

硅基羧酸在有机合成中的应用进展

郭广青^a 练仲^{*,a,b}^(a) 四川大学华西医院 生物治疗国家重点实验室 成都 610041^(b) 四川大学华西药学院 成都 610041

摘要 羧酸在有机体基本生命过程中起着非常重要的作用, 同时在有机合成化学领域也是一种功能强大的合成砌块. 因此, 无论是天然存在还是人工合成的羧酸都已经从多个方面被广泛研究. 硅基羧酸, 作为羧酸的类似物, 因其独特的理化性质和潜在的反应性吸引了化学家们的关注. 综述了硅基羧酸在插碳偶联反应、硅自由基反应以及酯化反应中的应用. 硅基羧酸作为硅自由基前体.

关键词 硅基羧酸; 一氧化碳; 羰基化反应; 硅基自由基前体

Application Progress of Silyl Carboxylic Acid in Organic Synthesis

Guo, Guangqing^a Lian, Zhong^{*,a,b}^(a) State Key Laboratory of Biotherapy, West China Hospital, Sichuan University, Chengdu 610041^(b) West China School of Pharmacy, Sichuan University, Chengdu 610041

Abstract Carboxylic acids play important roles in basic life processes within organisms, and are powerful building blocks in the field of organic synthesis. Therefore, natural or artificial carboxylic acids have been studied from a variety of viewpoints. Silyl carboxylic acids, as analogues of carboxylic acids, are highly attractive due to their unique physical and chemical properties as well as their potential reactivity. The applications of silyl carboxylic acids in the carbonyl coupling reactions, silyl radical reactions and esterification are summarized.

Keywords silyl carboxylic acid; carbon monoxide; carbonylation reaction; silyl radical precursor

有机硅化合物是有机合成中的多功能工具, 其独特的物理化学性质在功能材料、生命科学和药物合成等领域得到了广泛的应用, 有机硅化合物在有机合成方面表现出巨大的潜力^[1]. 羧酸是一类重要的结构单元, 广泛存在于天然产物、生物活性分子和高分子材料中. 羧酸在有机合成领域也是一类种类繁多的合成砌块, 不仅能合成多种具有生物活性的先导化合物^[2-5], 而且在高分子及材料领域也有广泛的应用^[6-8]. 因此, 在有机合成化学和生物有机化学中, 无论是天然存在的还是人工合成的羧酸都已经被全方位研究.

硅基羧酸(硅基直接连接羧酸的一类化合物), 作为一类特殊的含硅功能分子, 同时作为羧酸的类似物, 自首次合成以来就受到化学家们的广泛关注^[9]. 不仅因为它是羧酸的类似物, 更重要的是它的 α 位含有准金属元素硅. 硅基羧酸可以利用氯硅烷或者硅氢物种与二氧化

碳反应获得, 具有制备简单、易纯化的特点, 而且在空气、水, 甚至强酸溶液中都非常稳定. 尽管硅基羧酸易于获得且具有优异的稳定性, 但其反应性和合成用途在很大程度上被忽视, 直到最近才报道了硅基羧酸在有机合成中的应用. 硅基羧酸可参与多种有机化学反应, 其中硅基羧酸作为一氧化碳(CO)前体参与的插碳偶联反应是研究最为广泛的领域. 利用硅基羧酸高效释放一氧化碳的特点, 使得硅基羧酸有一个很重要的用途, 即用同位素标记的二氧化碳能很容易地合成高同位素标记率的硅基羧酸, 然后释放同位素标记的一氧化碳, 用于合成含同位素标记的信号分子或者含同位素的药物, 促进同位素示踪技术在生物体内外药物研究中的应用; 硅基羧酸还可产生硅基自由基参与烯烃官能团化反应以及参与酯化反应. 本文主要从以上三种反应类型出发, 综述近年来硅基羧酸在有机合成化学中的研究进展

