

可见光诱导 C—N 键断裂构建 C—C 键的研究进展

普佳霞 贾小英 韩丽荣 李清寒*

(西南民族大学化学与环境学院 成都 610041)

摘要 近年来,可见光促进的光化学有机转化引起了广大有机化学家的兴趣.相比于传统方法,利用可见光作为可再生能源的光氧化还原催化已被证明是一种温和而强大的工具,可以通过单电子转移(SET)过程促进有机分子的活化.在许多天然产物的结构中存在大量的氨基功能团,同时氨基也是一些药物分子和功能材料的重要结构单元.因此,通过对这些物质分子中的 C—N 键进行活化而进行 C—C 键形成的偶联反应,则可以对这类化合物进行有效的结构修饰,从而得到具有多种结构及功能化的化合物.因此,这方面的研究现已成为了有机合成的一个重要研究领域.综述了近年来通过可见光促进 C—N 键断裂及其在 C—C 键形成反应研究中的应用研究成果,讨论了代表性的例子及其反应机制.

关键词 重氮盐;铵盐;Katritzky 盐;光催化;C—N 键断裂;C—C 键形成;研究进展

Research Progress of Visible Light Promoted C—N Bond Fracture to Construct C—C Bond

Pu, Jiaxia Jia, Xiaoying Han, Lirong Li, Qinghan*
(College of Chemistry and Environment, Southwest Minzu University, Chengdu 610041)

Abstract In recent years, the photochemical organic transformation promoted by visible light has aroused the interest of organic chemists. Compared with traditional methods, photoredox catalysis using visible light as renewable energy has been proved to be a mild and powerful tool, which can promote the activation of organic molecules by single electron transfer (SET) process. There are a lot of amino functional groups in the structures of many natural products, and amino groups are also important structural units of some drug molecules and functional materials. Therefore, by activating the C—N bond in these substances and carrying out some coupling reactions of C—C bond formation, the structure of these compounds can be effectively modified, so as to obtain compounds with various structures and functionalization. Therefore, this study has become an important research field of organic synthesis. The research results of C—N bond breaking promoted by visible light and its application in the study of C—C bond formation reaction in recent years are reviewed, and representative examples and reaction mechanisms are discussed.

Keywords diazonium salt; ammonium salt; Katritzky salt; photocatalysis; C—N bond fracture; C—C bond formation; research progress

自 MacMillan、Stephenson 和 Yoon 等小组^[1]的开创性研究被报道以来,可见光促进的光化学有机转化引起了广大有机化学家的兴趣.相比于传统方法,可见光作为可再生能源的光氧化还原催化已被证明是一种温和而强大的工具,可以通过单电子转移(SET)过程促进有机分子的活化^[2].近年来,过渡金属(TM)催化的交叉偶联反应是 C—C 键形成的主要策略,其在化学工业及制药工业中得到了广泛的应用^[3].目前,使用胺的衍生物(如铵盐^[4]、重氮盐^[5]或芳基三氮烯^[6])来代替卤代烃及磺

酸酯作为亲电试剂参与过渡金属催化的 C—C 键形成反应取得了优异的研究成果.而氨基是一些天然产物、药物和功能材料中的重要结构单元.因此,通过分子中的 C—N 键断裂进行 C—C 键形成的偶联反应,则可以对这类化合物分子进行有效的结构修饰.近年来这方面的研究已得到了有机合成化学家的极大关注,成为了有机合成研究的一个重要领域^[7].目前,可见光作用下通过 C—N 键断裂构建 C—C 键常用的偶联组分主要有重氮盐、铵盐、重氮化合物及 Katritzky 盐等.对于可见光作

* Corresponding author. E-mail: lqhchem@163.com

Received February 2, 2023; revised March 13, 2023; published online April 13, 2023.

Project supported by the Central University Foundation Student Program of Southwest Minzu University (No. 2022NYXXS085) and the Sichuan Provincial Department of Science and Technology Support Program (No. 2015NZ0033).

西南民族大学中央高校学生项目(No. 2022NYXXS085)及四川省科技厅科技支撑计划(No. 2015NZ0033)资助项目.

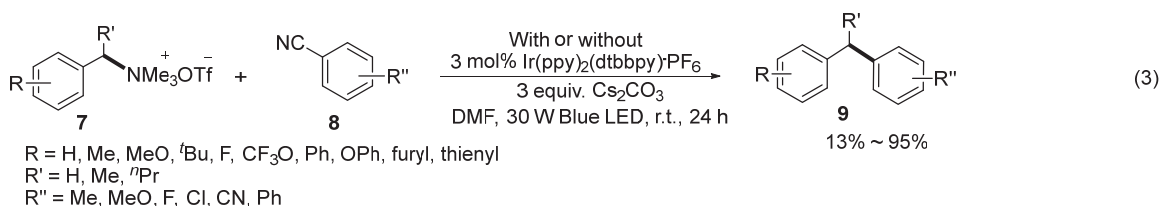
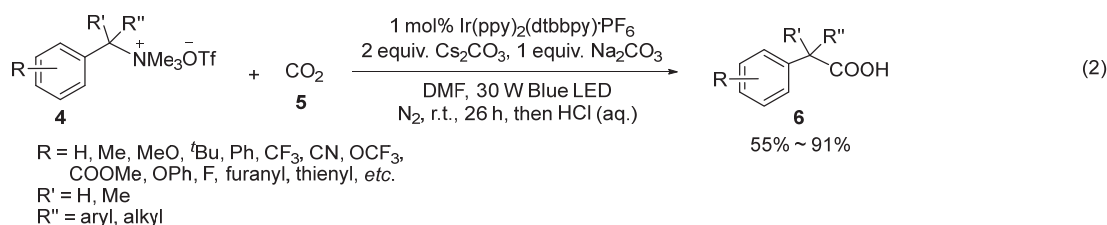
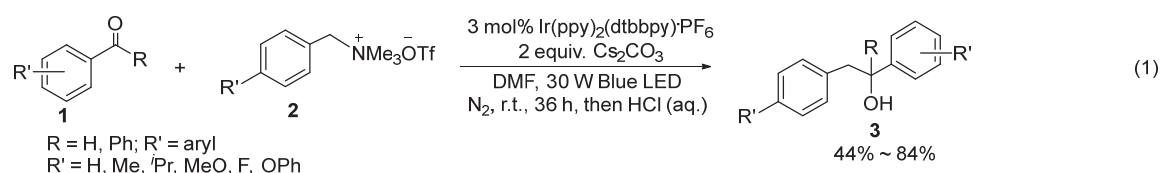
用下重氮化合物^[8]参与的 C—C 键构建以及 2020 年以前重氮盐^[9]及 Katritzky 盐^[10]参与的 C—C 键构建已有相关综述. 故本文只对近年来可见光作用下铵盐参与的 C—C 键构建研究成果以及 2020 年以来重氮盐及 Katritzky 盐参与的 C—C 键形成所取得的研究成果进行综述, 讨论代表性的例子及其反应机制.

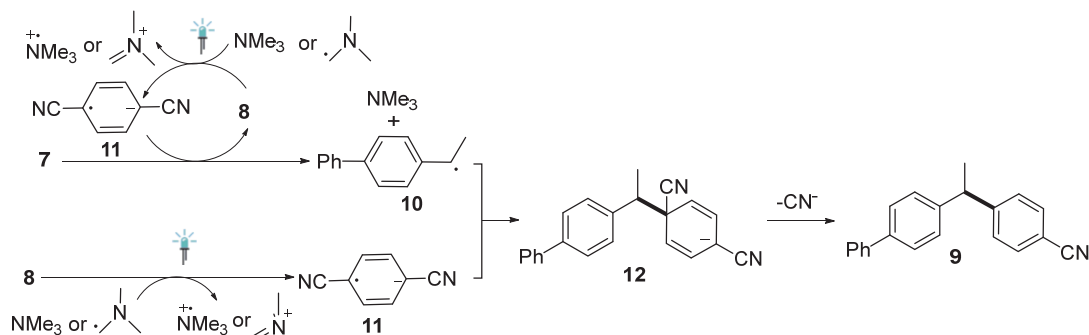
1 可见光作用下铵盐参与的 C—C 键形成反应

季铵盐与伯胺、仲胺和叔胺相比, 具有较好的稳定性、高度的结晶性且易保存, 在绝大多数的研究中铵盐都被用作具有吸引力的亲电试剂. 近年来, 在季铵盐中通过光辅助金属催化 C—N 键转化为 C—C 键的反应取得了巨大进展^[11]. 芳基亲电试剂通过 C(sp²)—N 裂解的催化羰基化仍然是一个重大挑战. 2018 年余达刚课题组^[12]报道了无外部还原剂存在下四烷基铵盐与醛/酮和 CO₂ 通过可见光氧化催化的交叉偶联反应, 制备了仲醇和羧酸衍生物. 以 3 mol% Ir(ppy)₂(dtbbpy)•PF₆ 为光催化剂, 2 equiv. Cs₂CO₃ 作碱, *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂, 于室温蓝光照射 36 h, 以 44%~84% 的收率得到了醇类化合物 **3** (Eq. 1). 以 1 mol% Ir(ppy)₂(dtbbpy)•PF₆ 为催化剂, 2 equiv. Cs₂CO₃ 及 1 equiv. Na₂CO₃ 作碱, 在 DMF 中蓝光照射 26 h, 以 55%~91% 的收率得到羧酸衍生物 **6** (Eq. 2). 在此反应中, 作者认为铵盐经过单电子还原(SER)生成苄基自由基是一个关键. 重要的是, 催化生成的低浓度副产品三甲胺在碱的辅助下可作为有效的还原剂, 从而避免了外部还原剂的添加. 此反应具有底物范围广和官能团耐受性好的优点, 对于伯/仲/叔

烷基胺形成的铵盐均可以兼容, 且不需要额外添加还原剂.

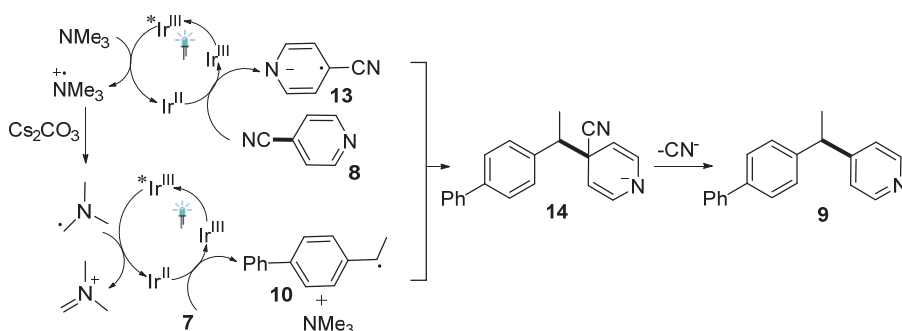
2019 年, 余达刚课题组^[13]又报道了可见光介导的苄基铵盐与(杂)芳腈的还原交叉偶联反应. 在 3 mol% Ir(ppy)₂(dtbbpy)•PF₆ 光催化剂存在下, 以 Cs₂CO₃ 作碱, DMF 为溶剂, 30 W 蓝色灯照射 24 h, 多种苄基铵盐与(杂)芳腈进行选择偶联反应, 以 13%~95% 的收率得到偶联产物 **9**. 该反应也可以在没有光催化剂下进行(Eq. 3). 该反应具有广泛的功能团耐受性, 杂环腈如异喹啉和吡啶等均能顺利地进行偶联反应. 作者提出了如 Scheme 1 所示的反应机制. 在无光催化剂系统中, 1,4-二氯苯(1,4-DCB)和电子供体(ED, 原位生成的 NMe₃ 或 α -氨基自由基)之间形成的电子供体-受体(EDA)络合物, 在蓝光照射下产生自由基阴离子 **11**. 然后, 铵盐 **7** 与自由基阴离子 **11** 通过单电子还原(SER)生成苄基自由基 **10**. 中间体 **10** 和 **11** 进行分子间自由基偶联生成中间体 **12**, 中间体 **12** 通过消除氰基阴离子生成目标化合物 **9**. 在铱催化剂存在下, 如 Scheme 2 所示, 催化过程可能涉及两个氧化还原循环. 在吸收可见光后生成激发态的光催化剂*Ir^{III}, 并通过原位生成的 NMe₃ 进一步进行 SER 得到 NMe₃^{•+} 和 Ir^{II}. 随后 4-氰基吡啶 **8** 被 Ir^{II} 络合物还原得到自由基阴离子 **13** 并再生 Ir^{III} 物种. 然后铵盐 **7** 通过 Ir^{II} 催化的 SER 过程生成苄基自由基 **10** 并再生 Ir^{III}. 在第二个氧化还原循环中, 激发的*Ir^{III} 受到 α -氨基自由基的还原性猝灭得到 Ir^{II} 络合物. 中间体 **10** 和 **13** 之间经自由基偶联生成中间体 **14**, 经消除氰基阴离子得到产物 **9**.





图式 1 无光催化剂的反应机理

Scheme 2 Proposed mechanism for photocatalyst-free system

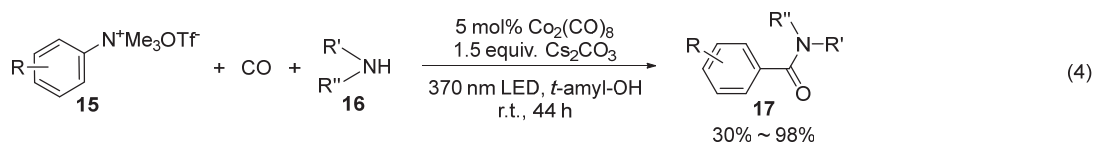


图式 2 光催化剂[Ir]催化的反应机理

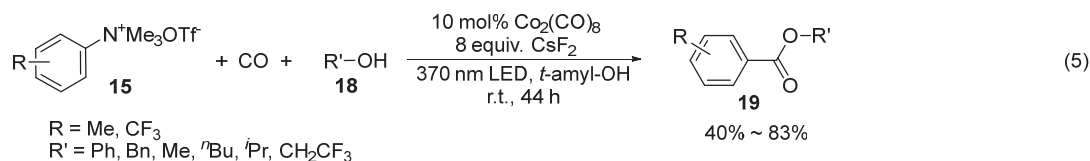
Scheme 2 Proposed mechanism for photocatalyst [Ir]-catalysis

Alexanian 课题组^[14]发展了苯胺衍生的三烷基铵盐在可见光下用简单的钴催化剂进行的氨基羰基化反应。以 5 mol% $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 为催化剂, 1.5 equiv. Cs_2CO_3 作碱, 于室温用 370 nm LED 灯照射 44 h, 芳基三甲基铵盐 **15** 与 CO 及胺 **16** 反应, 以 30%~98% 的收率得到芳酰胺化合物 **17** (Eq. 4)。当用 CsF_2 代替 Cs_2CO_3 作碱时, 可进行烷氧羰基化反应 (Eq. 5)。该方法具有反应条件温和、底物范围广和官能团兼容性良好等优点。反应机理如 Scheme 3 所示。首先, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 与亲核试剂胺 **16** 作用形成歧化物 **20**, 歧化物 **20** 随后光解离脱出 CO 生成三羰基钴阴离子 **21**。然后, 活性三羰基钴阴离子 **21** 与铵盐 **15** 配位, 并通过协同的 $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ 对底物 **15** 进行氧化加成形成络合物 **24**。随后 CO 的迁移插入生成酰基钴中间体 **25**, 该中间体 **25** 与亲核试剂胺 **16** 进行配体交换, 然后形成 C—N 键, 经还原消除产生酰胺产物 **17** 并再生钴催化剂。

2022 年, Theunissen 课题组^[15]报道了可见光催化的芳基铵盐与烯烃和吡咯的偶联反应, 分别以 55% 和 45% 的收率得到相应的偶联产物 (Scheme 4)。该方法仅此两例, 底物范围不广。



R = H, Me, MeO, F, t Bu, COOMe, CF_3 , PivO, etc.
 R' = H, R'' = Ph, Bn, alkyl, etc.
 R' R''NH = piperidine, morpholine



