基中间体 **6A**, **6A** 随

后进攻烯烃 **23** 的双键生成中间体 **6B**, 同时, 形成一根新的 C—S 键; 最后, 在硝基苯辅助下, 光催化剂完成催化循环, 中间体 **6B** 失去氢自由基生成乙烯基砜产物 **24**.

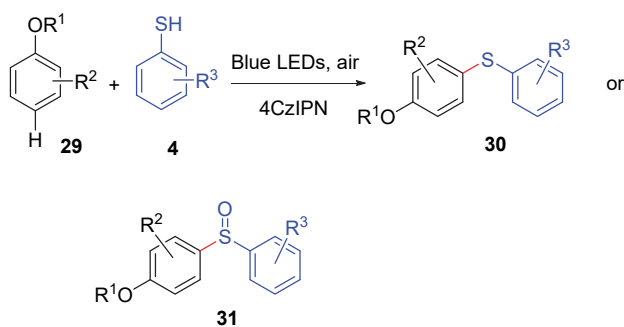
2020 年, Shah 等^[33]开发了一种光氧化还原催化介导的, 利用炔烃 **25**、硫醇 **4** 和醇 **26** 为底物合成官能团化亚砜的方法(Scheme 13). 该方法使用空气中氧气作为氧源, 通过串联引入醇 **26** 和硫醇 **4** 两种不同的亲核试剂, 成功构筑 C—S, 同时选择性地合成了 α -烷氧基- β -酮亚砜 **27** 和 α,β -二氧基亚砜 **28**.



图式 13 光氧化还原催化介导的官能团化亚砜的合成

Scheme 13 Photoredox-mediated synthesis of functionalized sulfoxides from terminal alkynes

2021 年, 吴骊珠课题组^[34]报道了可见光催化实现的芳烃 C—H 键直接硫醚化反应(Scheme 14). 该反应只需要简单地控制底物的添加比例, 就可以一锅实现硫醚化产物 **30** 和亚砜产物 **31** 的选择性合成. 并且通过瞬态吸收光谱研究证实了激发态光敏剂与二硫醚之间的快速电子转移过程, 在此基础上, 提出了合适的机理.

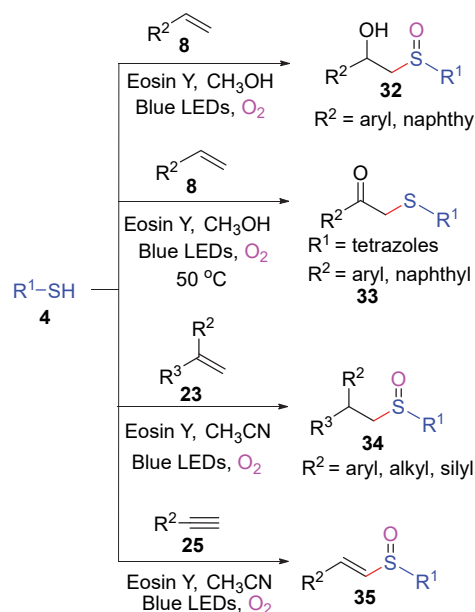


图式 14 在有氧环境中可见光催化芳烃和硫酚直接 C—H 硫醚化

Scheme 14 Direct C—H thiolation of arenes with thiophenols via aerobic visible-light catalysis

2022 年, Maiti 和他的同事^[35]利用有机光氧化还原催化策略, 实现了烯烃 **8**、**23** 或炔烃 **25** 与硫醇 **4** 之间的 C—S 键构建, 分别可控和选择性地得到了产物 β -羟基亚砜 **32**、亚砜(**33**、**34**)和 β -羰基硫化物 **35** (Scheme 15). 该方案使用 Eosin Y 为有机光氧化还原催化剂, 以芳香或杂芳香硫醇为硫源, 空气中的氧气为唯一的氧化剂和氧源, 可控和选择性地实现了烯烃和炔烃的双官能团化. 该反应可控和选择性的实现, 除了与官能团有关外,

最主要是与不同溶剂和温度条件下的反应倾向性有关, 在乙腈溶剂中倾向于先发生氢原子转移, 最终生成亚砜产物(**34**、**35**). 然而, 在乙醇溶剂中倾向于先发生产物 β 位的羟基化, 随后, 在室温和 50 °C 的条件下分别发生硫的氧化和 β 位羰基化, 最终得到 β -羟基亚砜 **32** 和 β -羰基硫化物 **33**.



图式 15 有机光氧化还原催化烯烃和炔烃的硫化

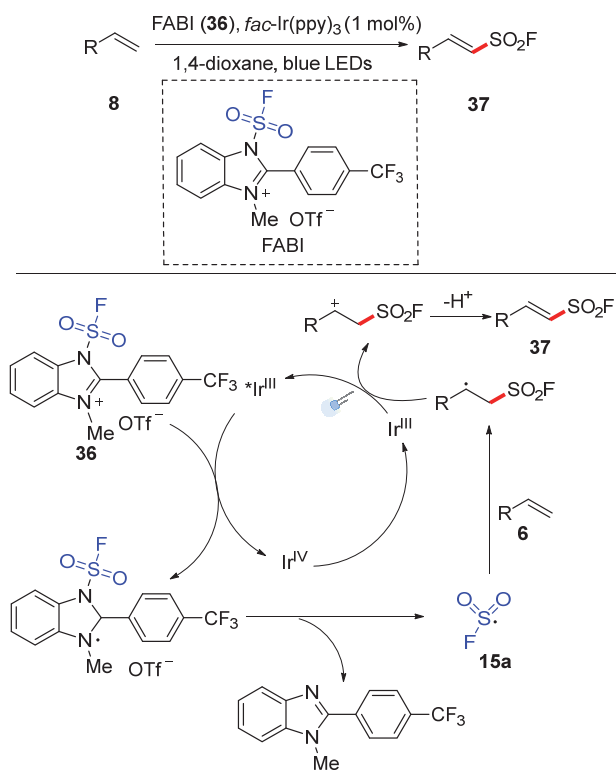
Scheme 15 Organophotoredox-catalyzed sulfurization of alkenes and alkynes

同年, 廖赛虎课题组^[36]同样利用光氧化还原催化策略, 实现了烯烃底物 **8** 的氟磺酰化反应(Scheme 16). 该反应得以实现主要在于固态、实验室稳定且具有还原活性的氟磺酰自由基试剂 1-氟磺酰基-2-芳基苯并咪唑盐(FABI)盐的开发和使用. 值得一提的是, 早在 2021 年时, 该课题组^[37]使用氟磺酰氯作为氟磺酰自由基前体, 也实现了上述类似的工作.

1.3 其它

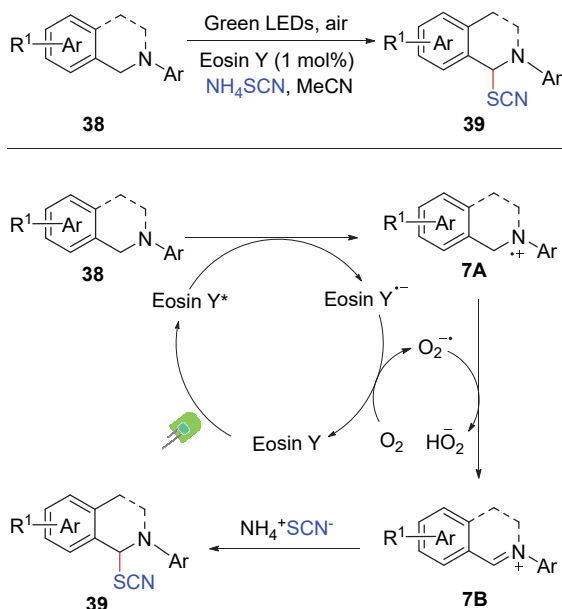
2015 年, Yadav 和他的同事^[38]利用光氧化还原催化策略, 在可见光诱导下直接实现了叔胺 **38** 的 C(sp³)—H 键硫氧化, 成功构筑了 C(sp³)—S 键(Scheme 17). 该反应可能的机理是: 首先, Eosin Y 在绿色光照下, 由基态变为激发态; 然后, 激发态光敏剂将底物 **38** 氧化, 生成自由基阳离子中间体 **7A**, 在氧气辅助下光敏剂实现循环, 同时中间体 **7A** 被超氧自由基阴离子攫取氢自由基后, 生成亚胺阳离子中间体 **7B**; 最后, 硫氰根负离子与亚胺阳离子中间体 **7B** 发生亲核加成得到目标产物 **39**.

2019 年, 姜雪峰课题组^[39]报道了一种可见光诱导的 C(sp³)—H 键硫代羰基化的方法, 用于制备硫代内酯



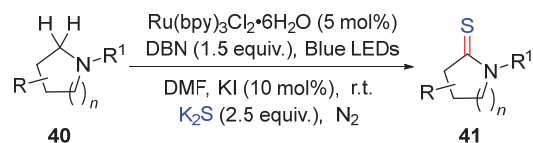
图式 16 光氧化还原催化烯烃的氟磺酰化

Scheme 16 Photoredox catalyzed fluorosulfonylation of olefins

图式 17 可见光诱导叔胺直接 C(sp³)-H 硫氰化Scheme 17 Visible-light-induced direct C(sp³)-H thiocyanation of tertiary amines

胺 41 (Scheme 18). 与传统方法比较, 该方法最大特点是避免了劳森试剂的使用, 且以硫化钾为无机硫源, 具有反应条件温和及原子经济性高等优点. 此外, 该方案对于四氢异喹啉或具有多个活性 C—H 键位点的四氢异

喹啉同样适用, 能够以中等产率生成具有单一区域选择性的产物.

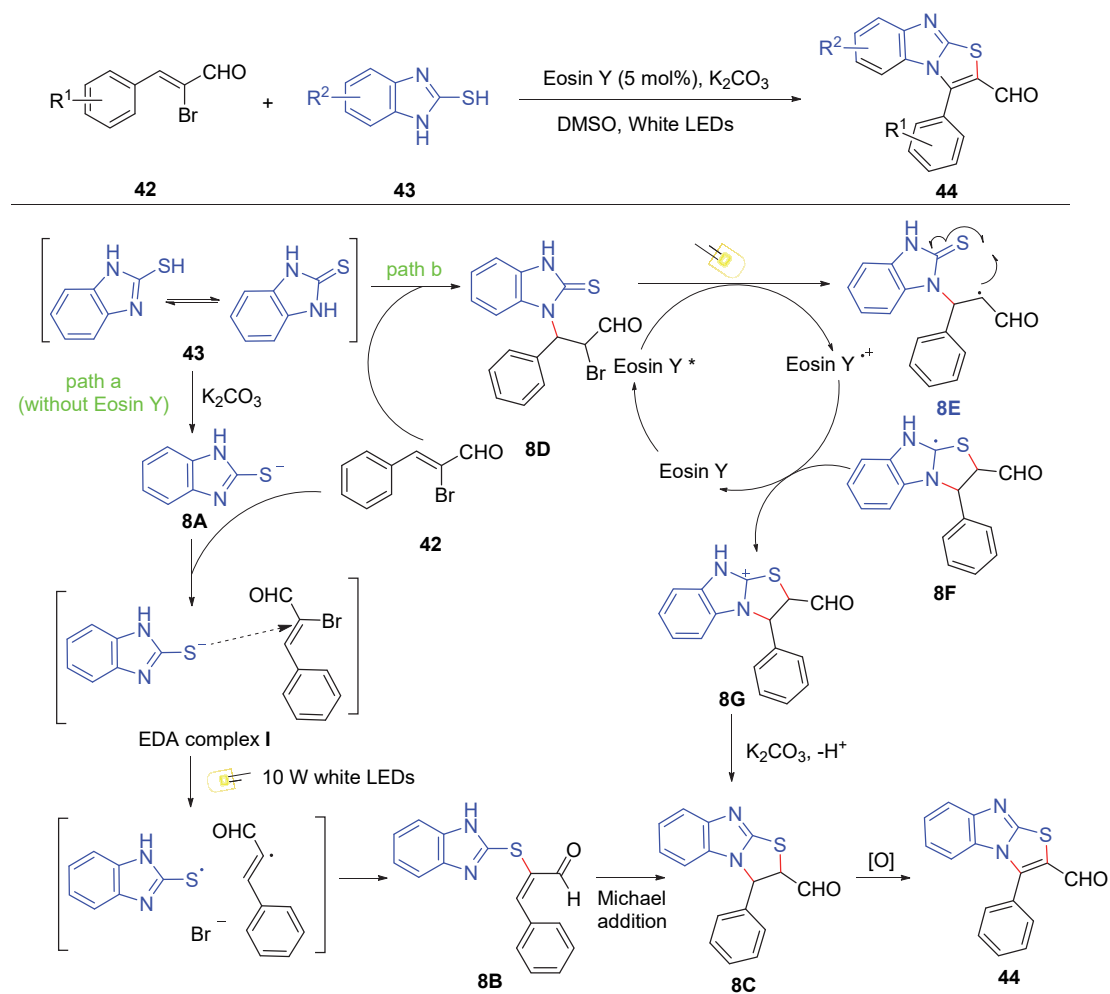
图式 18 可见光媒介的 C(sp³)-H 硫代羰基化合成硫代内酰胺Scheme 18 Visible-light-mediated C(sp³)-H thiocarbonylation for the preparation of thiolactams