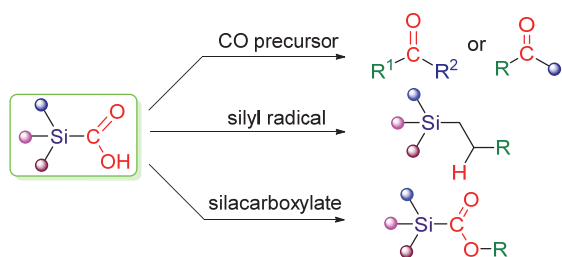
* Corresponding author. E-mail: lianzhong@scu.edu.cn

Received March 21, 2023; revised April 20, 2023; published online May 15, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21901168), the "1000-Youth Talents Plan", the Sichuan Science and Technology Program (No. 2021YJ0395), and the "1.3.5 Project for Disciplines of Excellence, West China Hospital, Sichuan University".

国家自然科学基金(No. 21901168)、“国家青年千人计划”、四川省科技计(No. 2021YJ0395)和四川大学华西医院 1.3.5 优秀学科建设资助项目.

(Scheme 1).

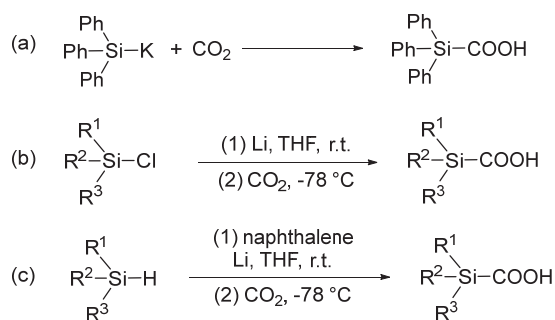


图式 1 硅基羧酸在有机合成化学中的应用

Scheme 1 Applications of silyl carboxylic acid in the organic synthesis chemistry

1 硅基羧酸的发现与合成

1951 年, Benkeser 和 Severson 课题组^[9]为了更好地研究 Ph_3SiK 的性质, 在将其与二氧化碳反应时, 得到了一种白色固体化合物(Scheme 2a). 该化合物室温稳定, 加热时产生一氧化碳和其它几种含硅化合物, 基于相关实验结果推测, 该化合物为硅基羧酸. 自此, 硅基羧酸进入化学家们的视野.



图式 2 硅基羧酸的发现与合成

Scheme 2 Discovery and synthesis of silicic acid

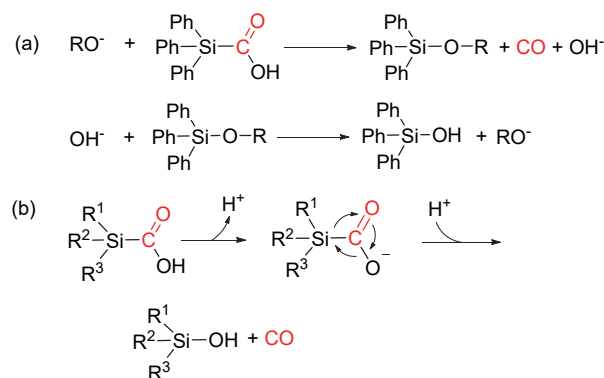
目前有两种常用的硅基羧酸的合成方法^[10-11]: (1) 氯硅烷在常温条件下与金属锂反应生成硅基锂, 然后在 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下插入二氧化碳、酸化得到硅基羧酸(Scheme 2b); (2) 同样硅氢物种可直接形成锂试剂后在 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下插入二氧化碳、酸化生成硅基羧酸(Scheme 2c).

2 硅基羧酸作为 CO 前体参与的反应

常见的一氧化碳前体有醛、草酰氯、氯仿、过渡金属 CO 络合物以及 *N*-甲酰基糖精(*N*-formylsaccharin). 这些前体在特定条件下都能释放出一氧化碳气体, 但总体而言它们释放一氧化碳的操作要求十分繁琐且条件苛刻^[12-15]. 与这些一氧化碳前体相比, 硅基羧酸不仅制备简单且易储存, 在温和条件下短时间内可释放出化学计量的 CO 气体, 是一种非常优良便捷的 CO 前体^[16-17].