R = Me, CF_3
 R' = Ph, Bn, Me, t Bu, i Pr, CH_2CF_3

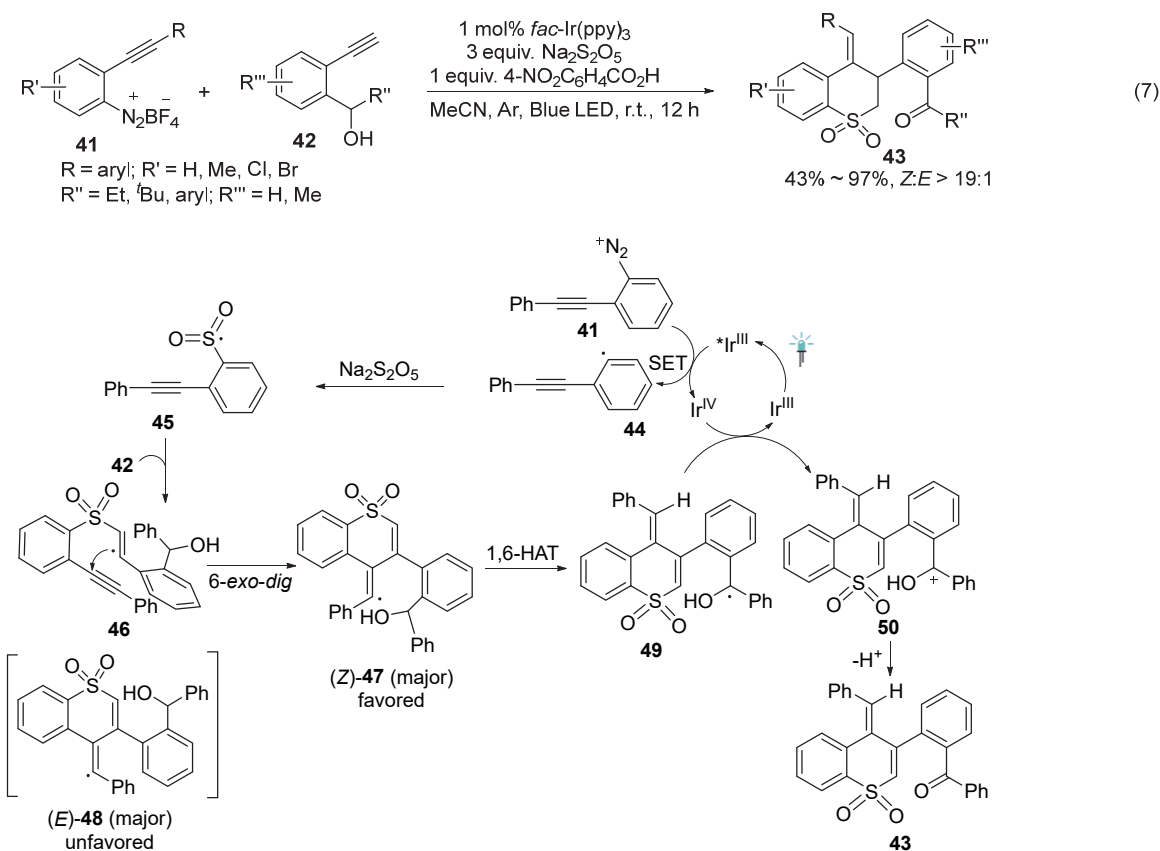
其进一步氧化为 Au(III)络合物 **37**. 然后 **37** 与 1,6-烯基-1-炔配位得到中间体 **38**, 其经历环化形成中间体 **39**, 然后醇 **32** 对中间体 **39** 进行开环加成生成中间体 **40**. 最后, 中间体 **40** 进行还原消除得到产物 **33** 并再生 Au(I) 络合物. 另一种类似的机制, 中间体 Au(III) 的生成可无需光催化剂.

2.2 金属光催化剂存在下光促进 C—N 键断裂构建 C—C 键

2021 年, 姜波课题组^[18]报道了以 *fac*-Ir(ppy)₃ 为光催化剂, 用 γ -羟基末端炔和偏亚硫酸钠对 2-炔基芳基重氮四氟硼酸盐进行光催化三组分环化反应, 并用于制备一系列具有外环的 (Z)-硫色烯-1,1-二氧化物. 以 1 mol% *fac*-Ir(ppy)₃ 为光催化剂, 1 equiv. 4-硝基苯甲酸为添加剂, MeCN 为溶剂, 于室温蓝光照射 12 h, 以 43%~97% 的收率和 Z:E>19:1 的高度立体选择性得到环化产物 **43** (Eq. 7). 该方法具有良好的官能团耐受性, 但是对于杂芳环底物不适用. 作者提出了如 Scheme 6 所示的可能机理. 首先, Ir(III) 络合物被光活化转变为激发态 *Ir(III) 络合物. 四氟硼酸芳基偶氮盐 **41** 被 *Ir(III) 的激发态还原, 通过单电子转移 (SET) 过程得到芳基自由基中

间体 **44** 与 Ir(IV) 物种. 然后, 中间体 **44** 被从 Na₂S₂O₅ 中产生的 SO₂ 俘获, 生成芳基磺酰基自由基 **45**, 随后自由基 **45** 进攻 γ -羟基末端炔 **42** 发生分子间自由基加成生成自由基中间体 **46**, 自由基中间体 **46** 发生 6-外环化, 形成作为主要异构体的外环烯基自由基 (Z)-**47**, 由于 (E)-**48** 的芳基和羟基次甲基之间存在强烈的空间位阻, 这不利于氢的提取, 因此是一个次要异构体. 随后中间体 (Z)-**47** 经历 1,6-氢原子转移 (HAT) 过程, 形成羟基次甲基自由基 **49**, 该自由基被 Ir(IV) 物种氧化, 生成羟基次甲基阳离子 **50** 并再生 Ir(III) 络合物. 最后, 中间体 **50** 失去一个质子得到具有高立体选择性的产物 **43**.

2022 年, Jain 课题组^[19]报道了可见光下 N-取代的 3-亚甲基异吲哚-1-酮的末端双键与芳基重氮盐的光氧化还原羟基芳基化反应. 以 5 mol% Ru(bpy)₃·6H₂O 为光催化剂, 二甲基亚砜 (DMSO)-H₂O (V:V=4:1) 为溶剂, 于室温用 10 W 的绿色 LED 灯照射 16 h, 以 54%~85% 的收率得到 3-苄基-3-羟基异吲哚-1-酮杂环支架产物 **53** (Eq. 8). 该方法中 C—C 和 C—O 键的形成是在没有任何外部添加剂和氧化剂的情况下, 通过在绿光中原位生成碳阳离子中间体一锅中形成, 简便高效, 并具有良好的



图式 6 光催化 γ -羟基末端炔、2-炔基芳基重氮盐和偏亚硫酸钠的三组分环化反应机理

Scheme 6 Mechanism of three-component cyclization reaction of γ -hydroxy-terminated alkynes, 2-alkynyl aryl diazonium salts and sodium metabisulfite catalyzed by photocatalysis

官能团耐受性. 该策略为这些具有潜在药物化学应用的分子提供了方便的合成途径. 反应的可能机理如 Scheme 7 所示. 光催化剂 Ru^{II} 被绿光照射形成激发态 $\text{Ru}^{\text{II}*}$, 苯基重氮盐 **53** 与 $\text{Ru}^{\text{II}*}$ 进行 SET 反应, 生成苯基自由基 **54**, 苯基自由基 **54** 进攻 3-亚甲基异吲哚-1-酮 (**51**) 的末端双键部分生成自由基 **55**, 然后通过 SET 反应使催化剂 Ru^{II} 再生, 并产生碳正离子中间体 **56**. 随后水分子亲核进攻碳正离子中间体 **56**, 产生最终产物 **53**.

2.3 金属催化剂存在下光促进 C—N 键断裂构建 C—C 键

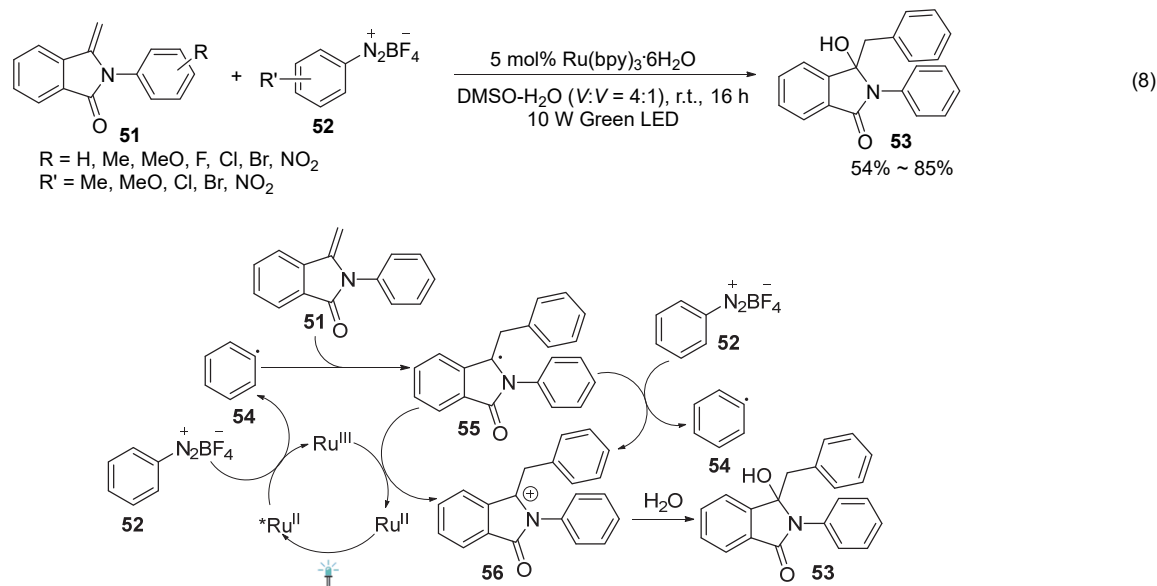
2022 年, Schoenebeck 课题组^[14]报道了光辅助金催化炔基锍和芳基重氮盐的偶联反应. 以 10 mol% PPh_3AuCl 为催化剂, MeCN 为溶剂, 于室温蓝光照射 2 h, 以 26%~81% 的收率得到 1,2-二取代芳炔化合物 **59** (Eq. 9). 该反应底物范围广, 具有优异的官能团耐受性及化学选择性, 可在炔基硅烷、芳基卤化物、芳基 BPin 和具有其他官能团的炔基锍化合物上进行化学选择性芳基化. 炔基锍对空气和湿气不敏感, 可长时间存放. 该方法为制备 1,2-二取代乙炔化合物提供了新的策略.

2.4 金属和有机光催化剂存在下光促进 C—N 键断裂构建 C—C 键

2022 年, Singh 课题组^[21]报道了可见光辅助铜及

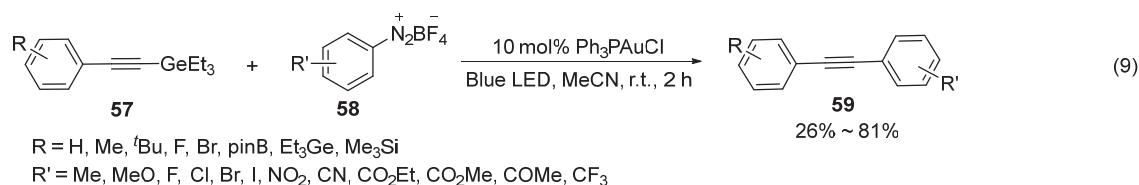
Esion Y 催化芳基重氮盐对反式肉桂酸进行脱羧立体定向环氧化反应. 以 2 mol% Esion Y 为光催化剂, 20 mol% CuCl 为还原剂, 3 equiv. 叔丁基过氧化氢(TBHP)为氧化剂, 1 equiv. 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)作碱, MeCN 为溶剂, 于室温蓝光照射 6 h, 以 45%~84% 的收率得到环氧化合物 **62** (Eq. 10). 该反应体系简单, 官能团耐受性好和底物范围广. 反应机理 Scheme 8 所示. 首先, 芳基重氮盐 **60** 在激发态光催化剂(EY^*)的光氧化催化下通过单电子转移(SET)形成芳基自由基 **65**. 随后芳基自由基 **65** 与肉桂酸反应得到自由基中间体 **66**, 中间体 **66** 和从 Cu(I) 与 EY^+ 通过 SET 获得的 Cu(II) 进行环化得到一个五元螯合环 **67**. 在 TBHP 和 DBU 存在下螯合物 **67** 形成中间体 **68**, **68** 脱除 tBuO^- 形成中间体 1,2-二氧环丙-3-酮 **69**, 中间体 **69** 经脱羧得到产物 **62**.

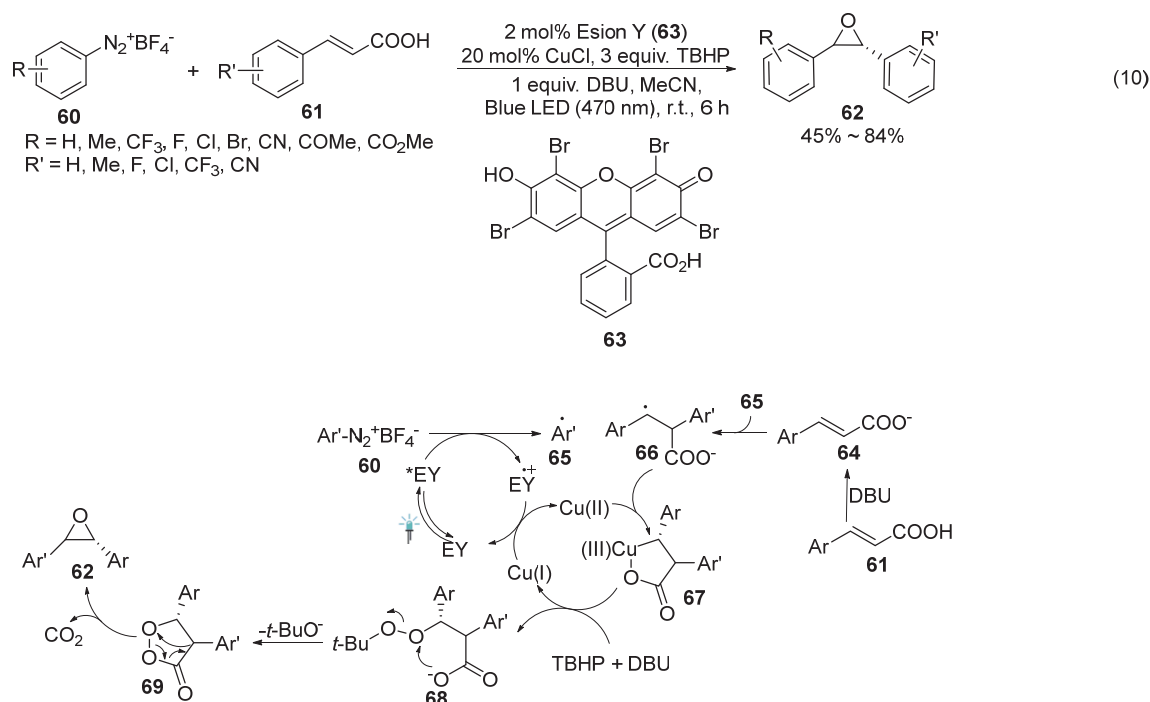
同年, Abbiati 课题组^[22]报道了在金和有机光敏剂存在下可见光诱导邻炔基苯甲酸酯与芳基重氮盐的串联环化反应, 并将其用于 3,4-二取代异香豆素的制备. 以 10 mol% $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{NTf}_2]$ 和 2.5 mol% Esion Y 为催化剂, MeCN 为溶剂, 10 equiv. H_2O 为添加剂, 室温蓝光照射 1 h, 以 42%~96% 的收率得到 3,4-二取代异香豆素 **72** (Eq. 11). 但是该体系对于带有 CH_3CO 、 CN 或 MeO 的芳基重氮盐及萘基重氮盐不适用. 作者提出了 Scheme 9 所示的反应机理. 芳基重氮盐 **71** 与激发态光催化剂



图式 7 可见光下异吲哚-1-酮的末端双键与芳基重氮盐反应的机理

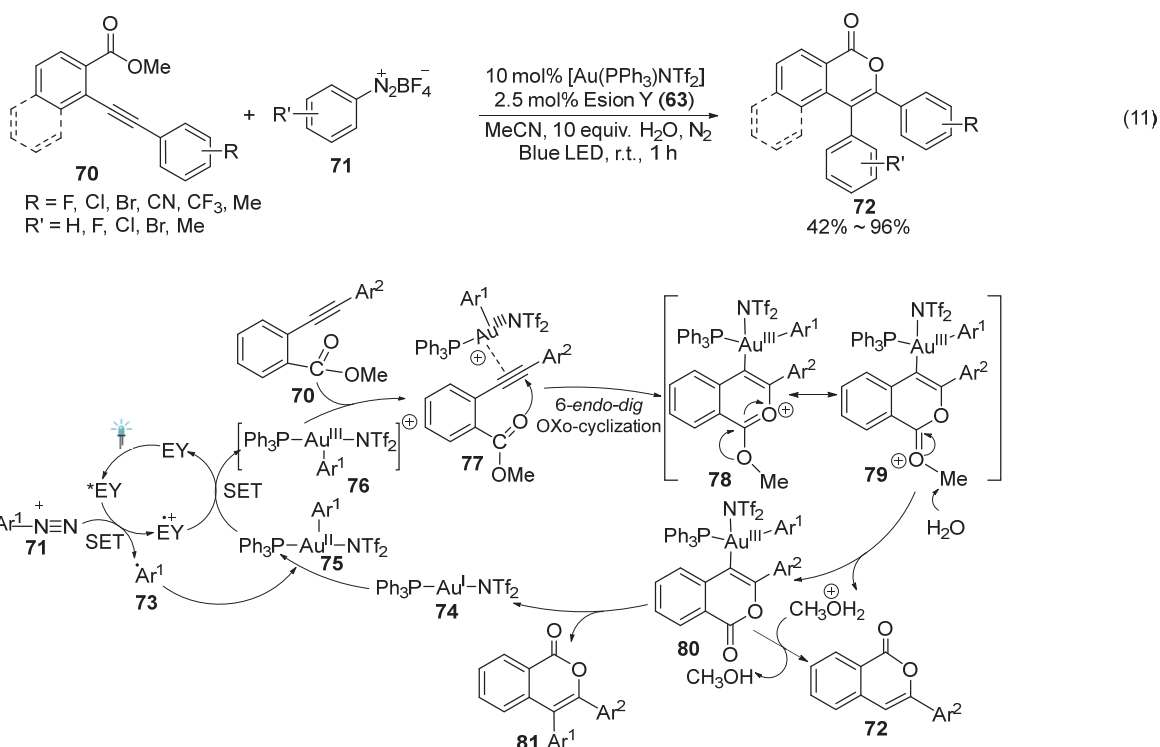
Scheme 7 Reaction mechanism of terminal double bond of isoindole-1-one with aryl diazonium salt under visible light