2020 年, 刘晨江课题组^[40]利用 EDA 复合物和光氧化还原催化策略, 通过两种不同的光诱导过程, 分别实现了 α -溴代肉桂醛 42 的氢化和硫醚化反应 (Scheme 19). 该反应在经历了连续的 C(sp²)-Br 键断裂以及 C(sp²)-S、C(sp²)-N 键形成, 高效地制备了苯并咪唑并噻唑衍生物 44. 并且该方法具有无金属催化、反应条件温和、原料容易获得、催化剂便宜、易于操作、反应产率优良以及官能团相容性好等优点. 作者在对照实验和以往报道的基础上, 给出了该反应两种可能的机理. 路径 a: 首先, 底物 43 在碱的作用下拔氢, 生成的硫阴离子中间体 8A 与 42 之间形成 EDA 复合物 I, 在可见光照射下, 经由单电子转移 (SET) 分别生成硫中心自由基和乙烯基自由基中间体; 然后, 发生自由基偶联实现 C(sp²)-S 构建, 得到中间体 8B; 最后, 中间体 8B 先后经由分子内迈克尔加成及氧化芳构化得到最终产物 44. 路径 b: 首先, 底物 43 的硫醇互变异构体和底物 42 发生迈克尔加成生成中间体 8D, 中间体 8D 被激发态光敏剂 Eosin Y* 还原, 离去溴负离子之后生成碳自由基中间体 8E, 然后 8E 经过分子内环化形成中间体 8F, 8F 被 Eosin Y* 氧化生成碳阳离子中间体 8G, 同时催化剂完成催化循环, 最后中间体 8G 经历氢质子脱除及氧化芳构化过程, 同样得到目标产物 44.

2022 年, Sureshkumar 和他的同事^[41]报道了一种可见光驱动、有机光催化多组分串联实现 C(sp³)-H 键的活化、烷基化以及三氟甲硫基化的方法 (Scheme 20). 该方法使用 N-(三氟甲硫基)邻苯二甲酰亚胺 (47) 为三氟甲硫基源, N,N-二甲基甲酰胺 (45) 为烷基源, 以 Ph-Mes-Acr⁺BF₄⁻ 作为有机光催化剂, 伴随着新的 C(sp³)-C(sp³) 和 C(sp³)-SCF₃ 的形成过程, 实现了活化的缺电子烯烃 46 的双官能团化, 得到目标产物 48.

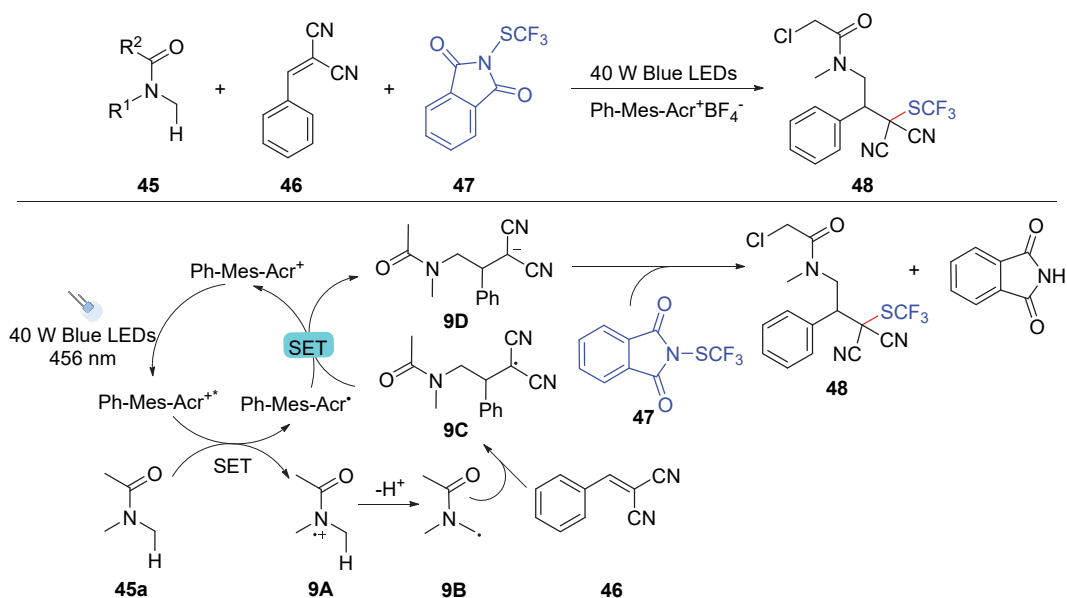
2 经由电子给-受体复合物引发实现的 C—S 键构建反应

电子给-受体 (EDA) 复合物是一种弱的非共价键的相互作用, 其本质是分子之间的偶极-偶极相互作用^[42].



图式 19 两种不同的光诱导过程实现的 α -溴代肉桂醛的氨基硫化反应合成咪唑[2,1-*b*]噻唑

Scheme 19 Aminothiolation of α -bromocinnamaldehydes to access imidazo[2,1-*b*]thiazoles by incorporation of two distinct photo-induced processes

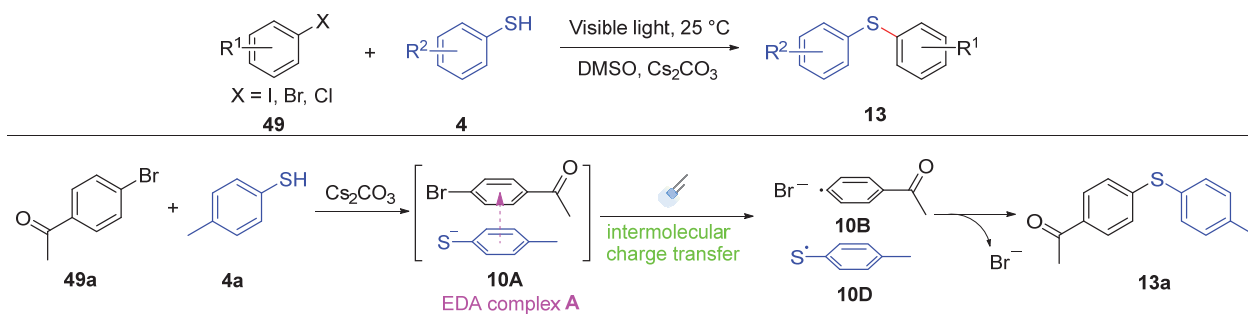


图式 20 可见光驱动有机光催化多组分串联实现 $C(sp^3)$ -H 活化、烷基化以及三氟甲基硫化

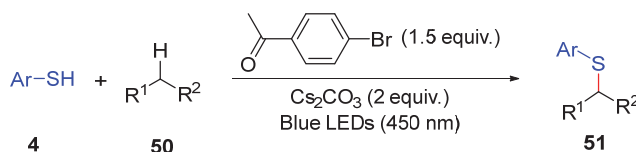
Scheme 20 Visible-light-driven organophotocatalyzed multicomponent approach for tandem $C(sp^3)$ -H activation and alkylation followed by trifluoromethylthiolation

早在 20 世纪 50 年代电子给-受体复合物就受到了化学家们的关注^[43], 但局限于当时的科研条件, 直到 20 世纪 80 年代才被 Fox^[44]和 Sankararaman^[45]等引入到有机合成领域中. 在非常温和的条件下, 光活化电子给-受体复合物可在没有外源性光催化剂的情况下, 利用可见光激活惰性无色物质产生自由基离子对, 并参与到各种转化中^[46]. 同时, 由于 EDA 复合物内的基态电子给体和受体之间的相互作用是弱的且可逆的, 往往受到温度、溶剂以及浓度的影响^[47], 可控手段较多, 所以, 近年来基于电子给-受体复合物的反应也越来越多. 其中, 通过光诱导 EDA 复合物来构建 C—S 键也到了有效发展, 解决了大多传统方法中需要强碱、高温、空气敏感配体或贵金属等问题.

2017 年, Miyake 等^[48]报道了可见光促进的, 在无过渡金属和光氧化还原催化剂的条件下, 基于电子给-受体复合物实现的硫醇 **4** 与芳基卤化物 **49** 之间的交叉偶联反应, 实现了 C—S 键的构建, 合成了相应的硫醚产物 **13** (Scheme 21). 该反应具有温和、高效以及可克级制备等特点, 后期对药物分子的修饰也证明了其应用潜力. 紫外-可见吸收光谱和时间密度泛函理论(TD-DFT)理论计算表明, 该反应可能经历了以下历程: 首先, 富电子的硫醇阴离子盐与缺电子的 4-溴苯乙酮 **49a** 之间形成 EDA 复合物 **10A**; 然后, 在可见光的诱导下发生硫酚阴离子盐向底物 **49a** 的电子转移, 溴负离子离去后生成芳基自由基和硫自由基中间体 **10B** 和 **10D**; 最后, **10B** 与 **10D** 之间发生自由基交叉偶联生成了 C—S 键构建产物 **13a**.



图式 21 可见光促进硫醇与芳基卤化物之间 C—S 交叉偶联
Scheme 21 Visible light-promoted C—S cross coupling between thiols and aryl halides



图式 22 可见光驱动基于电子给-受体复合物和氢原子转移策略实现的 C—S 键构建

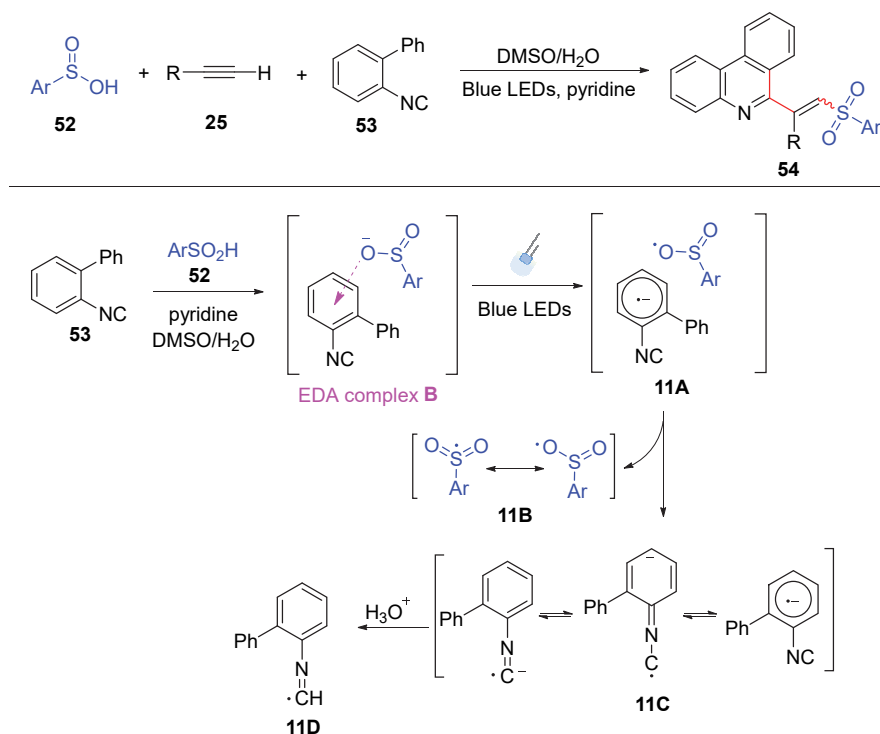
Scheme 22 Visible-light-driven C—S bond formation based on electron donor-acceptor excitation and hydrogen atom transfer combined system

值得一提的是, 2021 年, Akiyama 和他的同事^[49]在上述工作基础上, 同样通过硫酚阴离子盐与芳基卤化物间形成的电子给-受体复合物, 结合氢原子转移(HAT)策略, 利用上述生成的芳基自由基中间体 **10B** 作为氢原子转移试剂, 进而将底物 **50** 活化生成烷基自由基, 进一步与上述硫自由基 **10D** 发生自由基偶联, 实现了 C(sp³)—S 键的构建, 得到了产物 **51** (Scheme 22).

2018 年, 王磊课题组^[50]以异腈 **53**、炔烃 **25** 和亚磺酸 **52** 为原料, 发展了一种可见光诱导的新颖、高效合成菲啉类衍生物 **54** 的方法(Scheme 23). 该过程得以实现主要依赖于光活化芳基亚磺酸阴离子盐与异腈化物间形成的 EDA 复合物 **B**, 及后续关键自由基中间体 **11B** 和 **11D** 与炔烃底物 **25** 间的自由基加成、偶联的串联过程.