1954 年, Brook 课题组^[18]首次提出了硅基羧酸释放

CO 的机理: 亲核试剂(碱) RO^- 进攻三苯基硅基羧酸的硅原子中心, 生成三苯基硅醚、 OH^- 和 CO, 而后 OH^- 再与硅醚反应生成三苯基硅醇, 同时再生亲核试剂 RO^- 完成循环(Scheme 3a). 1973 年, Brook 课题组^[19]研究了硅基羧酸在无其他添加剂时释放 CO 的机理, 具体过程为: 硅基羧酸首先电离成硅基羧酸负离子和质子, 然后氧负离子进攻硅原子, 同时酰硅键和酰氧键断裂, 释放出 CO, 氧负离子被质子淬灭, 生成硅醇(Scheme 3b). 硅基羧酸可以在简单条件下释放 CO, 而且反应操作简单, 因此硅基羧酸在有机合成化学中可以作为 CO 的前体.



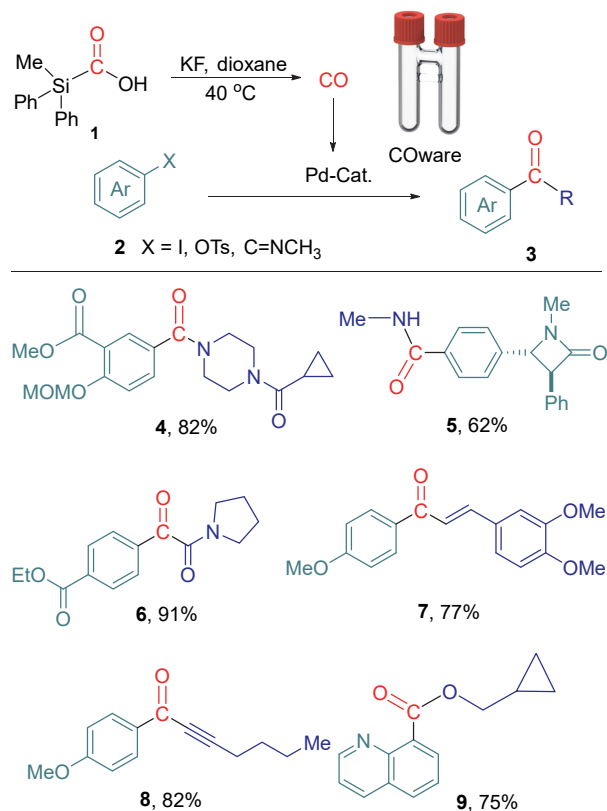
图式 3 硅基羧酸释放 CO 的机理

Scheme 3 Mechanism of CO release from silicic acid

1.1 硅基羧酸作为 CO 源参与的羰基化反应

硅基羧酸作为 CO 前体参与了多种反应. Skrydstrup 等在该领域有着较为重要的贡献. 2011 年, 该课题组^[16]利用他们之前设计的双室反应器(Two-Chamber System), 进行了硅基羧酸释放 CO 的条件优化. 研究表明, 以甲基二苯基硅基羧酸为 CO 源, KF 为活化剂, 二噁烷为溶剂, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下可达到 94% 的 CO 释放率. 同时作者利用硅基羧酸作为 CO 源进行了六个不同的钯催化羰基化偶联反应, 均以优异的产率得到相应的偶联产物(Scheme 4).

2013 年, Skrydstrup 等^[20]报道了在钯催化下, 以硅基羧酸原位生成的 CO 为羰基来源, 将芳基碘或芳基溴转化成相应的羧酸. 该反应具有良好的官能团兼容性、较高的收率以及较短的反应时间等优点. 此外, 作者利用该方法以极好的产率合成了双 ^{13}C 标记的强效抗癌剂他米巴罗汀(Tamibarotene), 证明了该方法的实用性. 作者提出了可能的反应机理: 硅基羧酸通过去质子化和 1,2-Brook 重排生成硅基醇盐, PdL_2 对芳基卤代物氧化加成形成二价钯物种 **I**, 随后 CO 插入生成酰基钯物种 **II**, 硅基醇盐与卤化物发生配体交换形成中间体 **III**, 然后还原消除生成硅醇酯, 随后与硅基醇盐发生亲核取代, 质子化生成芳基羧酸(Scheme 5).