图式 8 可见光下芳基重氮盐与反式肉桂酸环氧化反应机理

Scheme 8 Mechanism of epoxidation reaction between aryl diazonium salt and *trans* cinnamic acid under visible light



图式 9 可见光下邻炔基苯甲酸酯与重氮盐的串联环化反应机理

Scheme 9 Mechanism of visible light-induced tandem cyclization of *o*-alkynylbenzoate with diazonium salt

EY*作用, 通过单电子转移(SET)生成芳基自由基 **73**. 芳基自由基 **73** 与 Au(I)催化剂 **74** 反应生成 Au(II)-芳基络合物 **75**, 络合物 **75** 被光催化剂自由基阳离子 EY⁺进一步氧化, 得到 Au(III)-芳基络合物 **76**, 从而再生光催

化剂 EY. Au(III)-芳基络合物 **76** 与底物 **70** 的叁键配位, 生成 π-配合物 **77**. 羰基氧对活化炔烃的分子内亲核攻击形成共振稳定的异色烯基阳离子(**78/79**). 用作添加剂的水从中间体 **79** 中除去甲基, 生成金 σ-络合物 **80** 和质

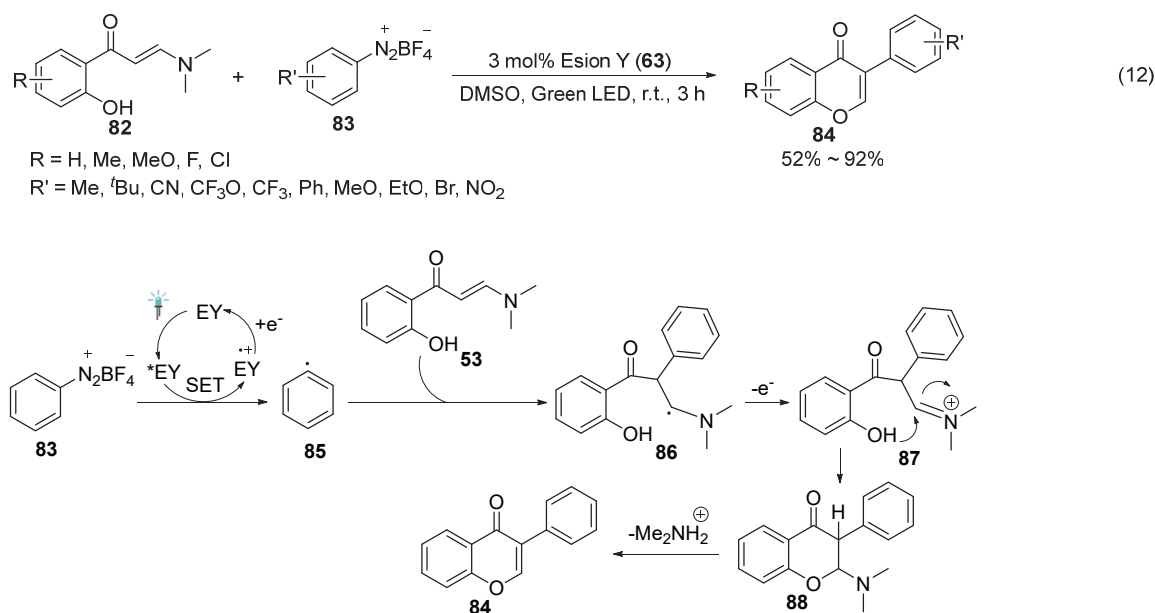
子化甲醇分子. 络合物 **80** 经还原消除生成所需的异香豆素 **72**, 并再生 Au(I) 催化剂.

2.5 有机光催化剂存在下光促进 C—N 键断裂构建 C—C 键

2020 年, Iaroshenko 课题组^[23]发展了可见光催化的邻羟基亚氨基酮 **82** 与芳基重氮盐 **83** 的芳基化/环化反应, 合成了一系列不同取代的异黄酮 **84**. 作者使用 3 mol% 的 Eosin Y (**63**) 作光催化剂, DMSO 为溶剂, 于室温绿光照射 3 h, 以 52%~92% 的收率得到取代的异黄酮 **84** (Eq. 12). 该策略具有良好的官能团兼容性, 多种吸电子和供电子取代基均能很好地兼容, 且原料易得并容易进行克级反应. 作者提出了 Scheme 10 所示的可能机理. 最初, Eosin Y 络合物在绿光照射下转变为激发态 EY*. 四氟硼酸芳基重氮盐 **83** 在 EY* 的作用下通过单电子转移(SET)提供芳基自由基 **85**. 随后, 芳基自由基 **85**

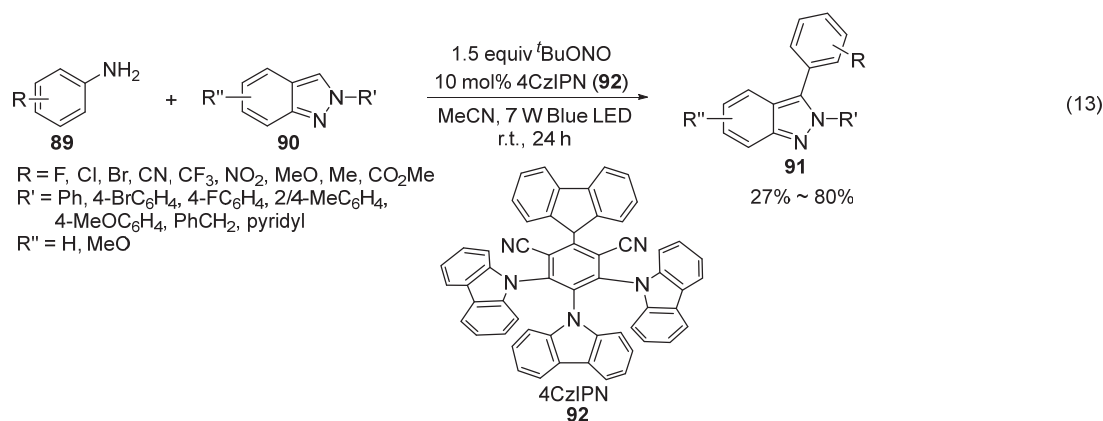
快速攻击烯胺酮 **82**, 产生自由基中间体 **86**, 随后中间体 **86** 被氧化为碳正离子 **87**, 经环化脱出 Me_2NH_2^+ 形成异黄酮 **84**.

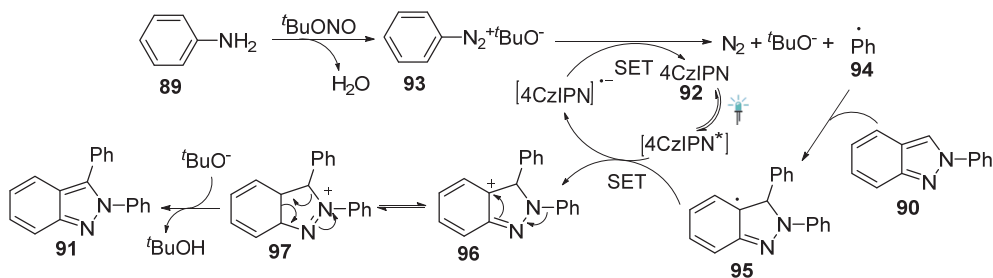
2021 年, Ramesh 课题组^[24]发展了有机光催化剂存在下光诱导的区域选择性 2*H*-呋唑芳基化反应. 以 10 mol% 2,4,5,6-四(9*H*-呋唑-9-基)异酞腈(4CzIPN, **92**)为光催化剂, 在 1.5 equiv. *t*-BuONO 存在下, 以 MeCN 为溶剂, 于室温蓝光照射 24 h, 芳胺与 2*H*-呋唑反应, 以 27%~80% 的收率得到 C-3 芳基化的 2*H*-呋唑衍生物 **91** (Eq. 14). 该反应不需要任何有机碱, 具有较好的官能团耐受性, 并且呋唑基光催化剂 4CzIPN 稳定, 可回收再利用. 作者提出了如 Scheme 11 所示的反应的机理. 芳胺 **89** 与亚硝酸叔丁酯反应并转化为重氮盐 **93**. 在还原性呋唑自由基阴离子 4CzIPN^{•-} 的作用下, 重氮盐 **93** 经过单电子转移(SET)过程产生芳基自由基 **94** 和初始态光催



图式 10 可见光下邻羟基亚氨基酮与重氮盐反应的机理

Scheme 10 Reaction mechanism of o-hydroxyimino ketone with diazonium salt under visible light



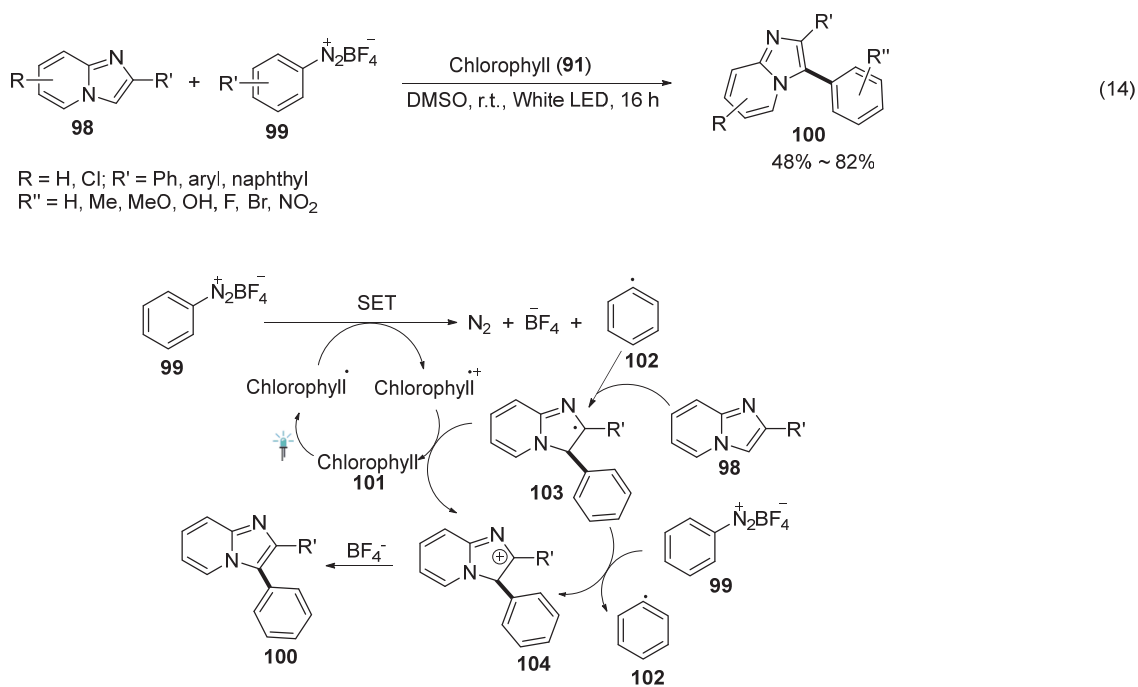
图式 11 可见光诱导 2*H*-吡唑的区域选择性芳基化反应机理Scheme 11 Mechanism of regioselective arylation of 2*H*-indazole induced by visible light

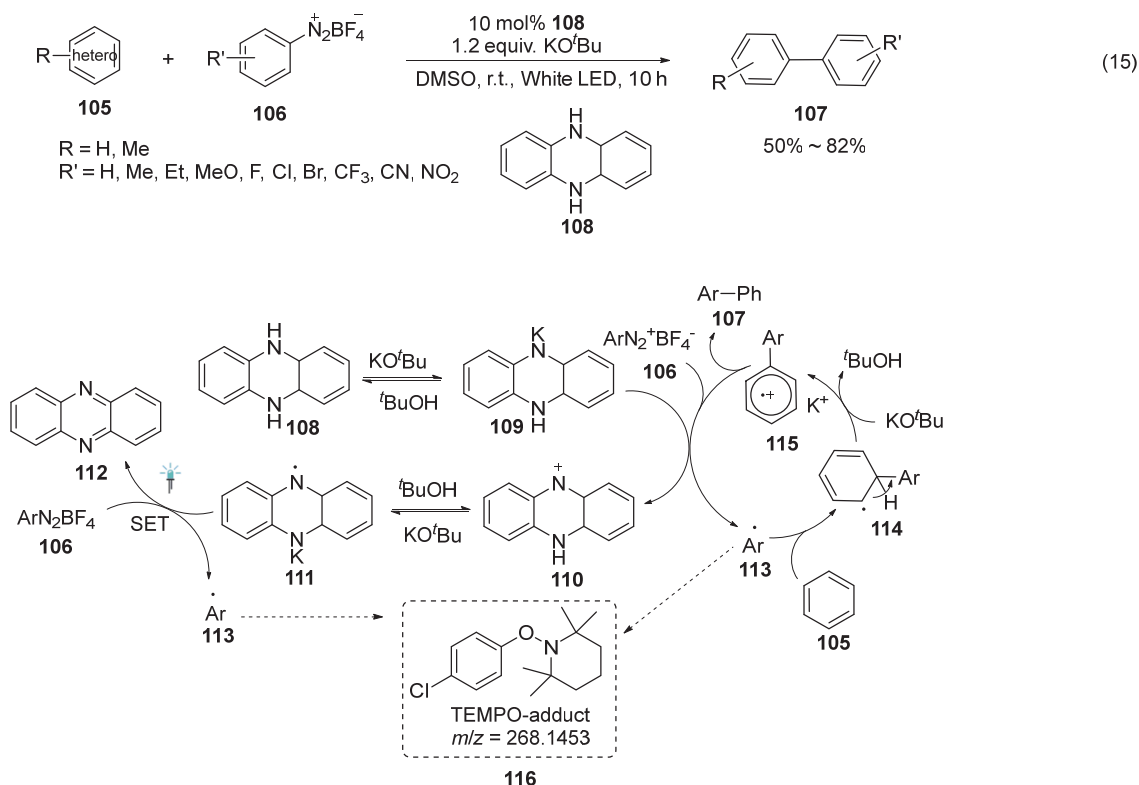
化剂 4CzIPN (92). 芳基自由基 94 与吡唑 90 进行加成反应生成碳自由基中间体 95. 另一方面, 催化剂 4CzIPN (92) 被蓝光激活, 然后通过 SET 氧化中间体 95, 生成碳正离子中间体 96. 碳正离子中间体可有两种稳定的共振式 96 和 97. 最后, 在 $t\text{BuO}^-$ 的作用下正离子中间体 97 去质子化, 产生 C-3 芳基化吡唑衍生物 91.

2022 年, Mahdavi 课题组^[25]发展了可见光作用下以叶绿素为光催化剂催化咪唑并[1,2-*a*]吡啶与重氮盐衍生物的芳基化反应. 使用天然叶绿素为光敏剂, DMSO 为溶剂, 于室温白光照射 16 h, 以 48%~82% 的收率得到 3-芳基取代的咪唑并[1,2-*a*]吡啶衍生物 100 (Eq. 14). 该方法的优点是无需过渡金属和有机碱. 作者提出了 Scheme 12 所示的反应机理. 最初, 芳基重氮盐 99 与叶绿素 101 的激发态通过 SET 过程和氧化猝灭形成芳基自由基 102. 芳基自由基 102 在咪唑并[1,2-*a*]吡啶的 C-3

位引入, 产生自由基中间体 103. 自由基中间体 103 通过两种可能的途径进一步转化为碳阳离子中间体 104. 途径 a 自由基中间体 103 被叶绿素自由基阳离子氧化; 途径 b 通过与芳基重氮盐 99 作用进行转化. 最后, 中间体 104 去质子化得到 3-芳基咪唑并[1,2-*a*]吡啶 100.