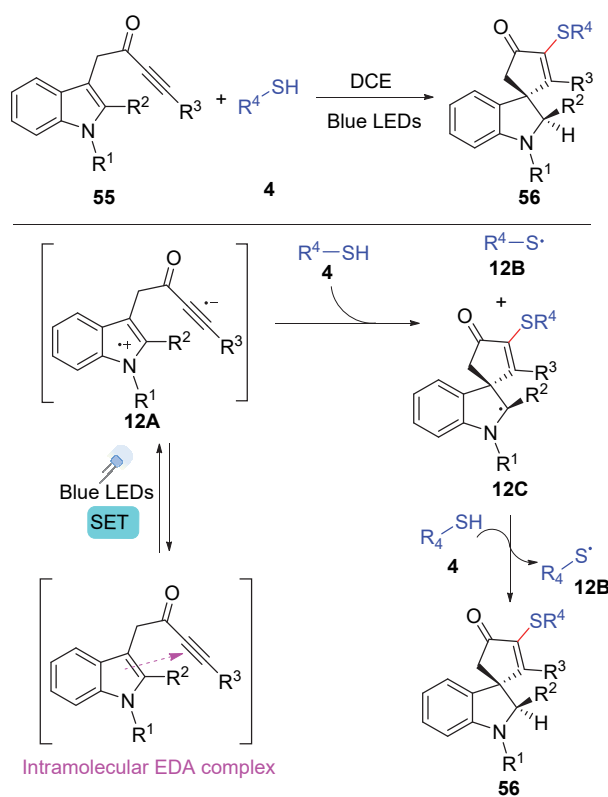
2019 年, Unsworth 等^[51]报道了一种可见光诱导分子内电荷转移实现的吡啶 3 位链接炔酮底物 **55** 的自由基螺环化反应(Scheme 24). 该反应通过形成分子内电子给-受体复合物, 引发光诱导的电荷转移, 进而促进硫自由基中间体 **12B** 的生成, 通过 C—S 键形成、去芳构化以及螺环化等一些串联过程, 高效地实现了含硫螺环化合物 **56** 的合成. 值得一提的是, 该反应是分子内形成电子给-受体复合物, 进而引发自由基反应的第二例报道.

2019 年, 廖赛虎课题组^[52]利用电子给-受体复合物引发, 实现了可见光条件下氨基酸衍生物 Katritzky 盐 **57** 的脱氨硫酯化反应(Scheme 25). 该反应发生无需光



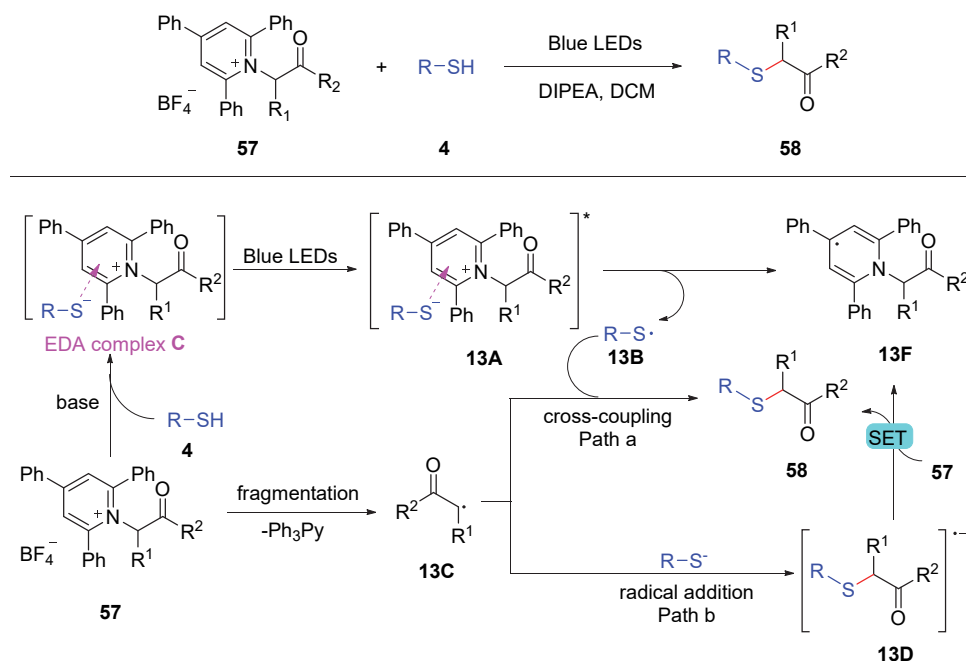
图式 23 光驱动电子给-受体复合物引发的异氰化物、炔烃和亚磺酸三组分反应合成 C⁶-多官能化菲啉类衍生物

Scheme 23 Photo-driven synthesis of C⁶-polyfunctionalized phenanthridines from three-component reactions of isocyanides, alkynes, and sulfonic acids by electron donor-acceptor complex



图式 24 可见光诱导分子内电荷转移实现吲哚并链接炔酮类化合物的自由基螺环化反应

Scheme 24 Visible-light-induced intramolecular charge transfer for radical spirocyclization of indole-linked alkynyl ketones



图式 25 可见光诱导给电子给-受体复合物引发氨基酸衍生物 Katritzky 盐的脱氨硫酯化反应

Scheme 25 Visible-light-induced deaminative thioesterification of amino acid derived Katritzky salts via electron donor-acceptor complex formation

敏剂, 条件温和, 且具有良好的官能团耐受性. 机理研究表明, 该反应过程涉及到 Katritzky 盐和硫代苯甲酸阴离子之间电子给-受体复合物 **C** 的形成、单电子转移、C—N 键断裂、烷基自由基中间体 **13C** 的生成以及后续的自由基偶联等串联过程.

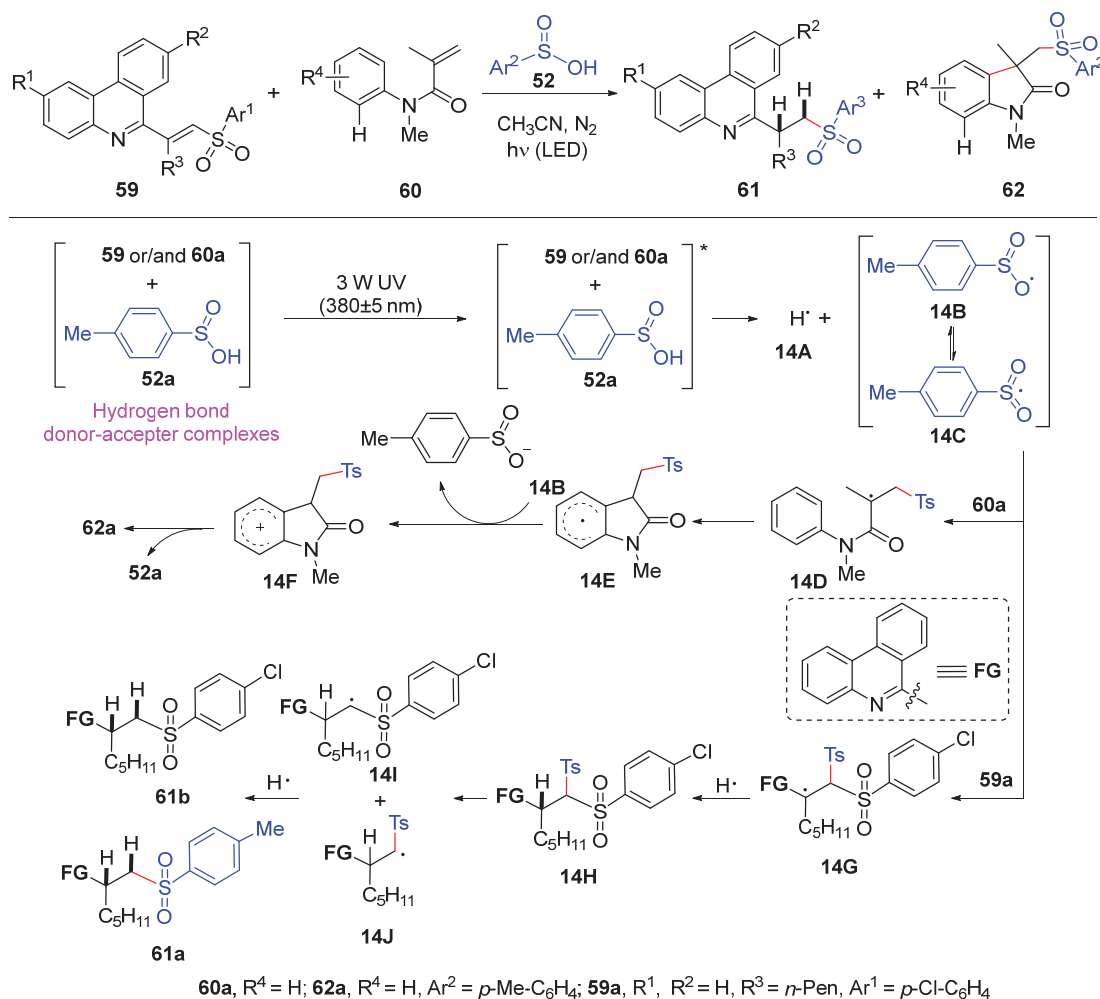
同年, 苗涛等^[53]报道了利用光化学活性的氢键给-受体复合物, 进而生成氢自由基 **14A** 和磺酰基自由基 **14B**, 实现的烯烃的氢化和芳磺酰化反应(Scheme 26). 机理研究表明, 该氢键给-受体复合物是由底物芳基亚磺酸 **52**, C⁶-(乙基砜)菲啉 **59** 以及 *N*-芳基丙烯酰胺 **60** 之间通过氢键相互作用产生的, 该复合物在 LED (380 nm) 照射下, 激发产生激发态物种, 致使 **52a** 均裂产生高活性的氢自由基中间体 **14A** 和 O 中心自由基中间体 **14B**, **14B** 共振得到磺酰基自由基中间体 **14C**, **14C** 与烯烃 **60a** 发生自由基加成得到烷基自由基中间体 **14D**, 然后 **14D** 与芳环发生分子内环化反应形成自由基中间体 **14E**, **14E** 被 O 中心自由基中间体 **14B** 氧化形成阳离子中间体 **14F**, 然后, 中间体 **14F** 失去一个质子芳构化, 生成最终产物磺化氧化吲哚 **62a** 和 **52a**. 另一方面, 磺酰基自由基中间体 **14C** 也能够与底物 **59a** 的双键发生自由基加成生成烷基自由基中间体 **14G**, 该中间体再攫取一个氢自由基得到化合物 **14H**, **14H** 的 C—S 键均裂生成自由基中间体 **14I** 和 **14J**, 最后, 自由基中间体 **14I** 和 **14J** 与氢自由基反应生成加氢产物 **61a** 和 **61b**.

2021 年, 宋钦华等^[54]报道了一种可见光诱导, 经由

硫酚 **4** 与 *N*-羟基邻苯二甲酰亚胺酯 **63** 间形成的电子给-受体复合物 **D** 引发, 用于 C—S 键构建的方法(Scheme 27). 可见-紫外吸收光谱研究表明, 该 EDA 复合物具有宽的可见光吸收范围(400~650 nm), 因此, 在阳光下就可以有效地触发反应, 不仅避免了使用过渡金属和过量的碱, 同时也实现了绿色太阳能源的利用.

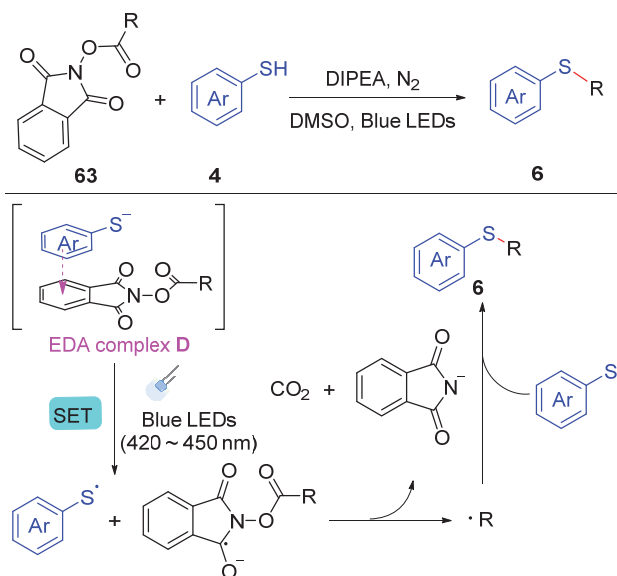
同年, Sekar 和他的同事^[55]以乙基黄原酸钾 **65** 代替芳香硫醇作为硫源, 在无光敏剂的条件下实现了 C—S 交叉偶联, 多米诺串联合成了一系列硫代色满-4-酮衍生物 **67~69** (Scheme 28). 在对照实验、光谱研究、密度泛函理论(DFT)计算和文献报道的基础上, 作者提出了可见光诱导形成 C—S 键的可能的反应机理: 首先, 乙基黄原酸钾在吡啶的作用下生成乙基黄原酸根负离子, 生成的乙基黄原酸根负离子与芳基碘代物 **64** 之间通过静电相互作用形成卤键加合物(Halogen-bond complex, XB); 接着, 在可见光照射下, 乙基黄原酸根负离子的电子转移到碘代芳烃, 碘代芳烃脱去碘负离子, 进而生成芳基自由基中间体 **15A** 和硫自由基中间体 **15B**, 然后 **15A** 和 **15B** 之间发生自由基-自由基交叉偶联, 实现 C—S 键的构建, 生成产物 **15C**; 然后, **15C** 在另一分子乙基黄原酸负离子作用下发生硫酯键断裂, 生成硫负离子中间体 **15F**; 最后, 中间体 **15F** 可以分别和不同的查尔酮体系发生分子内或分子间的 Michael 加成, 得到硫代色满类衍生物 **67~69**.

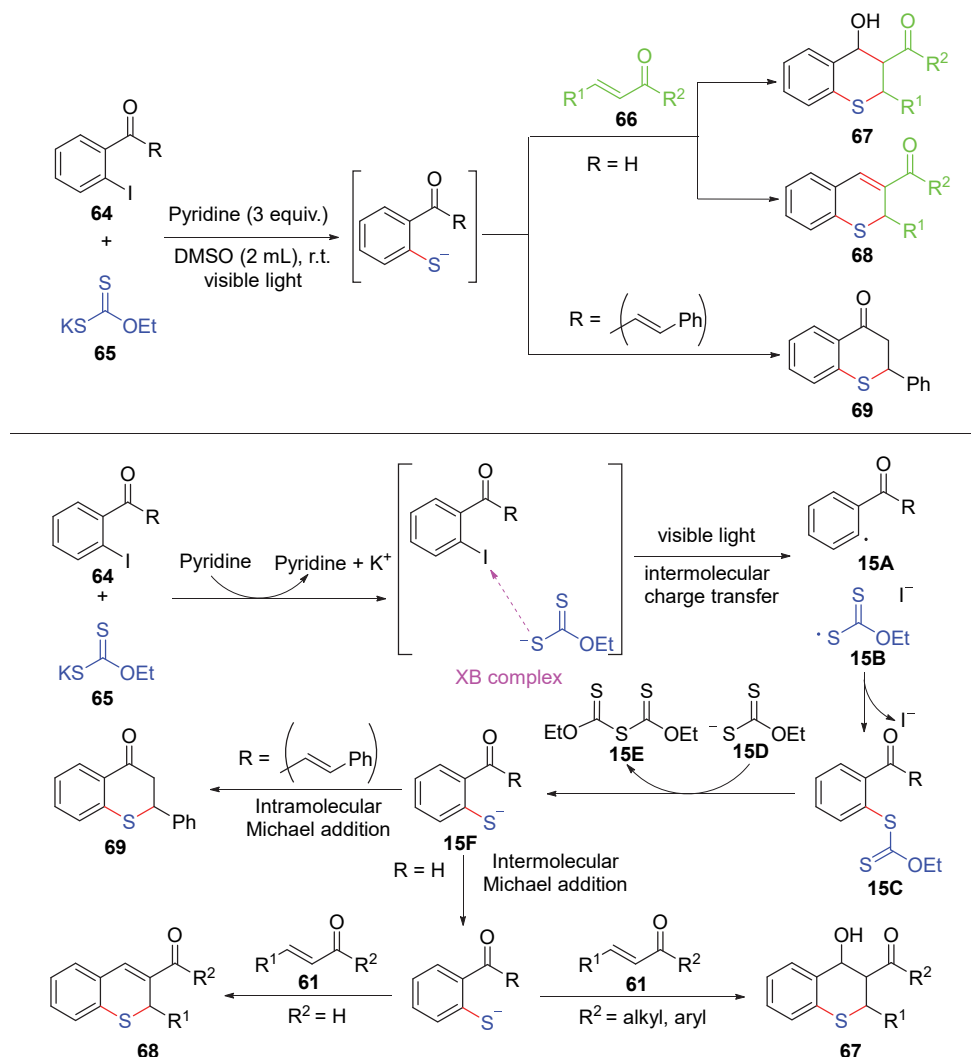
2021 年, 汪清民和他的同事^[56]利用重氮苯四氟硼



图式 26 氢键给-受体复合物驱动的烯烃的氢化和芳磺酰化

Scheme 26 Hydrogenation and arylsulfonylation of alkenes driven by hydrogen bond donor-accepter complex

图式 27 可见光诱导的硫酚与 *N*-羟基邻苯二甲酰亚胺酯间形成的电子给-受体复合物用于 C—S 键构建Scheme 27 Visible light-induced electron donor-acceptor complex formed between thiophenol and *N*-hydroxyphthalimide ester for C—S bond construction



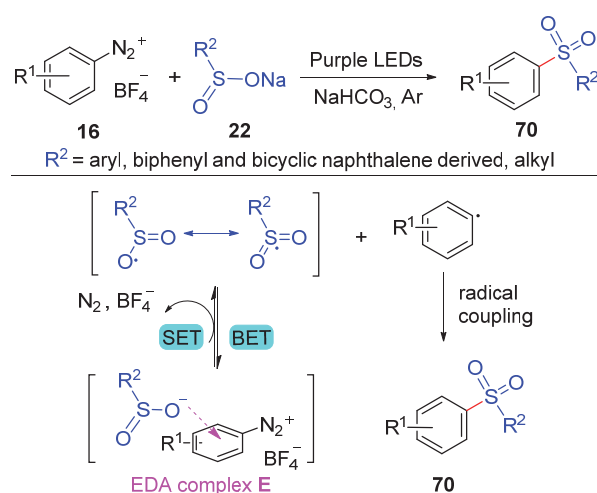
图式 28 光诱导电子转移 C—S 交叉偶联反应合成硫代色满衍生物

Scheme 28 Synthesis of thiochroman derivatives by photoinduced electron transfer C—S cross-coupling reaction

酸盐 **16** 与亚磺酸盐 **22** 之间形成电子给-受体复合物的策略, 实现了可见光驱动下重氮苯四氟硼酸盐 **12** 的磺酰化反应(Scheme 29). 该反应条件温和, 避免了过渡金属、配体、催化剂以及氧化剂的使用, 而且对各种官能团表现出很好的耐受性, 对药物中间体和天然产物衍生物兼容, 这为其将来应用于制药行业中提供了可能性.

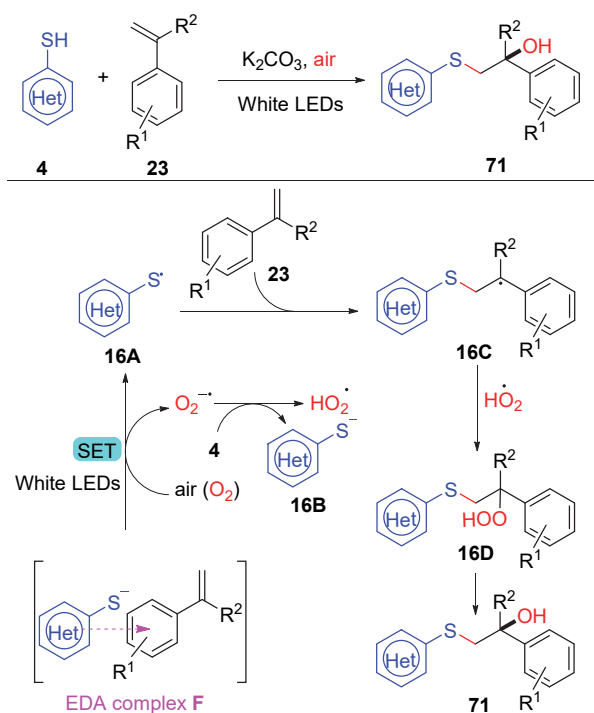
2022 年, 刘晨江课题组^[57]报道了可见光驱动、电子给-受体复合物促进的苯乙烯 **23** 的 β -羟基硫醚化反应, 构筑了 C—S 键(Scheme 30). 该反应发生不需要使用任何外部光催化剂和过渡金属, 以空气中 O_2 为氧源, 绿色的乙醇为唯一溶剂, 具有操作简单、区域选择性高、反应条件温和、原子经济性高及官能团相容性好等优点.

同年, 该课题组^[58]还利用相似电子给-受体复合物引发的策略, 发展了可见光促进的、通过查尔酮 **66** 和 2-巯基苯并咪唑类化合物 **72** 合成苯并咪唑并噻唑 **73** 的方法(Scheme 31). 值得一提的是, 除查尔酮外, 肉桂



图式 29 可见光驱动电子给-受体复合物诱导的重氮苯四氟硼酸盐的磺酰化

Scheme 29 Visible light-driven electron donor-acceptor complex-induced diazobenzene tetrafluorobenzene sulfonation



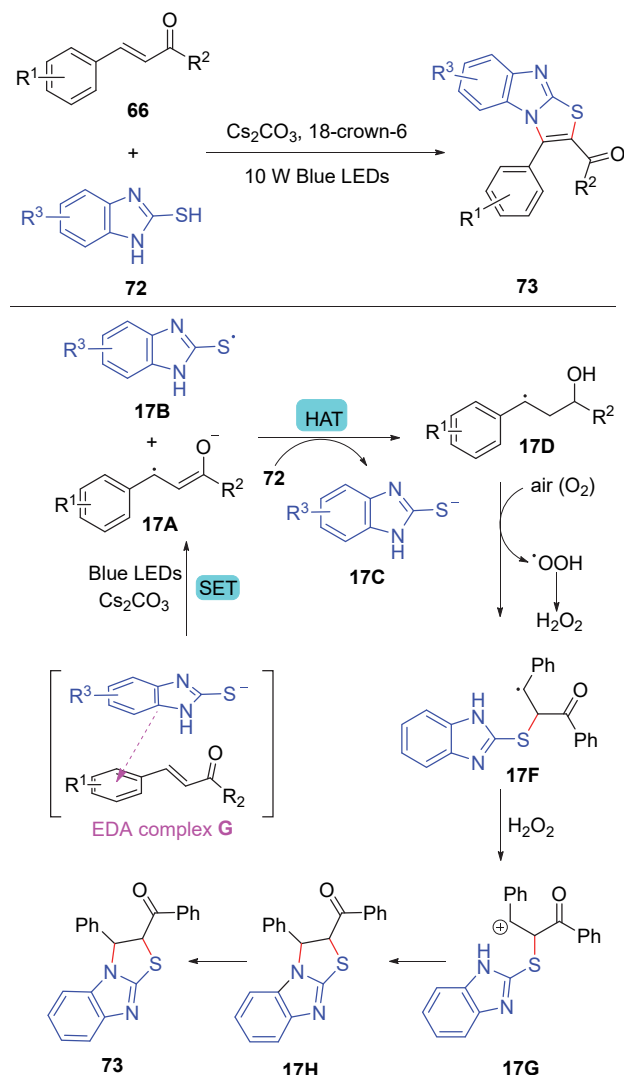
图式 30 可见光驱动电子给-受体复合物促进苯乙烯与杂环硫醇的羟基硫化合成 β -羟基硫化物

Scheme 30 Synthesis of β -hydroxysulfides via visible-light-driven and EDA complex-promoted hydroxysulfenylation of styrenes with heterocyclic thiols

醛也能在标准条件下与 2-巯基苯并咪唑反应, 生成相应的[3+2]环合产物。

2022 年, 李红喜和他的同事^[59]利用二乙胺、硫酯 **74** 与芳基烯炔 **23** 之间形成的三元电子给-受体复合物, 在蓝光照射下, 成功激活了硫酯中更强的 C—S 键(非酰基), 实现了芳基烯炔 **23** 区域选择性的吡啶硫酯化 (Scheme 32). 该反应可能的机理为: 首先, 二乙胺、硫酯和芳基烯炔之间形成三元电子给-受体复合物 **H**, 其在蓝光的照射下, 由基态变为激发态; 然后, 发生单电子转移, 硫酯与烯炔的复合物得到电子, 形成自由基阴离子中间体 **18B** 和相应的二乙胺自由基阳离子; 随后, 硫酯的 C—S 键断裂与芳香烯炔 C=C 双键逐步加成, 生成自由基阴离子中间体 **18F**; 最后, 自由基阴离子中间体 **18F** 与二乙胺自由基阳离子再次发生单电子转移, 重新恢复到基态三元电子给-受体复合物状态, 得到吡啶硫酯化产物 **75**, 同时催化完成循环。