同年, Adhikari 课题组^[26]报道了使用去质子化的二氢吩嗪作为光催化剂, 在可见光条件下诱导芳基重氮盐与(杂)芳烃化合物的交叉偶联反应. 在 10 mol% 二氢吩嗪(108)和 1.2 equiv. KO^tBu 存在下, DMSO 为溶剂, 于室温可见光照射 10 h, 以 50%~82% 的收率得到二芳基化合物 107 (Eq. 16). 该反应体系不仅对苯及其衍生物适用, 而且可以兼容芳香杂环化合物, 如呋喃、噻吩及苯并呋喃. 机理研究表明芳构性驱动的 SET 是生成芳自由基以促进自由基交叉偶联反应的关键步骤. 具体反应机理 Scheme 13 所示.

图式 12 可见光下咪唑并[1,2-*a*]吡啶与重氮盐反应的机理Scheme 12 Reaction mechanism of imidazolo[1,2-*a*]pyridine with diazonium salt under visible light



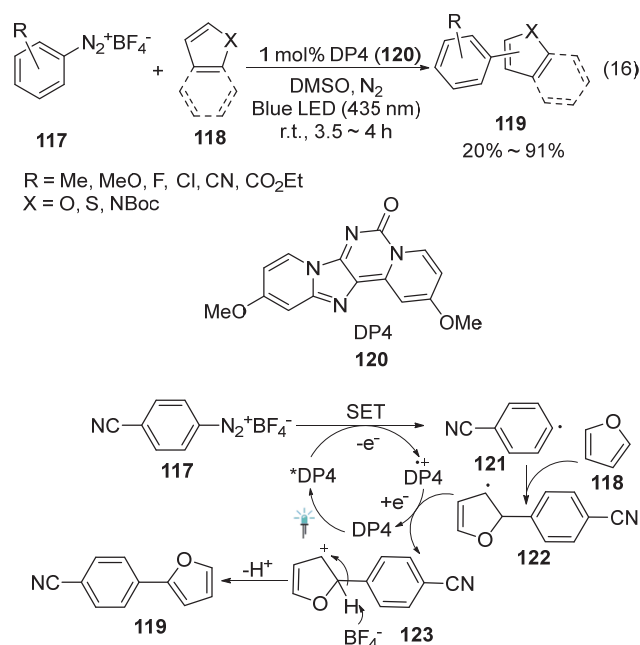
图式 13 可见光下芳基重氮盐与(杂)芳烃化合物的偶联反应机理

Scheme 13 Mechanism of coupling of aryl diazonium salts with (hetero)aromatic under visible light

随后, 张贵生课题组^[27]将 2,11-二甲氧基二吡啶啉酮(DP4)作为一种有效的还原可见光光催化剂, 用于杂芳烃与芳基重氮盐的直接 C—H 芳基化反应. 该光催化剂还可以用于分子氧作为绿色氧化剂促进的芳基硼酸的全氧化羟基化, 以及 α -溴羰基化合物的还原脱卤/氟化反应中. 以 1 mol% DP4 (120)为光催化剂, DMSO 为溶剂, 于室温蓝光照射 3.5~4 h, 以 20%~91%的收率得到芳基取代的杂芳烃化合物 119 (Eq. 16). 该研究工作揭示了双吡啶啉酮衍生物作为一类新型有机可见光催化剂的光明前景, 可用于广泛的有机转化. 反应的可能机理如 Scheme 14 所示. 首先, 氰基苯基重氮盐 117 与光催化剂的激发态 DP4*作用, 通过 SET 转变为氰基苯基自由基 121. 氰基苯基自由基 121 与呋喃 118 的加成得到自由基中间体 122, 其被 DP4⁺进一步氧化为碳正离子中间体 123. 最后, 中间体 123 脱质子化得到产物 119.

2.6 无金属和光催化剂下光促进 C—N 键断裂构建 C—C 键

2022 年, Soulé 及其同事^[28]报道了无金属和光敏剂存在下, *N*-取代吡啶盐的光诱导芳基化反应. 作者以 CH₃OH/DMSO (*V*:*V*=1:2)为溶剂, 于室温用蓝光照射 20 h, *N*-取代吡啶盐与芳基重氮盐反应, 以 39%~82%的收率得到了 9-位芳基化的 *N*-取代吡啶盐化合物



图式 14 可见光下杂芳烃与芳基重氮盐反应的机理

Scheme 14 Reaction mechanism of heteroaromatics with aryl diazonium salt under visible light

124 (Eq. 17). 该方法表现出了很好的官能团耐受性, 卤素、腈、酮、酯和硝基等基团均可以兼容. 其中合成的 9-位被 2-溴苯基取代的 *N*-甲基吡啶基作为光催化剂催

化二醇单芳基醚的选择性 $C^{\beta}O-Ar$ 键断裂表现出了良好的催化效果. 反应机理如 Scheme 15 所示. $MeAcrH \cdot BF_4$ (124) 经蓝光照射生成激发态的光敏剂 127, 通过溶剂分子的介导实现还原性吡啶自由基 128 的生成. 然后, 重氮盐 125 被吡啶自由基 128 还原生成中间体 129, 并再生光敏剂 $MeAcrH \cdot BF_4$ (124). 中间体 129 转化为芳基自由基 130, 芳基自由基 130 与 $MeAcrH \cdot BF_4$ (124) 进行自由基加成生成自由基阳离子 131, 自由基阳离子 131 在溶剂的作用下脱氢生成产物 126.

3 可见光作用下 Katritzky 盐参与的 C—C 键形成反应

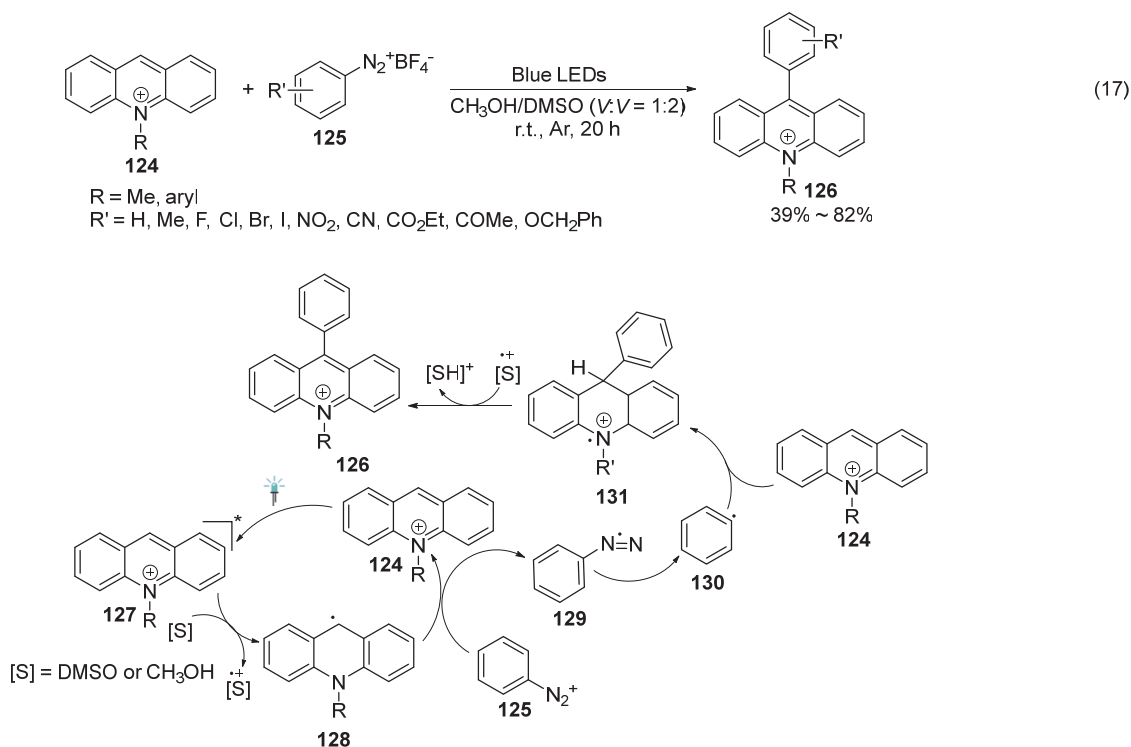
Katritzky 盐自 1970 年代被发现以来, 因其合成方便、原料易得及稳定性高等特点受到广泛关注, 已被广泛用于有机合成和药物制备中. 这些由烷基胺衍生的庞大的吡啶鎓盐可以很容易地产生烷基自由基, 并进行各种有机转化反应, 例如烷基化、芳基化、烯基化、炔基化、羰基化、磺酰化和硼基化. 通过这些转变, 可以通过简单的方法和步骤构建带有新 C—C、C—B 或 C—S 键的复合分子^[29].

3.1 金属光催化剂作用下 Katritzky 盐参与的 C—C 键形成反应

2020 年, Schnürch 课题组^[30]成功地开发了可见光介

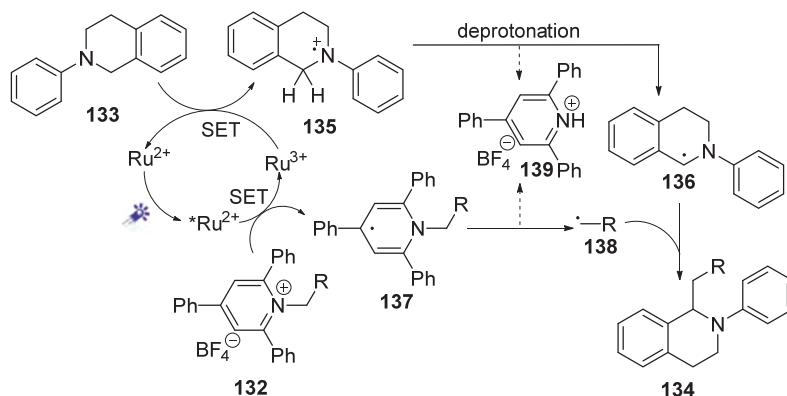
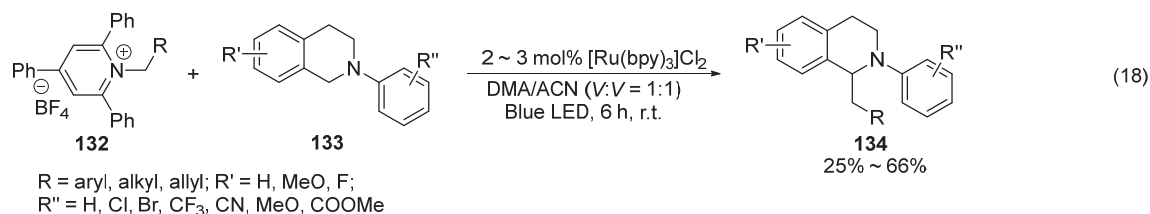
导钌催化取代的 *N*-芳基四氢异喹啉(THIQ)和稳定的 Katritzky 盐的偶联反应, 并将其应用于制备 1-苄基-*N*-芳基四氢异喹啉衍生物. 用 2~3 mol% $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ 为光催化剂, *N,N*-二甲基乙酰胺(DMA)/乙腈(ACN) ($V:V=1:1$) 为溶剂, 于室温蓝光照射 6 h, 苄基/烷基 Katritzky 盐 132 与 *N*-芳基四氢异喹啉 133 反应能以 25%~66% 的收率得到 1-苄基/烷基-*N*-芳基四氢异喹啉衍生物 134 (Eq. 18). 在最优的反应条件下, 仲烷基和烯丙基 Katritzky 盐在该反应体系中均能反应, 以 26%~66% 的收率得到 1-仲烷基/烯丙基-*N*-芳基四氢异喹啉衍生物. 此外, 该反应中使用对甲氧基苯基(PMP)保护氨基, 在后续的应用中容易去除 PMP 保护基, 从而提供无保护的 THIQ, 使得该方法能够用于天然产物和生物活性物质的合成. 该反应的可能机理如 Scheme 16 所示. 首先, Katritzky 盐 132 与激发态的光催化剂 $*Ru^{II}$ 进行 SET 反应产生二氢吡啶自由基 137, 并生成 Ru^{III} . *N*-芳基四氢异喹啉 133 与 Ru^{III} 进行 SET 反应产生自由基阳离子 135, 同时再生光催化剂 Ru^{II} . 自由基阳离子 135 脱出质子形成碳自由基 136. 二氢吡啶自由基 137 裂解产生烷基自由基 138, 烷基自由基 138 与碳自由基 136 进行自由基偶联反应得到所需产物 134.

同年, 贺春阳课题组^[31]报道了可见光诱导的伯胺衍生的 Katritzky 盐与二氟烯基三乙基硅醚的偶联反应,

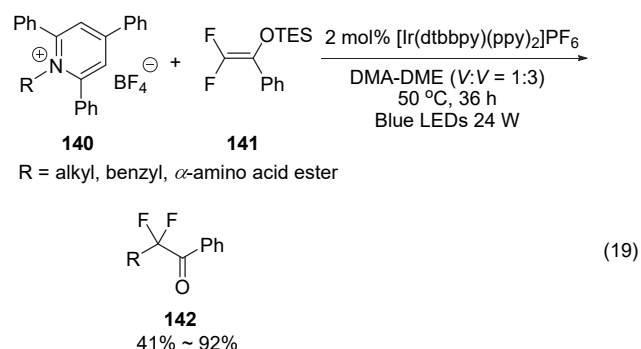


图式 15 可见光下 *N*-取代吡啶盐的芳基化反应机理

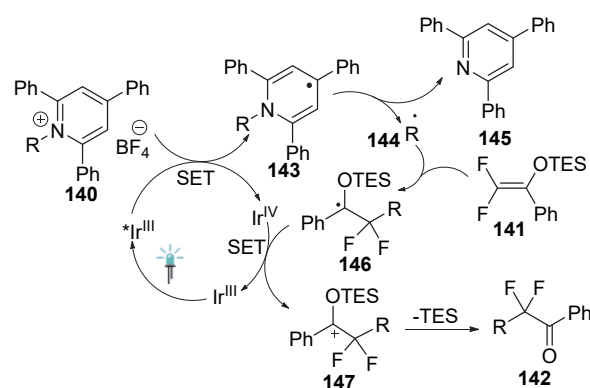
Scheme 15 Mechanism of the arylation reaction of *N*-substituted acridine salt under visible light

图式 16 可见光下 *N*-芳基四氢异喹啉和 Katritzky 盐的偶联反应机理Scheme 16 Mechanism of coupling of *N*-aryl tetrahydroisoquinoline with Katritzky salt under visible light

并将其应用于二氟烷基衍生物的合成. 以 2 mol% [Ir(dtbbpy)(ppy)₂PF₆] 为光催化剂, DMA-乙二醇二甲醚 (DME) (*V*:*V*=1:3) 为溶剂, 于 50 °C 用蓝光照射 36 h, Katritzky 盐 140 与 (2,2-二氟-1-苯乙烯基)三乙基硅醚 (141) 能有效地进行偶联反应, 以 41%~92% 的收率获得 α-二氟代酮衍生物 142 (Eq. 19). 该反应体系具有广泛的官能团兼容性. 可能反应机理如 Scheme 17 所示. 首先是 Katritzky 盐 140 与激发态的光催化剂 *Ir^{III} 进行 SET 反应产生二氢吡啶自由基 143, 并生成 Ir^{IV}. 二氢吡啶自由基 143 裂解产生烷基自由基 144, 烷基自由基 144 进攻 (2,2-二氟-1-苯乙烯基)三乙基硅醚 (141) 生成碳自由基 146, 碳自由基 146 与 Ir^{IV} 作用, 经 SET 过程产生碳正离子中间体 147, 同时再生光催化剂 Ir^{III}. 碳正离子中间体 147 消除三乙基硅得到产物 142.



在另一项系统研究中, 贺春阳课题组^[32]又报道了通过光氧化还原催化香豆素的区域选择性脱氨基烷基



图式 17 可见光下 Katritzky 盐与二氟烯基三乙基硅醚的偶联反应机理

Scheme 17 Mechanism of coupling reaction between Katritzky salt and difluorenyl triethylsilyl ether under visible light

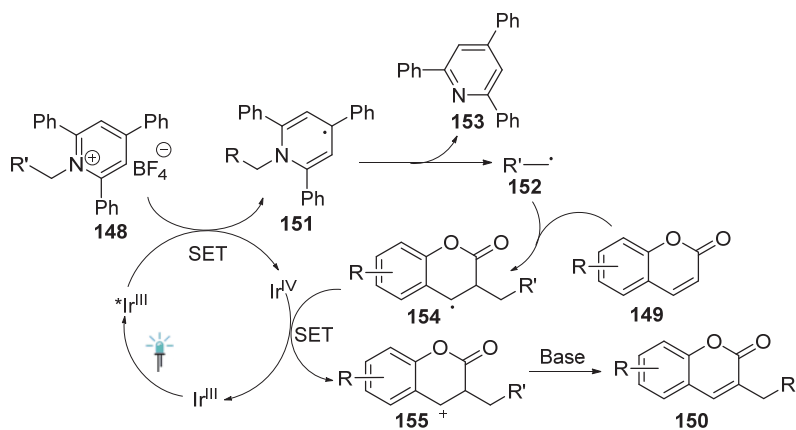
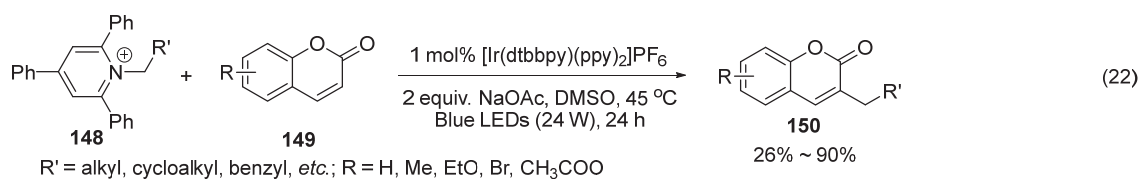
化制备功能化香豆素的方法. 在 1 mol% [Ir(dtbbpy)(ppy)₂PF₆] 光催化剂存在下, 以 2 equiv. NaOAc 作碱, DMSO 为溶剂, 于 45 °C 蓝光照射 24 h, Katritzky 盐 148 与香豆素 149 进行偶联反应, 以 26%~90% 的收率获得 3-烷基化香豆素衍生物 150 (Eq. 20). 该反应体系具有反应条件温和、操作简单和官能团兼容性广泛的优点. 此外, 该策略还能够对某些药物和天然产物进行后期修饰, 从而为药物化学中有价值的分子提供一种有吸引力的合成方法. 其反应机理如 Scheme 18 所示, Katritzky 盐 148 与激发态的光催化剂 *Ir^{III} 作用, 经过 SET 产生烷基自由基 152, 然后烷基自由基 152 进攻香豆素 149 的 C-3 位, 再经过 SET 及质子的脱出得到产物 150.

3.2 金属和有机光催化剂作用下 Katritzky 盐参与的 C—C 键形成反应

尽管使用 Katritzky 盐在 C—C 键形成反应方面取得了快速进展,但它们的脱氨基烯丙基化仍然是一个挑战.受金属光氧化还原催化的烯丙基取代方案的启发,Matsunaga 课题组^[33]报道了通过钴/有机光氧化还原双重催化实现烷基胺进行脱氨基烯丙基化的方法(Eq. 21).以 10 mol% $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /1 mol% 4CzIPN (**92**)为催化剂,在 4 equiv. Hantzsch 酯(HEH, **159**)及 2 equiv. 2,6-二叔丁基-4-甲基吡啶(DTBMP)存在下,以 4 Å 分子筛为添加剂,MeCN 为溶剂,于室温用蓝光照射 15 h,烷基胺衍生的 Katritzky 盐 **156** 与烯丙基酯 **157** 进行偶联反应,以 52%~90% 的收率获得多种结构的烯烃 **158**.该反应体系对于具有天然产物结构留体的伯胺衍生的 Katritzky 盐均可以适用,能以 55% 的收率得到相应的烯烃.这种交叉亲电偶联能够使用多种烯丙基酯进行区域选择性烯丙基化反应,其产物的 $E:Z>20:1$,克服了已报道策略的底物限制.初步机理研究表明, π -烯丙基钴配合物作为介导 C—C 键形成的亲自由基物质参与其中.

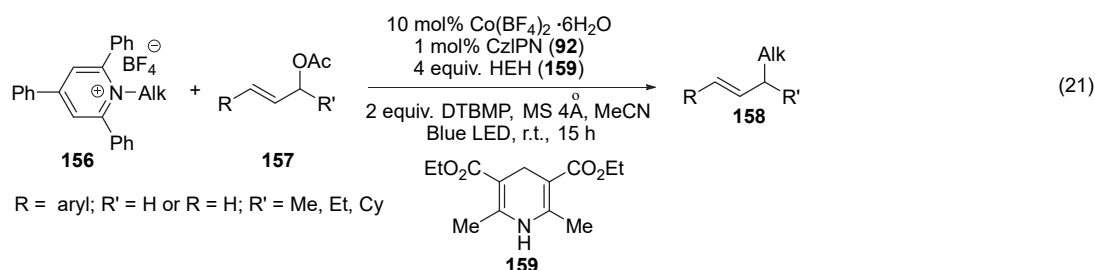
3.3 有机光催化剂作用下 Katritzky 盐参与的 C—C 键形成反应

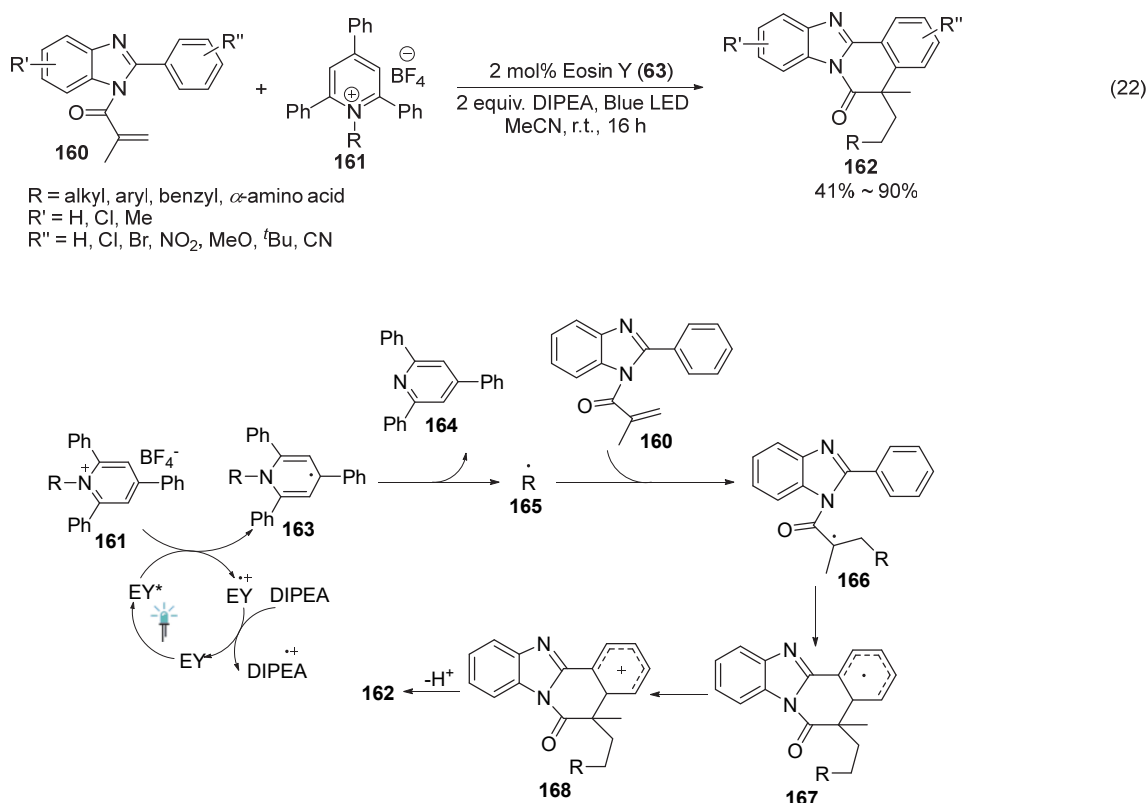
2021 年,Adiyala 课题组^[34]报道了在有机光催化剂 Eosin Y 存在下可见光诱导的 *N*-甲基丙烯酰基-2-苯基苯并咪唑与烷基胺衍生的 Katritzky 盐的烷基化/环化反应.以 2 mol% Eosin Y 为光敏剂,2 equiv. 二异丙基乙胺(DIPEA)作碱,MeCN 为溶剂,于室温蓝光照射 16 h,以 41%~90% 的收率得到苯并[4,5]咪唑并[2,1-*a*]异喹啉-6(5*H*)-酮衍生物 **162** (Eq. 22).该方法对于烷基胺(伯烷基和仲烷基)衍生的 Katritzky 盐均可适用,同时也可以兼容苄胺和氨基酸原料转化的 Katritzky 盐.此外,该方法实现了蓝光照射下,在全氟烷氧基烷烃(PFA)毛细管微反应器中的连续流动反应,与间歇系统(16 h)相比,实现了优异的产率和更短的反应时间(19 min).这在温和的反应条件下构建各种苯并[4,5]咪唑并[2,1-*a*]异喹啉-6(5*H*)-酮衍生物提供了有效途径.该方法具有易操作、反应条件温和、官能团耐受性好和底物广泛的优点.反应机理如 Scheme 19 所示.光催化剂 EY 在蓝光照射下转化为激发态 EY^* 物种,随后 Katritzky 盐 **161** 与



图式 18 可见光下 Katritzky 盐与香豆素的偶联反应机理

Scheme 18 Mechanism of coupling reaction between Katritzky salt and coumarin under visible light





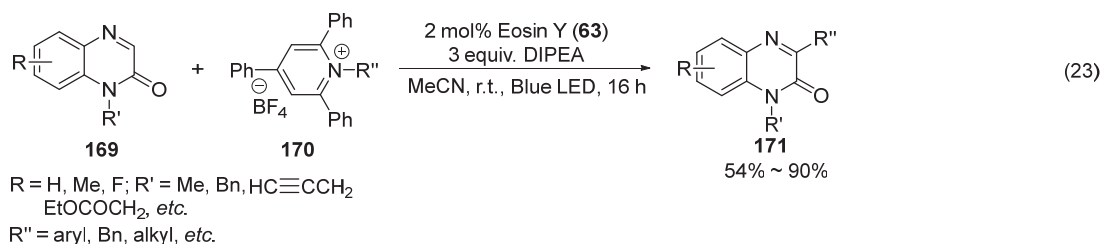
图式 19 可见光诱导的 *N*-甲基丙烯酸基-2-苯基苯并咪唑与 Katritzky 盐反应的机理

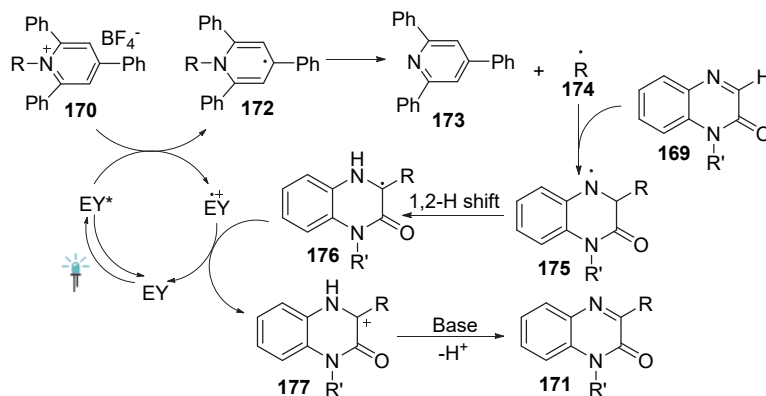
Scheme 19 Mechanism of visible light-induced reaction of *N*-methylacryloyl-2-phenylbenzimidazole with Katritzky salt

激发态 EY^* 经 SET 过程, 产生二氢吡啶自由基 **163**, 然后重构吡啶环驱动 C—N 键断裂得到烷基自由基 **165** 和三苯基吡啶 **164**. 随后, 烷基自由基 **165** 进攻 *N*-甲基丙烯酸基-2-苯基苯并咪唑(**160**)的 C=C 键, 得到新的碳自由基中间体 **166**, 其经历分子内环化, 得到自由基中间体 **167**. 同时, 通过 Pr_2NEt 对 $\text{EY}^{+\bullet}$ 中间体的单电子还原再生基态 EY, 关闭光氧化循环. 最后, 碳正离子 **168** 脱质子得到环化产物 **162**.

2022 年, Adiyala 课题组^[35]又在相同的条件下进行了光诱导的烷基/芳基胺与喹啉-2(1*H*)酮的 C-3 烷基/芳基化反应. 采用烷基/芳基胺衍生的活性 Katritzky 盐作为烷/芳基试剂, 以 54%~90% 的收率得到 C-3 烷基/芳基化喹啉-2(1*H*)酮 **171** (Eq. 23). 该方法对于烷基胺(伯烷基和仲烷基)衍生的 Katritzky 盐均可适用, 同时也可以兼容少数氨基酸原料转化的氧化还原活性

Katritzky 盐. 此外, 该方法也实现了蓝光照射下, 在全氟烷氧基烷烃(PFA)毛细管微反应器中的连续流动反应, 与间歇系统(16 h)相比, 实现了优异的产率(72%~91%)和更短的反应时间(0.81 min). 其反应机理如 Scheme 20 所示. 蓝光照射下, 光催化剂 EY 可逆地转换为其激发态 EY^* 物种. 随后, Katritzky 盐 **170** 在 EY^* 作用下进行单电子转移(SET)产生二氢吡啶基自由基 **172** 和 $\text{EY}^{+\bullet}$ 络合物. 二氢吡啶基自由基 **172** 进一步裂解, 生成烷基自由基 **174** 和三苯基吡啶 **173**. 烷基自由基 **174** 进攻喹啉-2(1*H*)酮 **169** 的 C-3 位, 得到氮自由基中间体 **175**, 其经历 1,2-氢迁移生成碳自由基 **176**. 该碳自由基 **176** 被 $\text{EY}^{+\bullet}$ 氧化, 通过 SET 过程生成碳阳离子中间体 **177**, 完成氧化还原循环. 最后, 阳离子 **177** 在碱存在下进行脱质子化得到烷基化产物 **171**.





图式 20 可见光诱导的 Katritzky 盐与喹喔啉-2(1H)酮反应的机理

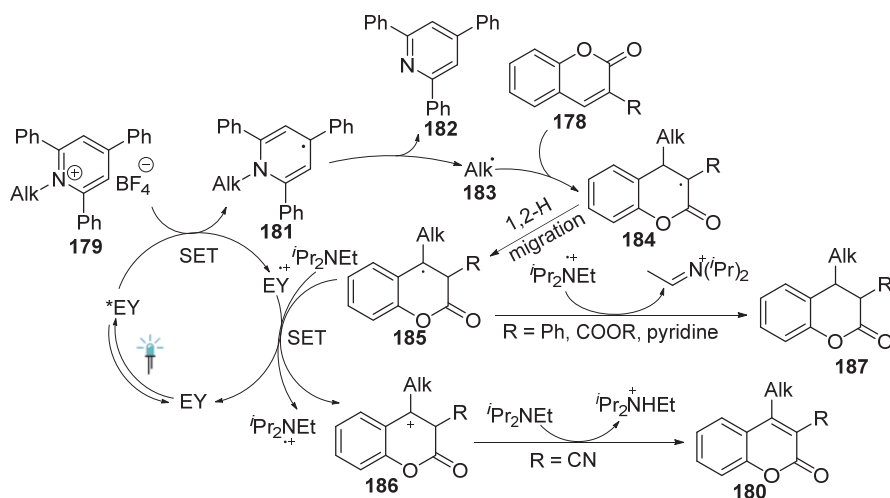
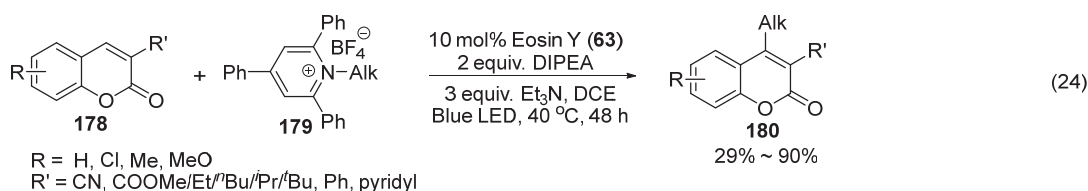
Scheme 20 Mechanism of visible light induced reaction of Katritzky salt with quinoxaline-2(1H)-one

虽然香豆素 C-3 烷基化很容易实现, 但 C-4 烷基化的有效绿色策略却不太容易实现. 为了解决这一问题, 2022 年, Singh 课题组^[36]报道了可见光下有机光催化剂催化烷基胺及苄基胺衍生的 Katritzky 盐对香豆素进行 C-4 烷基化的策略. 在 10 mol% Eosin Y 光催化剂存在下, 以 2 equiv. DIPEA 及 3 equiv. Et₃N 作碱, 二氯乙烷 (DCE) 为溶剂, 于 40 °C 蓝光照射 48 h, Katritzky 盐 179 与香豆素 178 进行偶联反应, 以 29%~90% 的收率获得 4-烷基化香豆素衍生物 180 (Eq. 24). 该方法具有反应条件温和、操作简单和官能团兼容性广泛的优点. 其可能反应机理如 Scheme 21 所示. 蓝光照射 Eosin Y 形成激发态 *EY, *EY 通过单电子转移 (SET) 还原吡啶鎓盐 179,

得到中间体烷基自由基 183, 同时消除重排的三苯基吡啶 182, 然后烷基自由基 183 进攻香豆素 178 得到中间体 184. 随后, 中间体 184 发生 1,2-氢迁移产生 C-4 自由基 185. 自由基 185 被 EY⁺ 氧化转化为碳正离子 186, 同时 EY⁺ 被还原为其初始形式 EY. 最后, DIPEA 或 Et₃N 从碳正离子 186 中夺取一个质子得到产物 180.