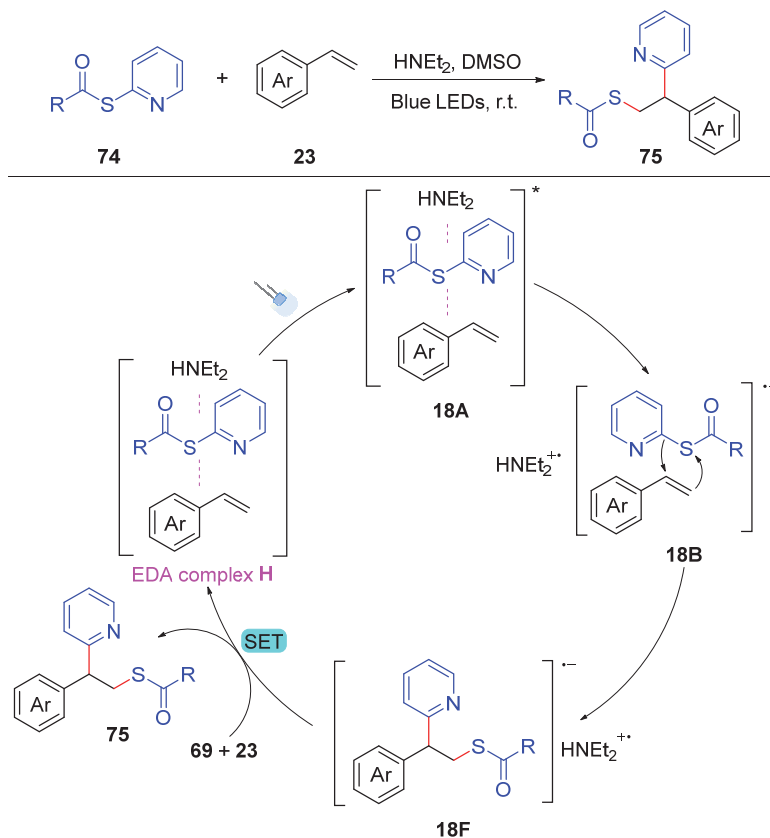
2022 年, 张俊民等^[60]发展了一种可见光诱导的炔炔 **25** 的高区域和立体选择性的氧磺酰化方法, 合成了 (*E*)- β -苯氧基乙烯基砒产物 **77** (Scheme 33). 值得一提的是, 这是首次报道的将芳基磺酸盐苯酚酯 **76** 作为双官能团化剂, 实现同时将有机硫和氧基团有序结合到炔炔中来构建苯氧乙烯基砒产物的方法。该方法具有官能



图式 31 可见光促进的查尔酮与 2-巯基苯并咪唑的[3+2]环化反应合成苯并咪唑[2,1-*b*]噻唑

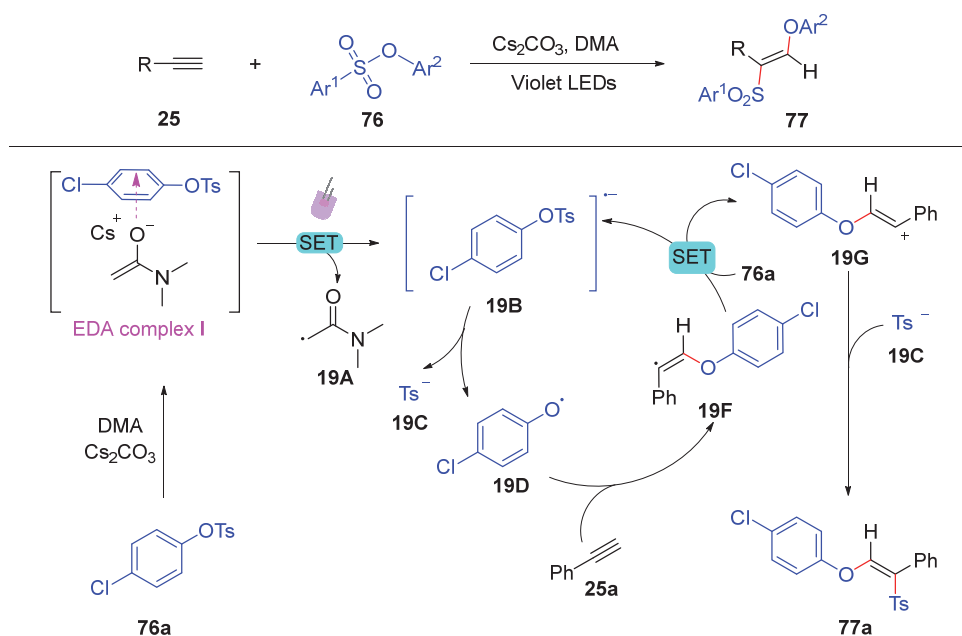
Scheme 31 Visible-light-promoted [3+2] cyclization of chalcones with 2-mercaptobenzimidazoles to synthesize of imidazo[2,1-*b*]thiazoles

团耐受性强、底物范围广以及能够实现克级规模制备等特点, 并且该反应的进行不需要光催化剂、过渡金属和额外的氧化剂, 证明了该方法在合成上的实用性。机理研究表明, 该反应涉及到了一个电子给-受体复合物介导的自由基过程。可能的历程为: 首先, 在碱的存在下, 二甲基乙酰胺(DMA)的烯醇负离子与芳基磺酸盐苯酚酯 **76a** 之间形成分子间的 EDA 复合物 **I**, 在可见光照射下, 激发态的 EDA 复合物发生 SET, 产生自由基阴离子中间体 **19B** 和 α -氨基酰基自由基 **19A**; 接着, 自由基阴离子 **19B** 中的对甲苯磺酰负离子 **19C** 离去, 得到苯氧自由基中间体 **19D**; 然后, 苯氧自由基中间体 **19D** 与炔炔 **25a** 发生自由基加成, 生成 α -烯基碳自由基中间体 **19F**, 然后碳自由基中间体 **19F** 被芳基磺酸盐苯酚酯 **76a** 氧化,



图式 32 光断裂硫酯的 C(非酰基)-S 键用于苯乙烯的区域选择性的吡啶硫酯化

Scheme 32 Photocleavage of C(non-acyl)-S bond of thioesters for regioselective pyridylthioesterification of styrenes



图式 33 可见光诱导炔烃的高区域和立体选择性的氧磺酰化反应合成(E)-β-苯氧基乙烯基砒

Scheme 33 Visible light-induced highly regioselective and stereoselective oxysulfonylation of alkynes for the synthesis of (E)-β-phenoxo vinylsulfones

生成烯基阳离子中间体 **19G**, **76a** 自身得到电子生成自由基阴离子中间体 **19B**, 实现循环; 最后, 对甲苯磺酰

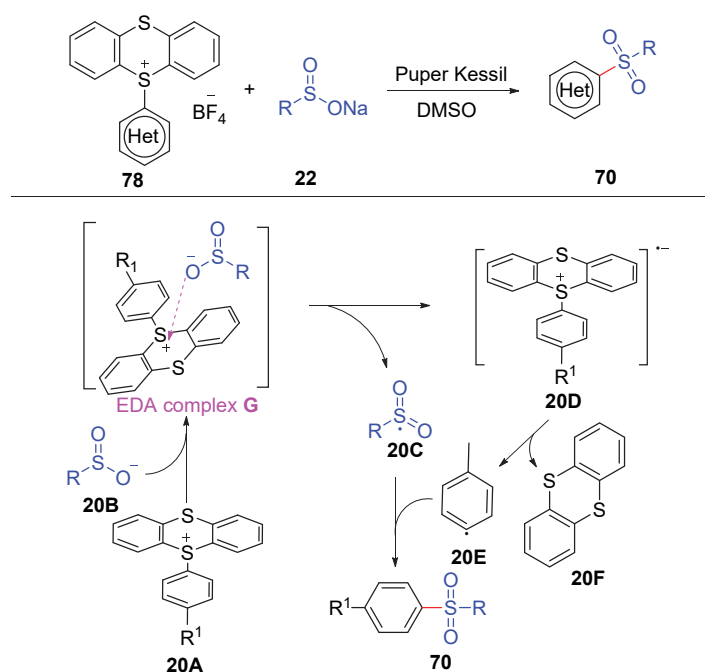
负离子 **19C** 亲核进攻烯基阳离子中间体 **19G**, 得到所需的 1,2-氧磺基化乙烯基砒产物 **77a**.

2022年, Molander 团队^[61]利用官能团化的硫杂蒽盐 **78** 为缺电子受体, 亚磺酸钠盐 **22** 为富电子给体, 通过 EDA 复合物策略, 实现了硫杂蒽盐 **78** 的光活化磺酰化 (Scheme 34). 该反应通过光活化噻蒽盐 C—S 键裂解, 间接实现 C—H 键活化, 进而形成 C(sp²)—SO₂ 键. 值得一提的是, 这也是首次噻蒽盐被 EDA 复合物激活, 用于合成砜的报道. 该反应具有比较好的官能团耐受度, 能够实现包括硝基、卤取代芳烃以及高度官能团化的生物活性分子, 如水杨苷或吲哚美辛的磺酰化. 后续机理研究表明, 这种磺酰化反应是通过 EDA 复合物 **G** 引发的, 该复合物在可见光照射下经历 SET 过程, 生成瞬态芳基自由基 **20E** 和持久性磺酰基自由基 **20C**, 随后根据持久自由基效应, 二者进行选择性的交叉偶联得到产物 **70**.

张学景课题组^[62]利用和上述 Molander 团队类似的

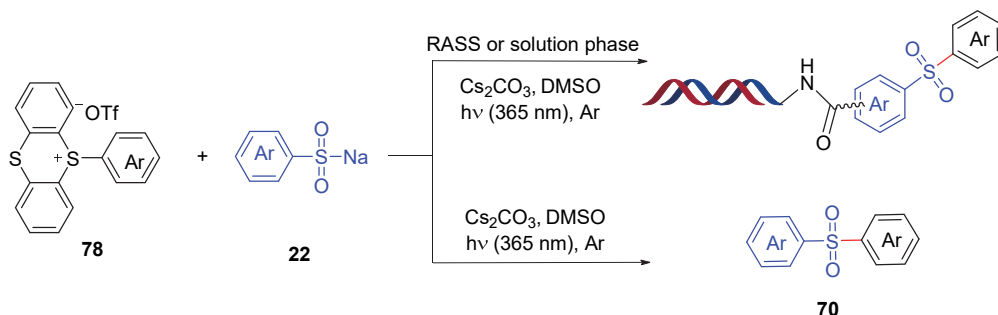
策略, 同样采用噻蒽盐 **78** 与亚磺酸钠 **22** 为原料, 在可见光促进下也实现了二芳基砜类化合物 **70** 的构建 (Scheme 35). 重要的是该方法还被成功应用于药物分子后期结构的修饰和 DNA 编码化合物库的构建, 展现出了良好的底物普适性和应用性.

同年, Molander 团队^[63]在上述工作基础上, 将电子给体换成硫酚负离子, 同样也可以原位形成硫酚负离子与芳基噻蒽盐 **78** 之间的 EDA 复合物 **K**, 进而实现了噻蒽盐芳基的磺酰化反应 (Scheme 36). 该课题组的一系列研究表明, 该类噻蒽盐可以作为很好的芳基自由基前体, 在单电子还原后释放芳基自由基中间体 **21E**, 用于后续的一系列自由基转化当中, 并且离去的硫蒽 **21F** 可回收利用. 本反应允许将各种硫酚 **4** 插入到简单的芳烃化合物或更复杂的生物活性分子的骨架上.