3.4 无光催化剂作用下的 Katritzky 盐参与的 C—C 键形成反应

Melchiorre 等^[37]的开创性研究表明, 光激发 EDA 复合物在温和的无金属和无过氧化物条件下, 具有显著的反应活性, 能够参与 C—C 键的形成.



图式 21 可见光诱导的香豆素 C-4 烷基化反应的机理

Scheme 21 Mechanism of coumarin C-4 alkylation induced by visible light

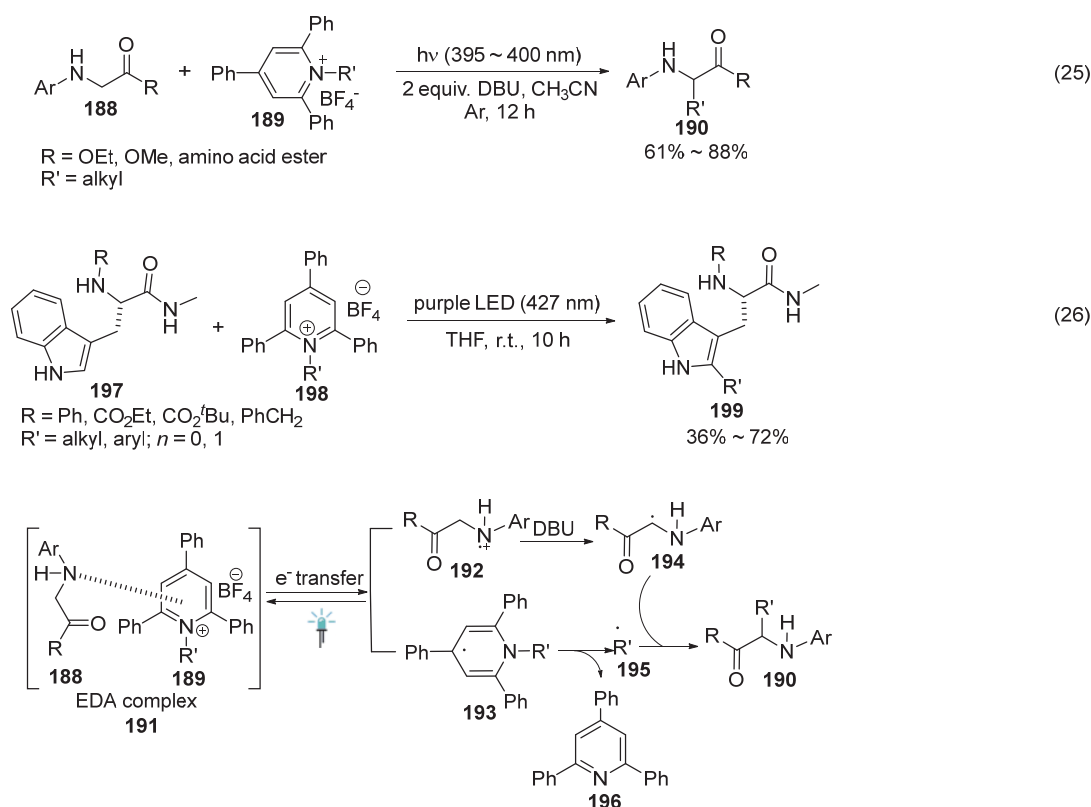
2020 年, 许兆青课题组^[38]报道了使用 Katritzky 盐作为亲电试剂的可见光促进的甘氨酸和肽的脱氨基 C(sp³)-H 烷基化反应. 以 2 equiv. DBU 作碱, CH₃CN 为溶剂, 可见光(395~400 nm)照射 12 h, 甘氨酸及其衍生物肽 **188** 与仲烷基胺衍生的 Katritzky 盐 **189** 进行反应, 以 61%~88% 的收率得到烷基化物 **190** (Eq. 25). 该反应具有操作简单和官能团耐受性出色的优点, 为有效制备非天然 α -氨基酸和精确修饰具有非天然 α -氨基酸残基的肽提供有效策略. 后来, Melchiorre 课题组^[39]应用类似反应, 对含色氨酸的肽进行了光化学诱导的化学选择性烷基化修饰(Eq. 26).

机理研究表明, 甘氨酸-Katritzky 盐电子供体-受体(EDA)配合物内可见光促进的分子间电荷转移诱导了单电子转移(SET)过程, 无需光催化剂的帮助. 其可能的反应机理如 Scheme 22 所示. 首先, 甘氨酸及其衍生物肽 **188** 与仲烷基胺衍生的 Katritzky 盐 **189** 形成的有色 EDA 络合物(在 DBU 存在下可能形成三元 EDA 络合物)

在紫外 LED (395~400 nm)灯照射下, 在 **188** 和 **189** 之间发生 SET 过程, 随后形成二氢吡啶自由基 **193** 和氮自由基阳离子 **192**. 氮自由基阳离子 **192** 在碱性条件下去质子化, 得到稳定的 α -碳自由基 **194**. 同时, 二氢吡啶自由基 **193** 释放出烷基自由基 **195**. 最后, **194** 和 **195** 之间的自由基交叉偶联得到烷基化产物 **190**.

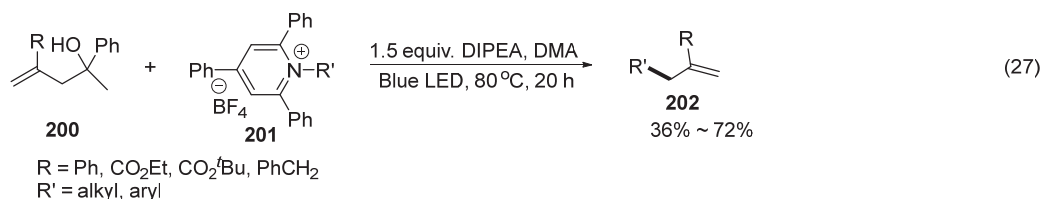
2020 年, Studer 课题组^[40]报道了可见光作用下有机碱促进的 C-C 键活化实现 Katritzky 盐与高烯丙醇的自由基烯丙基化反应. 在 1.5 equiv. ^tPr₂NEt 存在下, 以 DMA 为溶剂, 于 80 °C 蓝光照射 20 h, 高烯丙醇 **200** 与 Katritzky 盐 **201** 进行偶联反应, 以 36%~72% 的收率得到烯丙基化产物 **202** (Eq. 27).

罗莊竹课题组^[41]报道了由伯胺制备的烷基吡啶盐与末端芳基炔烃的光催化偶联反应, 并将其用于 Z-烯烃的制备. 在最优反应条件下, 所有的反应均可由紫外灯照射 10 h 完成, 并以 36%~72% 的收率和高达 99:1 的选择性得到 Z-烯烃(Eq. 29). 该反应体系可以耐受含有

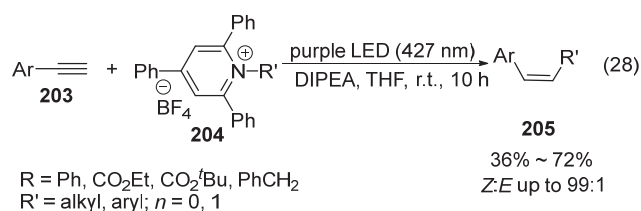


图式 22 可见光下甘氨酸/肽与 Katritzky 盐反应的机理

Scheme 22 Mechanism of reaction between glycine/peptide and Katritzky salt promoted by visible light

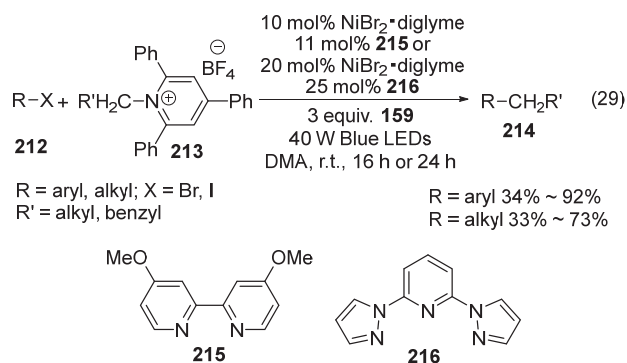


不同官能团的多种伯胺. 反应的可能机理如 Scheme 23 所示. 烷基吡啶盐 **204** 和 DIPEA 之间形成 EDA 络合物 **206**. 络合物 **206** 经光诱导电子转移(PET)和裂解提供烷基自由基 **209**. 另一种途径由烷基吡啶盐 **204** 通过光激发 Ir (Ir*)的单电子转移形成二氢吡啶自由基 **207**, 然后二氢吡啶自由基 **207** 经过裂解生成反应性烷基自由基 **209**. 烷基自由基 **209** 被芳基炔炔 **203** 俘获, 生成烯基自由基中间体 **210**. 自由基中间体 **210** 在 DIPEA 作用下进行氢原子转移(HAT)得到烯基产物 **211**. 最后, 在 Ir(ppy)₃ 作用下进行异构形成 Z-烯基 **205**.

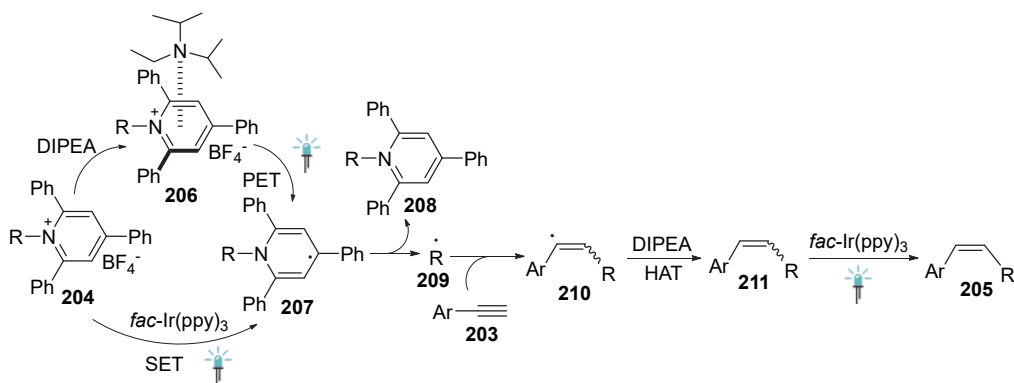
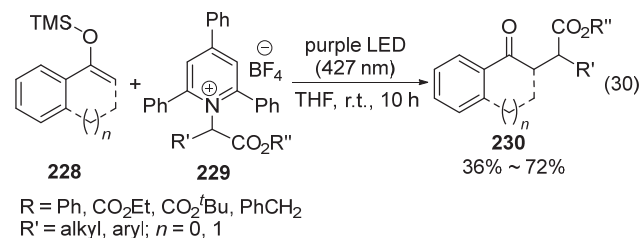


2021 年, Koh 课题组^[42]报道了光诱导镍催化脱氨基亲电交叉偶联反应构建碳碳键的方法. 以 10 mol% NiBr₂·diglyme 为催化剂, 4,4'-二甲氧基-2,2'-连吡啶(**215**)为配体, 在 3 equiv. Hantzsch 酯存在下, DMA 为溶剂, 于室温用 40 W 蓝色 LED 灯照射 16 h, N-烷基吡啶鎓盐 **213** 与溴代芳烃进行偶联反应, 以 34%~92%的收率得到烷基化芳烃化合物(Eq. 29). 当使用 2,6-(1*H*-吡唑基)吡啶为配体时, 于室温用 40 W 蓝色 LED 灯照射 24 h, N-烷基吡啶鎓盐 **213** 可与碘代烷烃进行偶联反应, 并以 33%~73%的收率得到烷烃化合物. 机理研究表明这些反应利用 N-烷基吡啶鎓盐 **213** 与 Hantzsch 酯 **159** 形成电子供体-受体(EDA)复合物 **217**, 从而实现光诱导的单电子转移和裂解, 提供烷基自由基 **221**, 随后烷基自由基 **221** 被镍基催化物种捕获, 从而促进 C(sp²)—C(sp³)和 C(sp³)—C(sp³)键的形成. 该方法操作简单, 具有较好

的位点选择性和官能团兼容性, 能兼容对金属还原剂敏感的官能团. 其反应机理如 Scheme 24 所示.



2021 年, 付明臣课题组^[43]报道了通过电子供体-受体复合物形成光诱导脱胺烷基化合成 γ -酮酯的策略. 在四氢呋喃(THF)溶液中, 于室温用紫外灯(427 nm)照射 10 h, 氨基酸酯衍生的 Katritzky 盐 **229** 与甲硅烷基烯醇醚 **228** 进行脱胺基烷基化, 以 36%~72%的收率得到 γ -酮酯 **230** (Eq. 30). 该反应的优点是不使用贵金属络合物或精细有机染料为光催化剂. 机理研究表明, 贫电子的 Katritzky 盐可以与富电子的硅烷基烯醇醚相互作用, 形成 EDA 复合物 **233**, 该复合物 **233** 在 427 nm LED 灯照射下发生 SET 过程, 从而使氨基酸酯衍生的 Katritzky 盐 **229** 形成氨基酸酯 α -C 自由基 **234**, 进而完成反应. 反应机理如 Scheme 25 所示.



图式 23 可见光下烷基吡啶盐与末端芳基炔炔的偶联反应的机理

Scheme 23 Mechanism of coupling reaction between alkyl pyridinium salt and terminal aryl alkynes under visible light

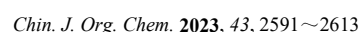


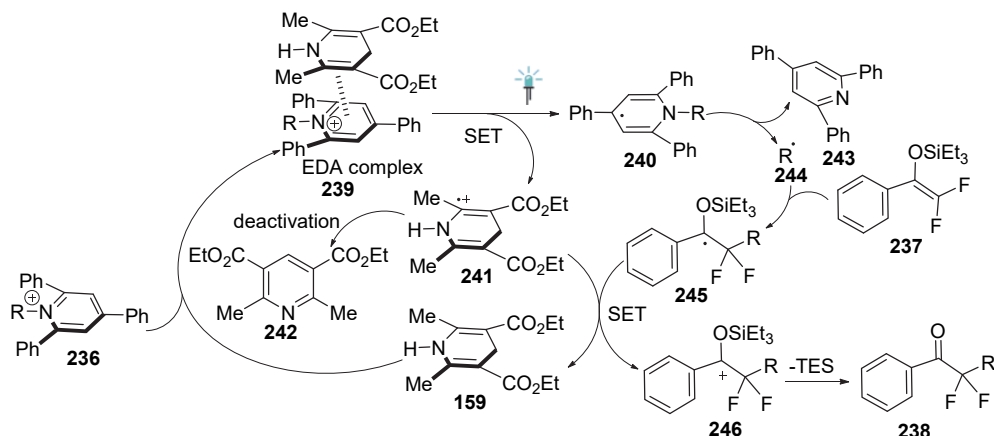
The reaction scheme illustrates the synthesis of compound **230** through a radical cation pathway. It begins with the EDA complex **233**, which is in equilibrium with a radical ion pair **234** via a single electron transfer (SET) process, indicated by a lightning bolt and the label "SET".

The radical ion pair **234** consists of a radical cation **231** (a silyl enol ether derivative) and a radical anion **232** (a substituted indole derivative). The radical anion **232** then reacts with compound **220** (a substituted pyridine) to form a radical intermediate **234** (a substituted indole derivative). This intermediate **234** then reacts with the radical cation **231** to form a dimeric intermediate **235** (a substituted indole derivative). Finally, treatment of **235** with BF_4^- yields the final product **230** (a substituted indole derivative).

Scheme 25 Mechanism of alkylation reaction between Katritzky salt and silyl enol ether under visible light

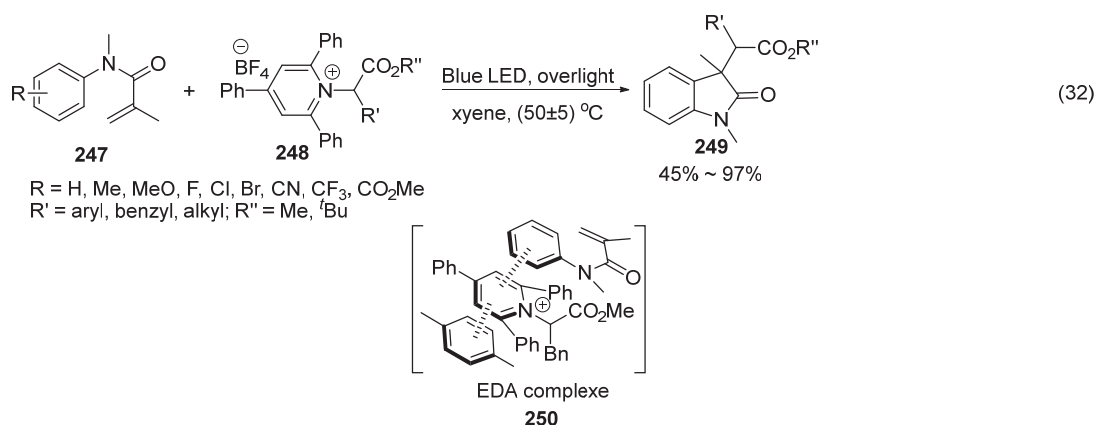
陈翔宇等^[45]报道了无光催化剂和添加剂条件下, 通过光诱导的电子供体-受体复合物实现 *N*-芳基丙烯酸酰胺与仲烷基胺衍生的 Katritzky 盐的级联自由基环化反应制备 3,3-二取代氧吡啶的策略(Eq. 32). 在二甲苯溶液中, 于 50 °C 蓝光灯照射过夜, 3,3-二取代氧吡啶化合物 **249** 的收率为 45%~97%. 密度泛函理论(DFT)研究表明, 二甲苯溶剂分子的参与可以增强 *N*-芳基丙烯酸酰胺和 Katritzky 盐之间形成的 EDA 络合物 **250** 的光活性, 从而诱导 Katritzky 盐产生活性碳自由基, 进而完成反应.





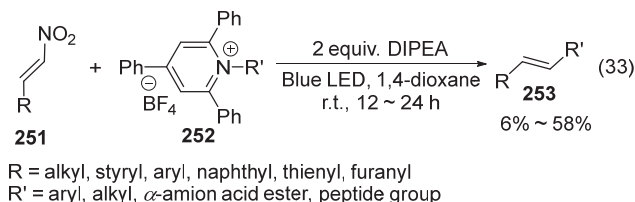
图式 26 可见光下 Katritzky 盐与二氟烯基三乙基硅醚的偶联反应机理

Scheme 26 Mechanism of the coupling reaction of Katritzky salt and difluorenyl triethylsilyl ether under visible light

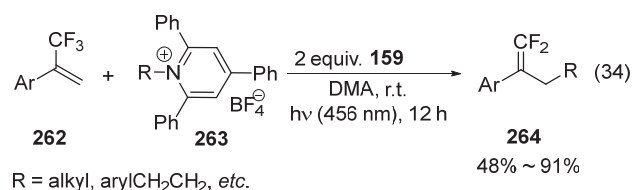


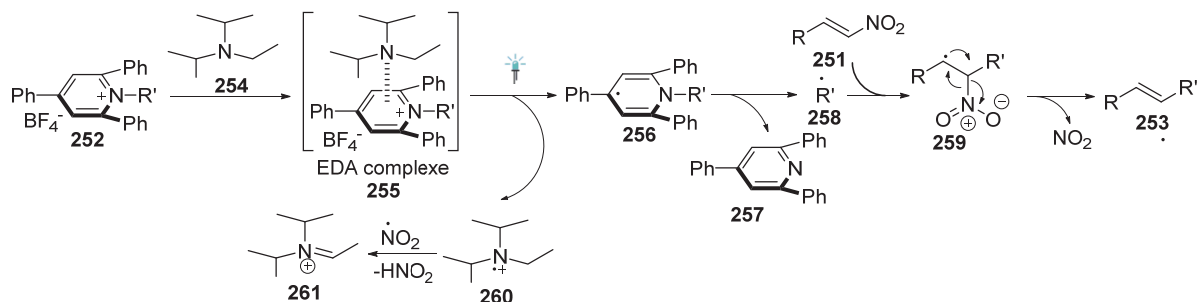
2021 年, Jakubec 课题组^[46]报道了可见光促进 *N*-烷基吡啶鎓盐与硝基苯乙烯的交叉偶联反应. 在 2 equiv. DIPEA 存在下, 以 1,4-二氧六环为溶剂, 于室温蓝光照射 12~24 h, 以 6%~58% 的收率得到多种结构的取代烯烃 **253** (Eq. 33). 该反应不仅对烷基胺、芳胺及 α -氨基酸酯衍生的 Katritzky 盐有效, 而且对多种肽衍生的 Katritzky 盐也适用. 该方法反应范围广, 能耐受多种官能团且反应条件温和. 机理研究表明, 富电子的 DIPEA 和贫电子的 *N*-烷基吡啶鎓盐 **252** 形成的 EDA 络合物 **255** 是反应能进行的关键. 可能机理如 Scheme 27 所示, 首先, DIPEA 和 *N*-烷基吡啶鎓盐形成 EDA 络合物 **255**, 络合物 **255** 受光激发发生单电子转移, 产生氮自由基阳离子 **260** 和二氢吡啶自由基 **256**. 自由基 **256** 分解为碳自由基 **258**, 碳自由基 **258** 与亚硝基苯乙烯 **251** 进行区域选择性自由基加成, 形成苄基自由基 **259**. 随后消除二氧化氮产生偶联产物 **253**. 二氧化氮自由基和阳离子自由基 **260** 的合理重组可以形成亚胺盐 **261**.

2022 年, 张譞课题组^[47]报道了 (3,3,3-三氟丙基-1-烯-2-基) 芳烃与烷基胺衍生的 Katritzky 盐进行脱氟烷



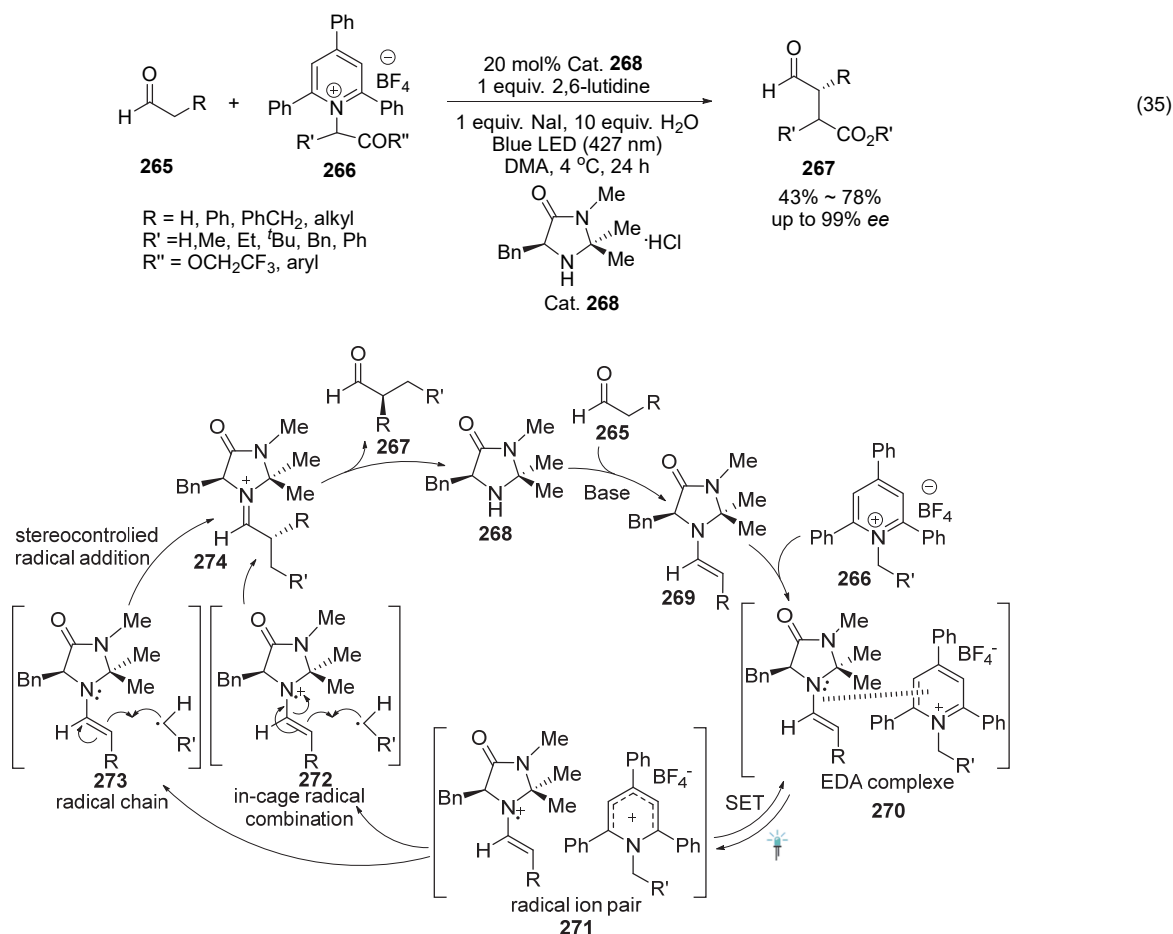
基化反应制备 *gem*-二氟烯烃的策略. 在 2 equiv. Hantzsch 酯存在下, 以 DMA 为溶剂, 于室温光照射 (456 nm) 12 h, 以 48%~91% 的收率得到了 *gem*-二氟烯烃 **264** (Eq. 35). 具有伯烷基和仲烷基胺的 Katritzky 盐均能很好地反应. 该方法为结构复杂多样的 *gem*-二氟烯烃的合成提供了新的策略, 同时具有很好的官能团耐受性, 能很好地兼容酮、醚、胺及羧, 能对一些具有潜在生物活性的相关分子进行后期功能化修饰.



图式 27 可见光促进 *N*-烷基吡啶鎓盐与硝基苯乙烯的交叉偶联反应机理Scheme 27 Mechanism of coupling reaction between *N*-alkyl pyridinium salt and nitrostyrene under visible light

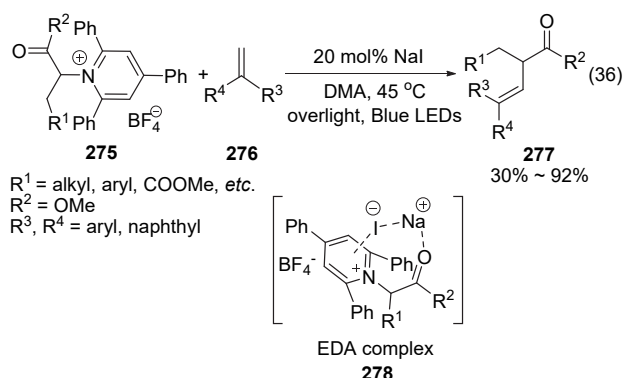
最近, Tambar 课题组^[48]开发了一种手性胺催化醛与 α -氨基酸和其它 α -稳定胺衍生的 Katritzky 盐的对映选择性 α -烷基化反应。以 20 mol% Cat. **268** 为手性催化剂, 在 1 equiv. 2,6-二甲基吡啶及 1 equiv. NaI 存在下, DMA 为溶剂, 于 4 °C 蓝光照射 24 h, 醛 **265** 与 α -氨基酸衍生的 Katritzky 盐 **266** 反应, 以 43%~78% 的收率及高达 99% *ee* 得到 α -烷基化产物 **267** (Eq. 35)。对于 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{-CN}$ 及苯甲酰胺衍生的 Katritzky 盐与醛的对映选择性 α -烷基化反应则不需要 NaI 和 H_2O , 在 CH_2Cl_2 中能

以 39%~72% 的收率和高达 92% *ee* 得到 α -烷基化产物。该反应具有反应条件温和及官能团兼容性良好的优点, 作者使用该催化体系, 成功地对木脂素天然产物进行了对映体选择性合成。机理研究表明, 手性催化剂 **268** 与 α -氨基酸酯和其它稳定的 α -胺衍生的 Katritzky 盐形成的 EDA 络合物 **270** 是反应进行的关键中间体, 通过光活化 EDA 络合物进行电荷转移形成活性碳自由基完成反应。反应机理如 Scheme 28 所示。

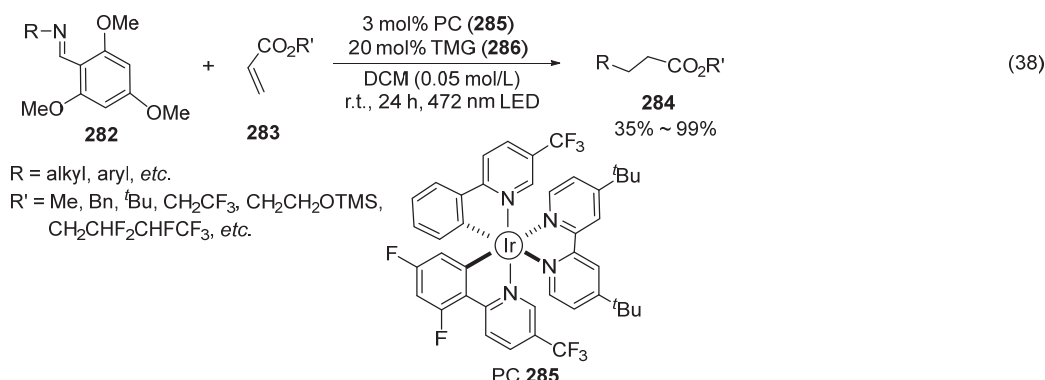
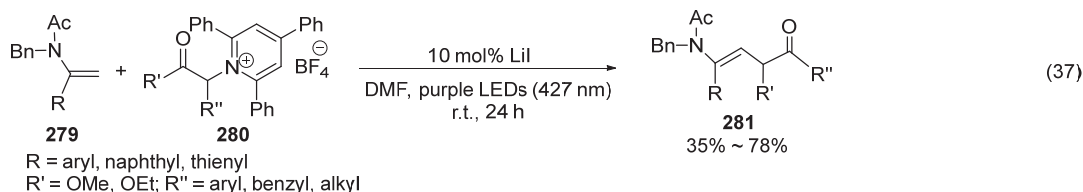
图式 28 可见光下手性胺催化醛与 Katritzky 盐的 α -烷基化反应的机理Scheme 28 Mechanism of α -alkylation reaction of Katritzky salt to aldehydes catalyzed by chiral amine

3.5 碘化物作用下 Katritzky 盐参与的 C—C 键形成反应

2021 年, 陈翔宇课题组^[49]报道了无光催化剂和添加剂情况下, 由 NaI 参与的光诱导脱氨基烯基化反应制备 β,γ -不饱和酯的策略. 仲烷基胺衍生的 Katritzky 盐 **275** 与端烯 **276** 在 20 mol% NaI 存在下, DMA 为溶剂, 于 45 °C 蓝光照射过夜, 以 30%~92% 的收率得到 β,γ -不饱和酯 **277** (Eq. 36). 该反应体系具有广泛的基团耐受性, 可兼容 F, Cl, Br, OH 或酯基. 作者通过 DFT 研究表明, NaI 与 Katritzky 盐 **275** 的静电相互作用是形成光敏电子供体-受体(EDA)复合物 **278** 的关键, 从而导致了烷基的烯基化反应.



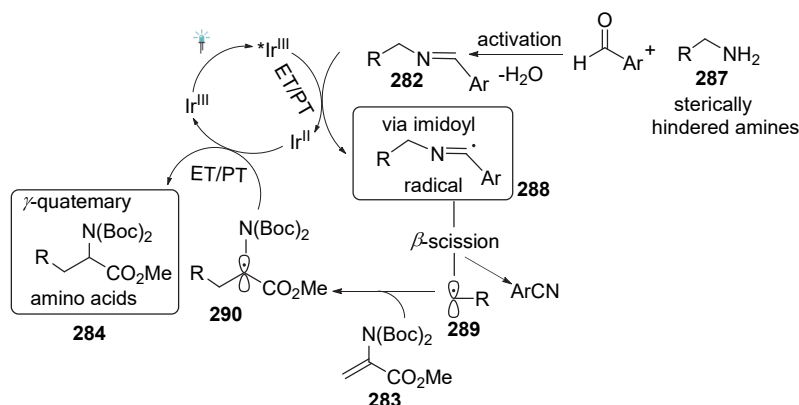
同年, 付明臣课题组^[50]开发了一种光诱导碘阴离子催化烯酰胺 C—H 键立体选择性烷基化反应的有效方法. 以 10 mol% LiI 为催化剂, DMF 为溶剂, 于室温紫外灯照射 24 h, 烯酰胺 **279** 与氨基酸酯的 Katritzky 盐 **280** 反应, 以 35%~78% 的收率得到多种官能化烯酰胺 **281** (Eq. 37). 该反应通过瞬时组装的发色团的光活化进行, 避免了使用外源珍贵的光氧化催化剂.