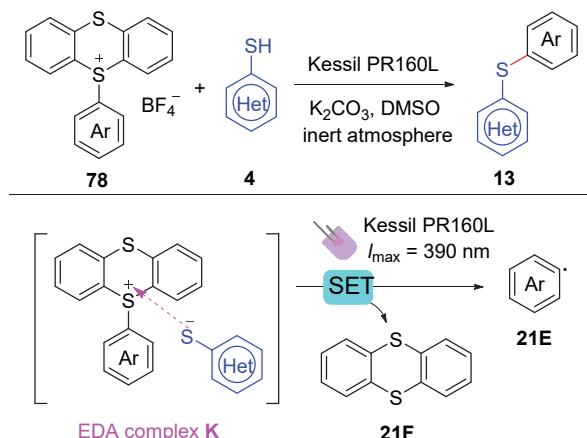
图式 34 光活化电子给-受体复合物实现的噻蒽盐参与的磺酰化反应

Scheme 34 Thianthrenium-enabled sulfonylation via electron donor-acceptor complex photoactivation



图式 35 芳烃自由基 C—H 磺基化反应及其在生物活性分子和 DNA 编码分子中的应用

Scheme 35 Radical C—H sulfonylation of arenes and its application in bioactive molecules and DNA coding molecules



图式 36 通过光活化电子给-受体复合物实现噻蒽鎧盐芳基硫醚化

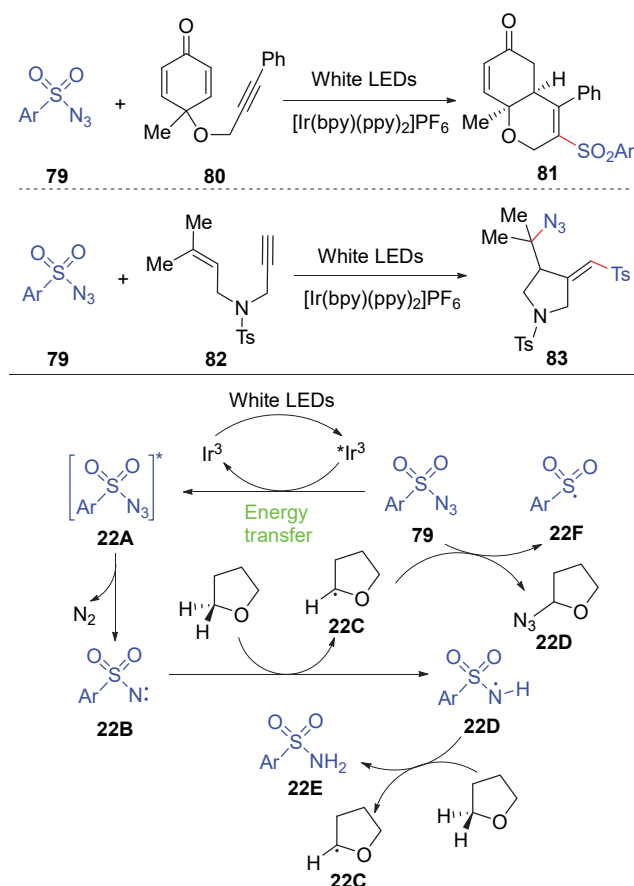
Scheme 36 Thienylation with thianthrenium salts via electron donor-acceptor photoactivation

3 经由能量转移实现的 C—S 键构建反应

能量转移(EnT)定义为: 一个供体分子 **D** 的激发态通过将能量转移到另一个受体分子 **A** 而失活到能量较低的状态, 而受体分子 **A** 则成为具有较高能量的激发态的光物理过程^[64]. 与 SET 过程不同的是, 经过 EnT 过程发生的可见光诱导的反应, 具有不受反应底物氧化还原性质限制的缺点^[65], 它们主要取决于底物和光催化剂激发态的三重态能量^[66], 因此, 可以突破许多催化反应的动力学壁垒. 这种新的反应方式为可见光催化合成领域提供了一条独特的反应途径, 并受到广泛关注^[67]. 相对于人们熟知的通过单电子转移过程实现的 C—S 键构建的研究而言^[68], EnT 过程也逐渐得到关注.

2017 年, Lam 和他的同事^[69]利用 EnT 策略, 将芳基磺酰叠氮化合物 **79** 敏化, 进而通过产生的芳基磺酰自由基中间体 **22F**, 实现了与烯炔 **80** 或 **82** 的磺酰化、环化和叠氮磺酰化、环化反应, 得到了几类高度官能团化的氧杂环 **81** 和氮杂环 **83** 产物(Scheme 37). 值得一提的是, 四氢呋喃作为溶剂, 在反应过程中起到了至关重要的作用, 它除了作为芳基磺酰自由基中间体 **22F** 引发剂外, 还作为氢原子供体使用.

同年, 姜雪峰课题组^[70]发展了一种在可见光照射下, 通过双电子转移和能量转移策略, 实现有机硫代硫酸盐 **84** 可控亚砷化和硫醚化的方法(Scheme 38). 该方法得以实现主要取决于该课题组提出的“面具策略”, 即可以通过调控电子共轭和空间位阻效应, 稳定硫自由基, 进而可以实现抑制高活性的非期望过程, 如自偶联和过度氧化, 克级规模制备和后期药物的修饰都证明了该策略的应用潜力. 对于双电子转移过程可能的反应机理为: 首先, 光敏剂 Eosin Y 在可见光的照射下变成激



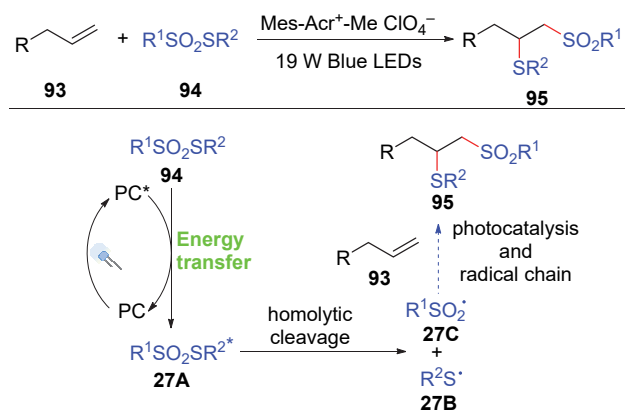
图式 37 可见光敏化芳基磺酰叠氮化合物在四氢呋喃中实现的磺酰化环化和叠氮磺酰化环化

Scheme 37 Sulfonylative and azidosulfonylative cyclizations by visible-light-photosensitization of sulfonyl azides in THF

发态 Eosin Y*, 激发态 Eosin Y* 将底物二芳基碘盐 **85** 还原形成芳基自由基中间体 **24A**; 然后, 芳基自由基中间体 **24A** 与有机硫代硫酸盐 **83** 发生自由基加成产生自由基中间体 **24C**; 最后, 中间体 **24C** 被 Eosin Y* 氧化生成硫醚产物 **85**, 同时 Eosin Y 回到基态, 实现再生. 对于 EnT 过程可能的反应机理为: 首先, 激发态 Eosin Y* 通过 EnT 将 ³O₂ 敏化产生 ¹O₂; 接着, ¹O₂ 将硫化物 **6** 氧化生成过硫酸盐中间体 **24D**; 然后, 中间体 **24D** 被醋酸锌稳定得到中间体 **24E**; 最后, 另一分子硫化物 **85** 与中间体 **24E** 之间发生亲核取代, 醋酸锌离去同时得到亚砷产物 **86**.

2018 年, Glorius 等^[71]报道了一种基于 EnT 策略的“二硫化物-烯”点击反应(Scheme 39). 该反应在可见光照射下, 可以按照反马尔科夫尼科夫规则, 化学选择性地实现二硫化物与烯烃或炔烃的烷基/芳基硫醚化, 也能实现生物上重要的氢甲硫基化反应. 反应可能的机理为: 首先, 激发态铱光敏剂与底物二硫醚 **88** 发生三重态到三重态的 EnT 过程, 使二硫醚 **88** 底物活化, 进而导致

活化烯烃底物 **93** 的硫化、磺基化反应(Scheme 41). 该反应具有底物范围广、官能团耐受性优异及无需要氧化剂和催化剂等特点. 机理研究表明, 该反应过程中没有单一的电子转移发生, 而是涉及到了从激发态光敏剂到磺硫酸酯 **94** 的能量转移过程, 得到能量的 **27A** 进一步通过均裂, 生成了关键的硫自由基中间体 **27B** 和磺酰自由基中间体 **27C**, 然后, **27B** 和 **27C** 与烯烃底物 **93** 发生连续的自由基加成及偶联得到目标产物 **95**.



图式 41 能量转移引发的未活化烯烃的硫化、磺基化反应
Scheme 41 Sulfidation and sulfonation reactions of unactivated olefins initiated by energy transfer process

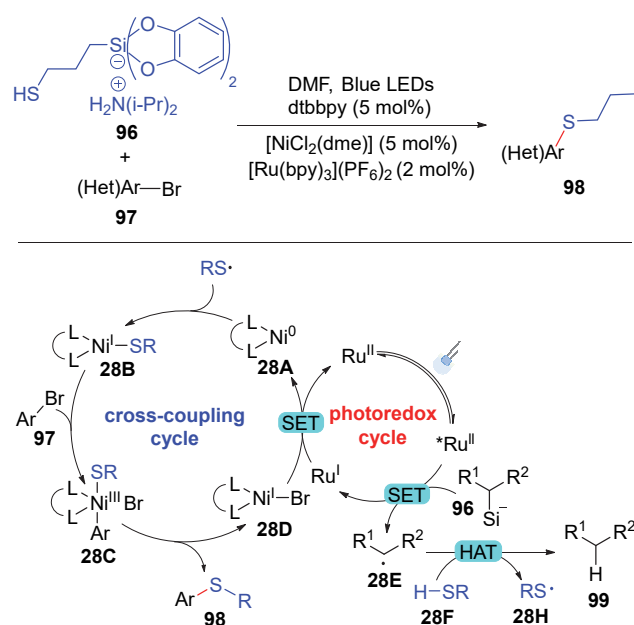
4 双重催化实现的 C—S 键构建反应

除了上述三种主流模式外, 近年来, 利用双催化体系构建 C—S 也得到了一定发展, 其中以光敏剂和金属 Ni^[74]、Cu^[75]、Au^[76]以及氮杂环卡宾等组合联用为代表.

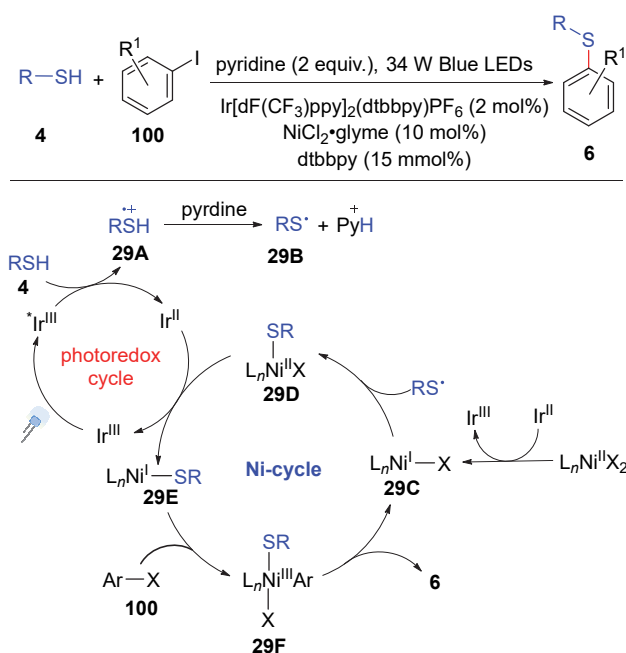
2016 年, Molander 课题组^[77]报道了一种利用光氧化还原/镍双催化策略, 实现芳/杂芳基溴化物 **97** 硫醚化的反应(Scheme 42). 该反应通过使用高价烷基硅酸盐底物 **96** 作为烷基自由基 **28E** 的前体, 可以有效地从硫醇底物 **28F** 中效攫取氢原子, 进而生成活性硫物种 **28H**, **28H** 可以进一步进入镍介导的交叉偶联循环中, 最终实现了芳香溴化物的硫醚化, 得到相应产物 **98**. 此外, 该反应对于各种芳基和杂芳基溴化物以及大位阻的硫醇底物都适用.

同年, Johannes 和他的同事^[78]利用光敏剂 Ir/Ni 双催化体系, 也实现了芳基、苄基和烷基硫醇 **4** 与芳基和杂芳基碘化物 **100** 的交叉偶联反应, 高化学选择性地实现了 C—S 键的构建(Scheme 43). 值得一提的是, 这项研究是第一个允许硫基自由基或任何杂原子自由基与过渡金属催化的碘芳烃交叉偶联反应的方法. 并且该催化体系可以在分子氧存在下高效运行, 这也进一步增强了该方法的实际效用.