4 可见光作用下亚胺参与的 C—C 键形成反应

近年来, 化学工作者开发了亚胺作为伯烷基胺的重要烷基前驱体的方法, 该方法已经引起了有机合成家们的高度关注. 2020 年, Rovis 课题组^[51]报道了一种 ($\text{Ir}^{\text{III}}/\text{Ir}^{\text{II}}$) 可见光光氧化还原活化伯胺的 C—N 键去氨基烷化构建碳-碳键的方法. 通过将 α -3°伯胺与富电子的芳醛缩合, 实现了 C—N 键的活化, 在光氧化还原作用下亚胺与烯类化合物进行偶联反应, 从而制备 γ -环状氨基酸酯和其它有价值的合成靶标. 作者使用 3 mol% $[\text{Ir}(\text{dF-CF}_3\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\cdot\text{PF}_6$ (PC, **285**) 为光催化剂, 20 mol% 1,1,3,3-四甲基胍(TMG)作碱, 2,4,6-三甲氧基苯甲醛为胺活化剂, 在室温条件下 1,2-二氯乙烷(DCE)溶液中用蓝光照射 24 h, α -N-叔丁基-氨基丙烯酸酯与 α -3°伯胺进行反应, 以 45%~99% 的收率得到 γ -环状或无环氨基酸酯(Eq. 38). 对于空间位阻较大的桥环胺, 也能以 45%~92% 的收率得到相应的偶联产物. 同时对于环状不饱和烯酮或烯基砜及烯丙基, 均能很好地兼容, 分别以 70%, 53% 和 35% 得到相应的偶联产物.

通过 NMR 监测表明, 亚胺和丙烯酸酯偶联反应为一级反应, 于是作者提出了如 Scheme 29 所示的反应可能机理. 首先伯胺 **284** 与醛缩合得到活性亚胺 **287**, 活性亚胺 **287** 与激发态 PC (**285**) 经单电子转移及质子转移形成关键的亚胺自由基中间体 **288**, 同时再生 Ir^{II} . 随后亚胺自由基中间体 **288** 经 β -断裂释放出与缺电子烯烃偶联的烷基自由基 **289** 和芳基甲氧基. 烷基自由基 **289** 与不饱和烯酰胺 **283** 进行自由基加成得到中间体 **290**, 最后中间体 **290** 经还原和质子化形成所需产物 **284**, 并再生催化剂 PC (**285**).



图式 29 可见光下亚胺和丙烯酸酯偶联反应的机理

Scheme 29 Mechanism of the coupling reaction of imine and acrylate under visible light

5 总结与展望

在过去的几年中,利用重氮盐、铵盐、重氮化合物及 Katritzky 盐等作为自由基前体,可见光作为绿色能源实现的碳-碳键形成反应取得了长足的发展。该类型反应不仅兼具可见光反应的绿色环保和反应条件温和的优点^[52],还有效结合了重氮盐、铵盐、重氮化合物及 Katritzky 盐的高反应活性和多样化应用等优势。虽然该类型催化模式逐渐成熟,但是也存在一些需要改进和完善的地方:(1)大多数反应体系需要使用昂贵且难回收的光氧化还原催化剂,如 Ir, Au, Ru 等;(2)由于重氮盐及重氮化合物的高活性,反应过程会发生其它副反应,使反应体系变得复杂;(3)可见光作用下直接以胺类化合物为反应底物进行的 C—N 键断裂构建 C—C 键的反应体系较少。总之,在光催化 C—N 键断裂构建 C—C 键的研究领域仍旧存在许多挑战和惊喜,在今后的研究中应多注重无光催化剂反应体系的研究以及探究该类反应的催化不对称转化等。我们相信,随着该领域的迅速发展,一些具有更加高效、高选择性和更新颖的反应体系将会不断出现,该类反应将在药物的合成及有机材料的制备中发挥重要作用。

References

- [1] (a) Nicewicz, D. A.; MacMillan, D. W. C. *Science* **2008**, *322*, 77.
(b) Prier, C. K.; Rankic, D. A.; MacMillan, D. W. C. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322.
(c) Yoon, T. P.; Ischay, M. A.; Du, J. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 527.
(d) Schultz, D. M.; Yoon, T. P. *Science* **2014**, *343*, 1239176.
(e) Gan, Z. Y.; Li, G. Q.; Yang, X. B.; Yan, Q. L.; Xu, G. Y.; Li, G. Y.; Jiang, Y. Y.; Yang, D. S. *Sci. China: Chem.* **2020**, *63*, 1652.
(f) Wang, L. L.; Zhang, M.; Zhang, Y. L.; Liu, Q. S.; Zhao, X. H.; Li, J. S.; Luo, Z. D.; Wei, W. *Chin. Chem. Lett.* **2020**, *31*, 67.
(g) Johnson, M. W.; Hannoun, K. I.; Tan, Y.; Fu, G. C.; Peters, J. C. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 4091.
(h) Jouffroy, M.; Kelly, C. B.; Molander, G. A. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 876.
(i) Bell, J. D.; Murphy, J. A. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 9540.
(j) He, S. Q.; Li, H. C.; Chen, X. L.; Krylov, I. B.; Terent'ev, A. O.; Qu, L. B.; Yu, B. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 4661 (in Chinese).
- [2] (a) Kong, Y. L.; Xu, W. X.; Liu, X. H.; Weng, J. Q. *Chin. Chem. Lett.* **2020**, *31*, 3245.
(b) Guo, W.; Tao, K. L.; Tan, W.; Zhao, M. M.; Zhemh, L. Y.; Fan, X. L. *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 2048.
(c) Revathi, L.; Ravindar, L.; Fang, W. Y.; Rakesh, K. P.; Qin, H. L. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *21*, 4652.
(d) Srivastava, V.; Singh, P. K.; Srivastava, A.; Singh, P. P. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 20046.
(e) Peng, S.; Lin, Y. W.; He, W. M. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 541 (in Chinese).
(彭莎, 林英武, 何卫民, 有机化学, **2020**, *40*, 541.)
(g) Sundaravelu, N.; Nandy, A.; Sekar, G. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 3115.
(h) Bai, J.; Yan, S.; Zhang, Z.; Guo, Z.; Zhou, C. Y. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 4843.
(i) Xu, Q.; Zhou, X. X.; Zhang, S.; Pan, L.; Liu, Q.; Li, Y. F. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 4870.
(j) Wu, C. L.; Bian, Q. L.; Ding, T.; Tang, M. M.; Zhang, W. K.; Xu, Y. Q.; Liu, B. Y.; Xu, H.; Li, H. B.; Fu, H. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 9561.
(k) Wang, X. Y.; Luo, N. C.; Wang, F. *Chin. J. Chem.* **2022**, *40*, 1492.
(l) Hu, J. Y.; Zhu, Z. Q.; Xie, Z. B.; Le, Z. G. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, *42*, 978 (in Chinese).
(胡家榆, 祝志强, 谢宗波, 乐长高, 有机化学, **2022**, *42*, 978.)
(m) Gao, R. Y.; Zuo, L. L.; Wang, F.; Li, C. Y.; Jiang, H. J.; Li, P. H.; Wang, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, *42*, 1883 (in Chinese).
(高润桦, 左玲玲, 王芳, 李传莹, 蒋华江, 李品华, 王磊, 有机化学, **2022**, *42*, 1883.)
- [3] (a) Nakao, Y.; Hiyama, T. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4893.
(b) Sore, H. F.; Galloway, W. R. J. D.; Spring, D. R. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1845.
- [4] (a) Maity, P.; Shacklady-McAtee, D. M.; Yap, G. P. A.; Sirianni, E. R.; Watson, M. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 280.
(b) Wang, D. Y.; Kawahata, M.; Yang, Z. K.; Miyamoto, K.; Komagawa, S.; Yamaguchi, K.; Wang, C.; Uchiyama, M. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12937.
(c) He, F.; Wang, Z. X. *Tetrahedron* **2017**, *73*, 4450.
- [5] Mo, F. Y.; Dong, G. B.; Zhang, Y.; Wang, J. B. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 1582.
- [6] Saeki, T.; Son, E. C.; Tamao, K. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 617.

- [7] (a) Gemoets, H. P. L.; Kalvet, I.; Nyuchev, A. V. *Chem. Sci.* **2017**, 8, 1046.
(b) Dubey, A. V.; Kumar, A. V. *RSC Adv.* **2016**, 6, 46864.
(c) Tlahuext-Aca, A.; Hopkinson, M. N.; Sahoo, B.; Glorius, F. *Chem. Sci.* **2016**, 7, 89.
(d) Akram, M. O.; Mali, P. S.; Patil, N. T. *Org. Lett.* **2017**, 19, 3075.
- [8] (a) Xie, Y.; Xuan, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, 42, 4247 (in Chinese).
(谢阳, 宣俊, 有机化学, **2022**, 42, 4247.)
(b) Li, S.; Zhou, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, 42, 3944 (in Chinese).
(李森, 周磊, 有机化学, **2022**, 42, 3944.)
- [9] (a) Felpin, F. X.; Sengupta, S. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, 48, 1150.
(b) Mo, F. Y.; Qiu, D.; Zhang, L.; Wang, J. B. *Chem. Rev.* **2021**, 121, 5741.
- [10] (a) Correia, J. T. M.; Fernandes, V. A.; Matsuo, B. T.; Delgado, J. A. C.; de Souza, W. C.; Paixão, M. W. *Chem. Commun.* **2020**, 56, 503;
(b) Yousif, A. M.; Colarusso, S.; Colarusso, S.; Bianchi, E. *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, 2022, e202201274.
- [11] Wang, Z. X.; Yang, B. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, 18, 1057.
- [12] Liao, L. L.; Cao, G. M.; Ye, J. H.; Sun, G. Q.; Zhou, W. J.; Gui, Y. Y.; Yan, S. S.; Shen, G.; Yu, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 17338.
- [13] Miao, M.; Liao, L. L.; Cao, G. M.; Zhou, W. J.; Yu, D. G. *Sci. China: Chem.* **2019**, 62, 1519.
- [14] Veatch, A. M.; Liu, S. B.; Alexanian, E. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, 61, e202210772.
- [15] Annibaleto, J.; Jacob, C.; Theunissen, C. *Org. Lett.* **2022**, 24, 4170.
- [16] (a) Kim, S. H.; Rojas-Martin, J.; Dean Toste, F. *Chem. Sci.* **2016**, 7, 85.
(b) Ouyang, X. H.; Cheng, J.; Li, J. H. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 8745.
(c) Akram, M. O.; Mali, P. S.; Patil, N. T. *Org. Lett.* **2017**, 19, 3075.
- [17] Mayans, J. G.; Suppo, J. S.; Echavarren, A. M. *Org. Lett.* **2020**, 22, 3045.
- [18] Song, K. X.; Qin, X. Y.; Ma, Z. X.; Geng, F. Z.; Hao, W. J.; Tu, S. J.; Jiang, B. *Org. Chem. Front.* **2021**, 8, 5681.
- [19] Kumar, R.; Jain, V. K.; Jain, N. J. *Org. Chem.* **2022**, 87, 11939.
- [20] Dahiya, A.; Schoenebeck, F. *ACS Catal.* **2022**, 12, 8048.
- [21] Chand, S.; Sharma, A. K.; Pandey, A. K.; Singh, K. N. *Org. Lett.* **2022**, 24, 6423.
- [22] Pirovano, V.; Brambilla, E.; Fanciullacci, G.; Abbiati, G. *Org. Biomol. Chem.* **2022**, 20, 8065.
- [23] Mkrtchyan, S.; Iaroshenko, V. O. *Chem. Commun.* **2020**, 56, 2606.
- [24] Saritha, R.; Annes, S. B.; Ramesh, S. *RSC Adv.* **2021**, 11, 14079.
- [25] Moazzam, A.; Farid, S. M.; Khaleghi, N.; Alizadeh, N.; Mahdavi, M. *New J. Chem.* **2022**, 46, 10814.
- [26] Dey, D.; Kundu, A.; Roy, M.; Pal, S.; Adhikari, D. *Catal. Sci. Technol.* **2022**, 12, 1934.
- [27] Wan, Y. M.; Liu, Q. F.; Wu, H.; Zhang, Z. G.; Zhang, G. S. *Org. Chem. Front.* **2022**, 9, 1634.
- [28] Cao, Y. X.; Zhu, G.; Li, Y. Q.; Breton, N. L.; Gourlaouen, C.; Choua, S.; Boixel, J.; de Rouville, H. P. J.; Soulé, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 5902.
- [29] (a) Gao, Y.; Jiang, S. W.; Mao, N. D.; Xiang, H.; Duan, J. L.; Ye, X. Y.; Wang, L. W.; Ye, Y.; Xie, T. *Top. Curr. Chem.* **2022**, 380, 25.
(b) Wang, J.; Hoerner, M. E.; Watson, M. P.; Weix, D. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, 59, 13484.
- [30] Schönbauer, D.; Sambiago, C.; Noël, T.; Schnürch, M. *Beilstein J. Org. Chem.* **2020**, 16, 809.
- [31] Huang, Y.; Jia, J.; Huang, Q. P.; Zhao, L.; Wang, P.; Gu, J. W.; He, C. Y. *Chem. Commun.* **2020**, 56, 14247.
- [32] Tao, M. L.; Wang, A. J.; Guo, P.; Li, W. P.; Zhao, L.; Tong, J.; Wang, H. Y.; Yu, Y. B.; He, C. Y. *Adv. Synth. Catal.* **2022**, 364, 24.
- [33] Sekino, T.; Sato, S.; Yoshino, T.; Kojima, M.; Matsunaga, S. *Org. Lett.* **2022**, 24, 2120.
- [34] Ramesh, V.; Gangadhar, M.; Nanubolu, J. B.; Adiyala, P. R. *J. Org. Chem.* **2021**, 86, 12908.
- [35] Kishor, G.; Ramesh, V.; Rao, V. R.; Pabbaraja, S.; Adiyala, P. R. *RSC Adv.* **2022**, 12, 12235.
- [36] Singh, S.; Tripathi, K. N.; Singh, R. P. *Org. Biomol. Chem.* **2022**, 20, 5716.
- [37] (a) Arceo, E.; Jurberg, I. D.; Ivarez-Fernández, A.; Melchiorre, P. *Nat. Chem.* **2013**, 5, 750.
(b) Guo, Q.; Wang, M.; Liu, H.; Wang, R.; Xu, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57, 4747.
- [38] Wang, C.; Qi, R. P.; Xue, H. X.; Shen, Y. X.; Chang, M.; Chen, Y. Q.; Wang, R.; Xu, Z. Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, 59, 7461.
- [39] Laroche, B.; Tang, X. J.; Archer, G.; Sanza, R. D.; Melchiorre, P. *Org. Lett.* **2021**, 23, 285.
- [40] Lübbesmeier, M.; Mackay, E. G.; Raycroft, M. A. R.; Elfert, J.; Pratt, D. A.; Studer, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 2609.
- [41] Lai, S. Z.; Yang, Y. M.; Xu, H.; Tang, Z. Y.; Luo, Z. Z. *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 15638.
- [42] Yang, T.; Wei, Y.; Koh, M. J. *ACS Catal.* **2021**, 11, 6519.
- [43] Wang, J. X.; Ge, W.; Xing, W. L.; Fu, M. C. *J. Org. Chem.* **2021**, 86, 18224.
- [44] Huang, Q. P.; Huang, Y.; Wang, A. J.; Zhao, L.; Jia, J.; Yu, Y. B.; Tong, J.; Gu, J. W.; He, C. Y. *Org. Chem. Front.* **2021**, 8, 4438.
- [45] Lu, Y.; Fang, C. Z.; Liu, Q.; Li, B. L.; Wang, Z. X.; Chen, X. Y. *Org. Lett.* **2021**, 23, 5425.
- [46] Ferko, B.; Marčková, M.; Detková, K. R.; Doháňšová, J.; Berkeš, D.; Jakubec, P. *Org. Lett.* **2021**, 23, 8705.
- [47] Cai, Z. Q.; Gu, R.; Si, W. L.; Xiang, Y. B.; Sun, J. W.; Jiao, Y.; Zhang, X. *Green Chem.* **2022**, 24, 6830.
- [48] Yetra, S. R.; Schmitt, N.; Tambar, U. K. *Chem. Sci.* **2023**, 14, 586.
- [49] Zhang, C. S.; Bao, L.; Chen, K. Q.; Wang, Z. X.; Chen, X. Y. *Org. Lett.* **2021**, 23, 1577.
- [50] Wang, J. X.; Wang, Y. T.; Zhang, H.; Fu, M. C. *Org. Chem. Front.* **2021**, 8, 4466.
- [51] Ashley, M. A.; Rovis, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 18310.
- [52] (a) Ghosh, I.; Marzo, L.; Das, A.; Shaikh, R.; König, B. *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49, 1566.
(b) Babu, S. S.; Muthuraja, P.; Yadav, P.; Gopinath, P. *Adv. Synth. Catal.* **2021**, 363, 1782.

(Zhao, C.)