2017 年, Collins 团队^[79]开发了一种新型的光化学双



图式 42 光氧化还原/镍双催化芳基溴化物的硫醚化反应
Scheme 42 Photoredox/nickel dual-catalyzed thioetherification of aryl bromides

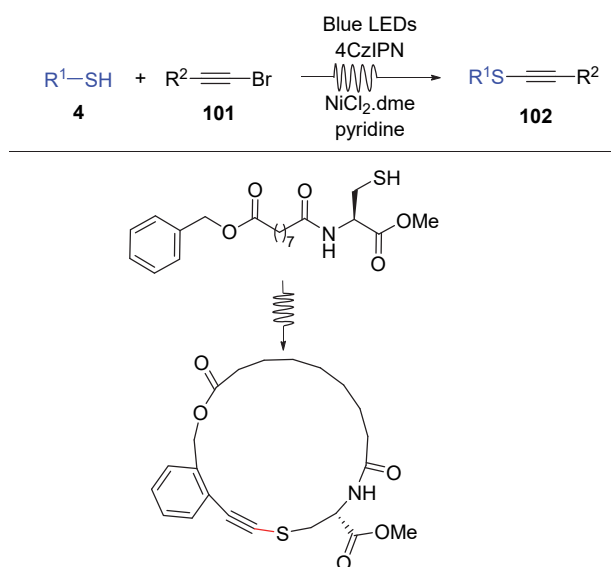


图式 43 光氧化还原介导的镍催化硫醇与芳基或杂芳基碘化物的交叉偶联

Scheme 43 Photoredox mediated nickel catalyzed cross-coupling of thiols with aryl and heteroaryl iodides

催化合成炔基硫化物 **102** 的方法(Scheme 44). 该方法通过使用可溶性的有机光催化剂, 在连续流动反应条件下, 能够以克级规模轻松快速地(30 min 停留时间)合成结构多样和复杂的炔基硫化物. 此外, 这是由双催化实现含有硫炔基团的 19 元大环的制备的首次报道. 考虑

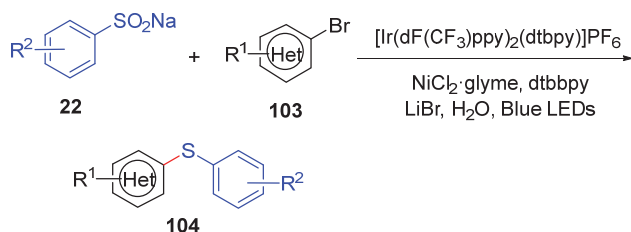
到该方法的化学选择性、官能团耐受性以及该偶联反应的实用性, 这些特性为其应用于药物化学、化学生物学和材料科学中引入新的硫醚结构提供了可能。



图式 44 光化学双催化合成炔基硫化物

Scheme 44 Photochemical dual-catalytic synthesis of alkynyl sulfides

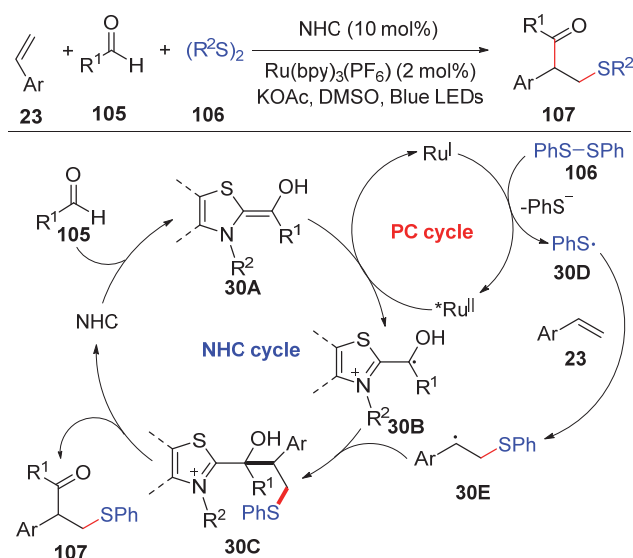
2022 年, 黄华文等^[80]通过镍/光氧化还原双催化体系, 实现了芳基亚硫酸盐 **22** 的脱氧 C—S 键偶联反应 (Scheme 45). 该反应以无毒、廉价的碘酸盐作为有效的硫化试剂, $[\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtbpy})]\text{PF}_6$ 作为光催化剂, 通过原位形成的镍配合物, 以溴化锂和水作为添加剂, 在无外加还原剂和碱的条件下, 实现了 **22** 与芳基溴化物 **103** 的高选择性脱氧偶联, 合成了硫醚类产物 **104**.



图式 45 镍/光氧化还原双催化亚硫酸盐脱氧实现 C—S 键偶联

Scheme 45 Deoxygenative C—S bond coupling of sulfonates via nickel/photoredox dual catalysis

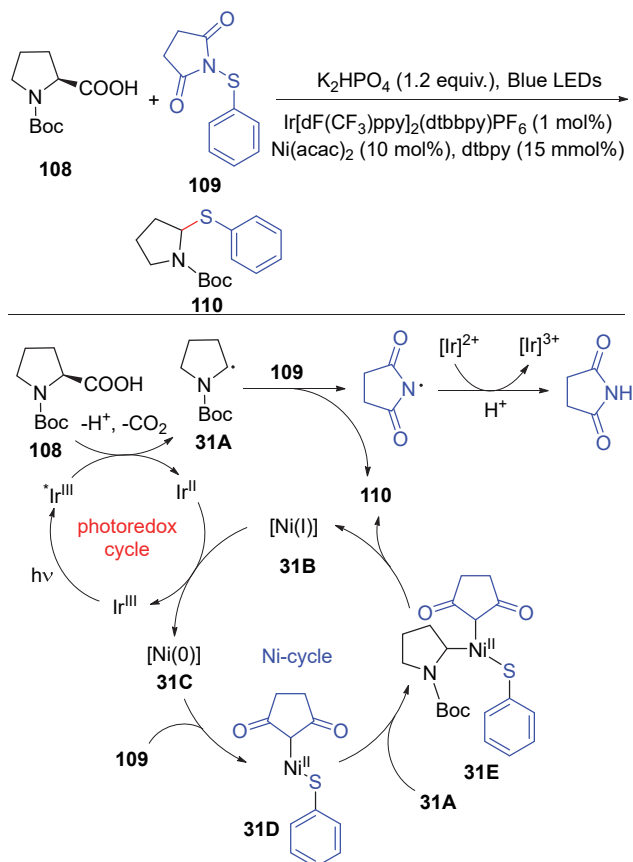
同年, 舒伟和他的同事^[81]报道了一种利用光氧化还原和 *N*-杂环卡宾(NHC)的双催化体系, 采用醛 **105**、二硫醚 **106** 和烯烃 **23** 为原料, 实现烯烃的硫醚化和酰化的反应 (Scheme 46). 该反应可以在温和的条件下, 实现烯烃的顺序自由基加成和随后的自由基-自由基偶联串联过程, 伴随着 C—S 和 C—C 键的形成, 高效获得 β -硫代- α -芳基酮产物 **107**.



图式 46 NHC 和可见光催化的醛和二硫化物对烯烃的硫醚化和酰化

Scheme 46 Sulfur etherification and acylation of olefins by aldehydes and disulfides catalyzed by NHC and visible light

2019 年, 徐政虎课题组^[82]通过使用镍和光氧化还原共催化的策略, 实现了羧基酸化化合物 **108** 的脱羧硫醚化反应 (Scheme 47). 该反应一个显著的特点是硫



图式 47 金属光氧化还原催化氨基酸衍生物的脱羧硫醚化
Scheme 47 Decarboxylative sulfenylation of amino acids via metallaphotoredox catalysis

醚化过程中,可以使用无味的硫化试剂 **109** 替代恶臭的硫醇。

5 含硫底物的直接光活化用于 C—S 键构建

通过可见光辐照使底物产生激发态进行有用的化学反应^[83]是利用可见光最理想的方式。因此,除了借助上述催化手段外,近年来通过底物分子结构设计,直接实现可见光媒介的 C—S 键构建反应也有一些进展。2019 年, Rueping 等^[84]在无金属和光催化剂条件下,利用可见光驱动,实现了芳基偶氮砷向芳基硫醚和芳基硼酸酯的转变。2021 年,李红喜课题组^[85]开发了一种不需要额外的光敏剂、金属催化剂和无机碱,在可见光的照射下,通过硫酰胺与 2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧化物(TEMPO)反应,构建苯并噻唑化合物的方法。

6 总结与展望

综述了可见光媒介的 C—S 键构建反应的研究进展,依据引发机制和催化体系对反应类型进行了归纳和总结。综上所述可知,利用光氧化还原催化或结合金属催化的双催化体系,在 C—S 键构建研究中仍然占据主导地位,虽然,可见光光氧化还原催化是一种温和而高效的活化有机分子的方法,但是这两种模式都需要昂贵的金属和光氧化还原催化剂参与反应,使得此类反应存在成本较高、光催化剂不易回收及容易造成环境污染等不可忽视缺陷。

由能量转移引发的 C—S 键构建反应,具有不受底物氧化还原特性限制的特点,主要取决于有机底物和激发态光敏剂的三重态能量。凭着这个特性,这种新颖的反应途径可以打破许多催化反应的动力学屏障,实现更多的新型反应。但这种反应模式也存在着一些局限性:首先,能量供体(光敏剂)的三重态能级必须高于能量受体(反应底物/试剂)的三重态能级,且能级相互匹配;其次,能量供体自身应具有较高的系间窜越效率,用于增加三线态激子的量子产率;最后,由能量供体到能量受体的能量转移效率越高越好。总而言之,能量转移作为自然界中一种普遍现象,相信基于能量转移的光合成会逐渐得到发展,反应实例会越来越多。

此外,对于依据底物自身吸收引发的 C—S 键构建反应,由于大部分有机分子的独特吸收特性,经常需要使用高能紫外光照射,要想实现底物分子在可见区域的吸收,往往也需要对简单底物的“预活化”,这样会降低反应的选择性和官能团的耐受性,且反应条件不具有普适性。

相比于以上实现 C—S 键构建的策略,由电子给-受体复合物引发的 C—S 键构建反应具有以下优点:首先,

该反应模式下,光诱导电荷转移的过程不需要添加光催化剂,反应成本低;其次,由于电子给-受体复合物的自身的特性,容易受到溶剂、反应物浓度以及温度等的影响,对该类反应调控手段较多,而且截止到目前为止,对于复合物的模型可以是二元或是三元,复合物的形成可以在分子内也可以在分子间,都大大提高了此类模式的应用潜力;此外,反应过程中重要的电子转移过程的动力来源比较广泛,可以是光或热,也允许二者同时存在;最重要的是,伴随电子给-受体复合物的形成,会使吸收在紫外区的物质吸收红移至可见区,进而能够直接利用可见光源。当然,这种反应模式要求原料必须在电性上匹配,使得其在应用上受到了较大的限制,而且,此类反应还存在反应时间相对过长及不适合工业化生产等问题,制约了其应用范围。

总体来说,截至目前,可见光媒介的 C—S 键构建反应的研究已取得了一定发展,但相应的各自模式下也或多或少存在着不同的问题。因此,未来开发更多基于上述模式下的新反应(包括多元复合物的研究以及在连续流动化学上的发展应用等)用于构建 C—S 键是非常值得期待的。

References

- [1] Ciamician, G. *Science* **1912**, 36, 385.
- [2] (a) Zhu, H.-Z.; Dronamraju, V.; Xie, W.; More, S. S. *Med. Chem. Res.* **2021**, 30, 305.
(b) Wang, N.-Z.; Saidhareddy, P.; Jiang, X.-F. *Nat. Prod. Rep.* **2020**, 37, 246.
(c) Nicastro, H. L.; Ross, S. A.; Milner, J. A. *Cancer Prev. Res.* **2015**, 8, 181.
(d) Jacob, C. *Nat. Prod. Rep.* **2006**, 23, 851.
- [3] (a) Feng, M.-H.; Tang, B.-Q.; Liang, S. H.; Jiang, X.-F. *Curr. Top. Med. Chem.* **2016**, 16, 1200.
(b) Mustafa, M.; Winum, J. Y. *Expert Opin. Drug Discovery* **2022**, 17, 501.
- [4] (a) Boyd, D. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 15486.
(b) Rahate, A. S.; Nemade, K. R.; Waghuley, S. A. *Rev. Chem. Eng.* **2013**, 29, 471.
- [5] (a) Su, Y.; Zhou, X.-J.; He, C.-L.; Zhang, W.; Ling, X.; Xiao, X. *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 4981.
(b) Yang, Y.; Zhang, S.; Tang, L.; Hu, Y.-B.; Zha, Z.-G.; Wang, Z. *Green Chem.* **2016**, 18, 2609.
(c) Yu, J.-Q.; Ding, K.-L. *Acta Chim. Sinica* **2015**, 73, 1223 (in Chinese).
(余金权, 丁奎岭, 化学学报, **2015**, 73, 1223.)
(d) Sun, F.-L.; Liu, X.-M.; Chen, X.-Z.; Qian, C.; Ge, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, 37, 2211 (in Chinese).
(孙丰莉, 刘学民, 陈新志, 钱超, 葛新, 有机化学, **2017**, 37, 2211.)
- [6] (a) Varun, B. V.; Prabhu, K. R. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 9655.
(b) Hostier, T.; Ferey, V.; Ricci, G.; Gomez Pardo, D.; Cossy, J. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 13898.
- [7] (a) Carril, M.; SanMartin, R.; Dominguez, E.; Tellitu, I. *Chem.-Eur. J.* **2007**, 13, 5100.
(b) Kabir, M. S.; Linn, M. L. V.; Monte, A.; Cook, J. M. *Org. Lett.* **2008**, 10, 3363.
(c) Zhu, W.; Ma, D.-W. *J. Org. Chem.* **2004**, 70, 2696.
- [8] (a) Ranjit, S.; Duan, Z.; Zhang, P.; Liu, X. *Org. Lett.* **2010**, 12,

4134.
 (b) Nilsson, M.; Kulonen, E.; Sunner, S.; Frank, V.; Brunvoll, J.; Bunnenberg, E.; Djerassi, C.; Records, R. *Acta Chem. Scand.* **1966**, *20*, 423.
 (c) Suzuki, H.; Abe, H. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6239.
 (d) Qin, Y.-C.; Peng, Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, *31*, 1169 (in Chinese).
 (秦元成, 彭强, 有机化学, **2011**, *31*, 1169.)
- [9] Wang, H.-B.; Wang, L.; Shang, J.-S.; Li, X.; Wang, H.-Y.; Gui, J.; Lei, A.-W. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 76.
 [10] Wang, P.-F.; Wang, X.-Q.; Dai, J.-J.; Feng, Y.-S.; Xu, H.-J. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4586.
 [11] Lan, M.-T.; Wu, W.-Y.; Huang, S.-H.; Luo, K.-L.; Tsai, F.-Y. *RSC Adv.* **2011**, *1*, 1151.
 [12] Liu, T.-J.; Yi, C.-L.; Chan, C.-C.; Lee, C.-F. *Chem.-Asian J.* **2013**, *8*, 1029.
 [13] (a) Zhu, J.-Y.; Chen, Y.; Lin, F.; Wang, B.-S.; Chen, Z.-W.; Liu, L.-X. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 3711.
 (b) Brigham, C. E.; Malapit, C. A.; Lalloo, N.; Sanford, M. S. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 8315.
 [14] Tavares Junior, J.; da Silva, C. D. G.; Dos Santos, B. F.; Souza, N. S.; Oliveira, A. R. D.; Kupfer, V. L.; Rinaldi, A. W.; Domingues, N. L. C. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 10103.
 [15] Reddy, V. P.; Swapna, K.; Kumar, A. V.; Rao, K. R. *J. Org. Chem.* **2008**, *74*, 3189.
 [16] Timpa, S. D.; Pell, C. J.; Ozerov, O. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14772.
 [17] (a) Shang, R.; Liu, L. *Sci. China: Chem.* **2011**, *54*, 1670.
 (b) Ganley, J. M.; Yeung, C. S. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 13557.
 (c) Becht, J. M.; Le Drian, C. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 6327.
 [18] (a) Wimmer, A.; Konig, B. *Beilstein J. Org. Chem.* **2018**, *14*, 54.
 (b) Gao, J.; Feng, J.; Du, D. *Chem.-Asian J.* **2020**, *15*, 3637.
 [19] (a) Schultz, D. M.; Yoon, T. P. *Science* **2014**, *343*, 1.
 (b) Prier, C. K.; Rankic, D. A.; MacMillan, D. W. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322.
 (c) Narayanam, J. M.; Stephenson, C. R. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 102.
 (d) Chen, J.-R.; Yan, D.-M.; Wei, Q.; Xiao, W.-J. *ChemPhotoChem* **2017**, *1*, 148.
 (e) Xue, D.; Song, G.-Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, *42*, 2275 (in Chinese).
 (宋戈洋, 薛东, 有机化学, **2022**, *42*, 2275.)
- [20] Yan, D.-M.; Chen, J.-R.; Xiao, W.-J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 378.
 [21] Chen, M.; Huang, Z.-T.; Zheng, Q.-Y. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11686.
 [22] Penteado, F.; Gomes, C. S.; Monzon, L. I.; Perin, G.; Silveira, C. C.; Lenardão, E. J. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *2020*, 2110.
 [23] Tyson, E. L.; Ament, M. S.; Yoon, T. P. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 2046.
 [24] Zhao, G.-Y.; Kaur, S.; Wang, T. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 3291.
 [25] Wang, J.-L.; Huang, B.-B.; Yang, C.; Xia, W.-J. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 11103.
 [26] Wang, X.; Cuny, G. D.; Noel, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 7860.
 [27] Jiang, M.; Li, H.-F.; Yang, H.-J.; Fu, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 874.
 [28] Li, J.; Bao, W.-H.; Zhang, Y.; Rao, Y.-J. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, *2019*, 7175.
 [29] Zubkov, M. O.; Kosobokov, M. D.; Levin, V. V.; Dilman, A. D. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 2354.
 [30] Jeremy D. G.; Mary A. Z.; Nicewicz, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11340.
 [31] Jiang, H.; Chen, X.-J.; Zhang, Y.; Yu, S.-Y. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 809.
 [32] Meyer, A. U.; Jäger, S.; Hari, D. P.; König, B. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 2050.
 [33] Kumar, J.; Ahmad, A.; Rizvi, M. A.; Ganie, M. A.; Khajuria, C.; Shah, B. A. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 5661.
- [34] Liang, G.; Wang, J.-H.; Lei, A.; Cheng, Y.-Y.; Zhou, C.; Chen, Y.-J.; Ye, C.; Chen, B.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 8082.
 [35] Rahaman, R.; Hoque, M. T.; Maiti, D. K. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 6885.
 [36] Wang, P.; Zhang, H.; Nie, X.; Xu, T.; Liao, S.-H. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 3370.
 [37] Nie, X.-L.; Xu, T.-X.; Song, J.-S.; Devaraj, A.; Zhang, B.-L.; Chen, Y.; Liao, S.-H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 3956.
 [38] Yadav, A. K.; Yadav, L. D. S. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 6696.
 [39] Tan, W.; Wang, C.-H.; Jiang, X.-F. *Chin. J. Chem.* **2019**, *37*, 1234.
 [40] Chen, Z.-R.; Jin, W.-W.; Xia, Y.; Zhang, Y.-H.; Xie, M.-W.; Ma, S.-C.; Liu, C.-J. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 8261.
 [41] Ghosh, K. G.; Das, D.; Garai, S.; Chandu, P.; Sureshkumar, D. *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 8611.
 [42] (a) Mulliken, R. S. *J. Phys. Chem.* **1952**, *56*, 801.
 (b) Esrafil, M. D. *J. Mol. Model.* **2013**, *19*, 1417.
 (c) Mulliken, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 600.
 [43] (a) Andrews, L. J. *Chem. Rev.* **1954**, *54*, 713.
 (b) Foster, R. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 2135.
 [44] Fox, M.; Younathan, J. N.; Fryxell, G. *J. Org. Chem.* **1983**, *15*, 3109.
 [45] Sankararaman, S.; Haney, W. A.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7824.
 [46] (a) Crisenza, G. E. M.; Mazzarella, D.; Melchiorre, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5461.
 (b) Kale, M. J.; Avanesian, T.; Christopher, P. *ACS Catal.* **2013**, *4*, 116.
 [47] Rosokha, S. V.; Kochi, J. K. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 641.
 [48] Liu, B.; Lim, C.-H.; Miyake, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13616.
 [49] Uchikura, T.; Hara, Y.; Tsubono, K.; Akiyama, T. *ACS Org. Inorg. Au* **2021**, *1*, 23.
 [50] Li, Y.; Miao, T.; Li, P.; Wang, L. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 1735.
 [51] Ho, H. E.; Pagano, A.; Rossi-Ashton, J. A.; Donald, J. R.; Epton, R. G.; Churchill, J. C.; James, M. J.; O'Brien, P.; Taylor, R. J. K.; Unsworth, W. P. *Chem. Sci.* **2019**, *11*, 1353.
 [52] Yang, M.-C.; Cao, T.-P.; Xu, T.-X.; Liao, S.-H. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 8673.
 [53] Li, Y.; Ma, F.; Li, P.-H.; Miao, T.; Wang, L. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 1606.
 [54] Cai, Y.; Nie, F.-Y.; Song, Q.-H. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 12419.
 [55] Sundaravelu, N.; Nandy, A.; Sekar, G. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 3115.
 [56] Liang, X.; Li, Y.-F.; Xia, Q.; Cheng, L.; Guo, J.-B.; Zhang, P.; Zhang, W.-H.; Wang, Q.-M. *Green Chem.* **2021**, *23*, 8865.
 [57] Chen, Z.-R.; Xue, F.; Liu, T.-X.; Wang, B.; Zhang, Y.-H.; Jin, W.-W.; Xia, Y.; Liu, C.-J. *Green Chem.* **2022**, *24*, 3250.
 [58] Chen, Z.-R.; Xue, F.; Zhang, Y.-H.; Jin, W.-W.; Wang, B.; Xia, Y.; Xie, M.-W.; Abdulkader, A.; Liu, C.-J. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 3149.
 [59] Wu, Q.; Zhao, Y.-H.; Chai, L.-L.; Li, H.-Y.; Li, H.-X. *Org. Chem. Front.* **2022**, *9*, 2977.
 [60] Xie, W.-J.; Ma, P.-J.; Zhang, Y.-J.; Xi, L.-Y.; Qiu, S.-Q.; Huang, X.; Yang, B.; Gao, Y.; Zhang, J.-M. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 6099.
 [61] Granados, A.; Cabrera-Afonso, M. J.; Escolano, M.; Badir, S. O.; Molander, G. A. *Chem. Catal.* **2022**, *2*, 898.
 [62] Zhang, Y.; Xia, S.-D.; Shi, W.-X.; Lin, B.-Z.; Su, X.-C.; Lu, W.-W.; Wu, X.-Y.; Wang, X.; Lu, X.-J.; Yan, M.; Zhang, X.-J. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 7961.
 [63] Cabrera-Afonso, M. J.; Granados, A.; Molander, G. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, 1.
 [64] (a) Skourtis, S. S.; Liu, C.; Antoniou, P.; Virshup, A. M.; Beratan, D. N. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2016**, *113*, 8115.
 (b) Scholes, G. D. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2003**, *54*, 57.
 (c) Scandola, F.; Indelli, M. T.; Chiorboli, C.; Bignozzi, C. A. *Top. Curr. Chem.* **1990**, *158*, 75.
 [65] (a) Garcia-Parajo, M. F.; Hernando, J.; Sanchez Mosteiro, G.; Hoogenboom, J. P.; van Dijk, E. M.; van Hulst, N. F. *ChemPhys-Chem* **2005**, *6*, 819.
 (b) Porter, G. B. *Adv. Photochem.* **1974**, *9*, 148.

- [66] Grosskopf, J.; Kratz, T.; Rigotti, T.; Bach, T. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 1626.
- [67] Xiao, W.-J.; Zhou, Q.-Q.; Zou, Y.-Q.; Lu, L.-Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *58*, 1586.
- [68] Marzo, L.; Pagire, S. K.; Reiser, O.; König, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 10034.
- [69] Zhu, S.; Pathigolla, A.; Lowe, G.; Walsh, D. A.; Cooper, M.; Lewis, W.; Lam, H. W. *Chem.-Eur. J.* **2017**, *23*, 17598.
- [70] Li, Y.-M.; Wang, M.; Jiang, X.-F. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 7587.
- [71] Teders, M.; Henkel, C.; Anhauser, L.; Strieth-Kalthoff, F.; Gomez-Suarez, A.; Kleinmans, R.; Kahnt, A.; Rentmeister, A.; Guldi, D.; Glorius, F. *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 981.
- [72] Escobar, R. A.; Johannes, J. W. *Chem.-Eur. J.* **2020**, *26*, 5168.
- [73] Gadde, K.; Mampuy, P.; Guidetti, A.; Ching, H. Y. V.; Herrebout, W. A.; Van Doorslaer, S.; Abbaspour Tehrani, K.; Maes, B. U. W. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 8765.
- [74] (a) Gravatt, C. S.; Johannes, J. W.; King, E. R.; Ghosh, A. *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 8921.
(b) Huang, S.; Wang, M.; Jiang, X.-F. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 8351.
- [75] Xu, T.-X.; Cao, T.-P.; Yang, M.-C.; Xu, R.-T.; Nie, X.-L.; Liao, S.-H. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 3692.
- [76] (a) Li, H.-Y.; Cheng, Z.-R.; Tung, C.-H.; Xu, Z.-H. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 8237.
(b) Song, T.-T.; Li, H.-Y.; Wei, F.; Tung, C.-H.; Xu, Z.-H. *Tetrahedron Lett.* **2019**, *60*, 916.
- [77] Jouffroy, M.; Kelly, C. B.; Molander, G. A. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 876.
- [78] Oderinde, M. S.; Frenette, M.; Robbins, D. W.; Aquila, B.; Johannes, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1760.
- [79] Santandrea, J.; Minozzi, C.; Cruche, C.; Collins, S. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 12255.
- [80] Zhong, S.; Zhou, Z.-W.; Zhao, F.; Mao, G.-J.; Deng, G. J.; Huang, H.-W. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 1865.
- [81] Du, H.-W.; Liu, M.-S.; Shu, W. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 5519.
- [82] Wei, L.-D.; Wu, C.-J.; Tung, C.-H.; Wang, W.-G.; Xu, Z.-H. *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 3224.
- [83] Fagnoni, M.; Dondi, D.; Ravelli, D.; Albini, A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2725.
- [84] Blanka, L.; Fagnoni, M.; Protti, S.; Rueping, M. *Synthesis* **2019**, *51*, 1243.
- [85] Wang, H.; Wu, Q.; Zhang, J.-D.; Li, H.-Y.; Li, H.-X. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 2078.

(Zhao, C.)