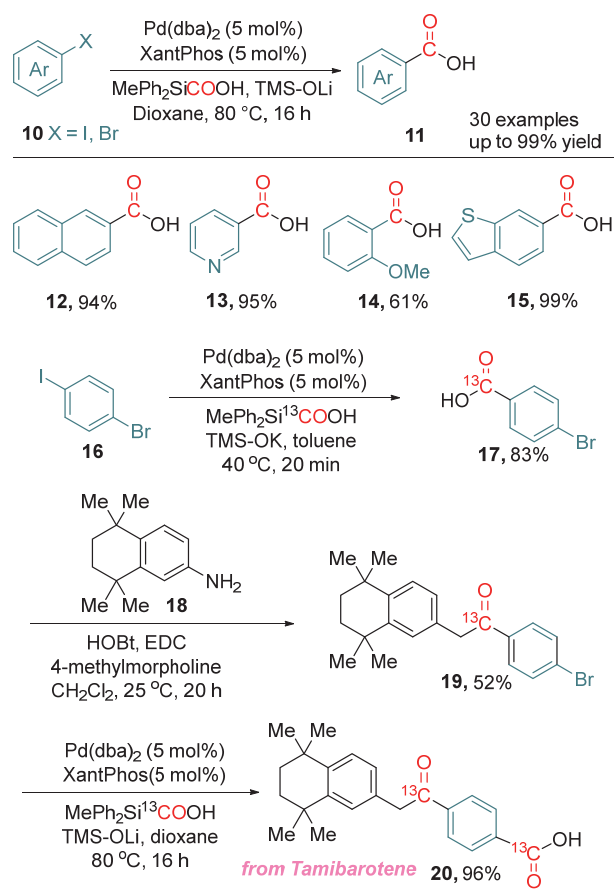
图式 4 硅基羧酸作为 CO 前体的插羰反应

Scheme 4 Carbonylation reactions using silicic acid as a CO precursor

2014 年, Skrydstrup 等^[21]报道了使用双室系统, 以硅基羧酸为 CO 源, 实现了钯催化芳基溴代物和胺通过 CO 插入生成酰胺的反应. 该反应具有良好的官能团兼容性和广泛的底物范围(Scheme 6a). 同年, Skrydstrup 等^[22]在硅基羧酸作为 CO 来源的前提下, 实现了钯催化芳基溴、CO 和 *N*-烷基酰胺的三组分偶联反应(Scheme 6b).

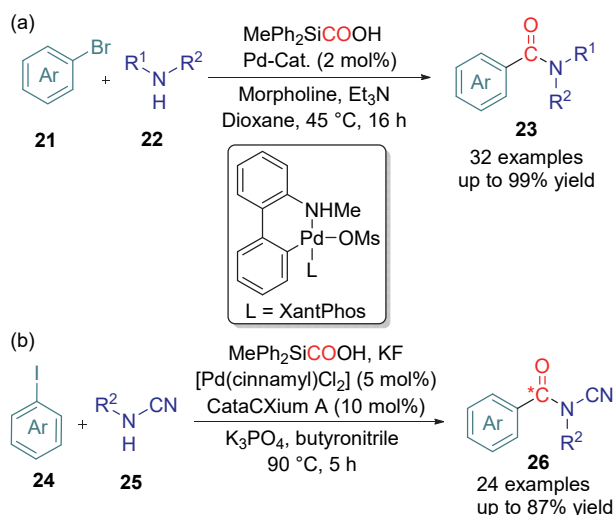
2015 年, Skrydstrup 等^[23]同样使用双室系统, 以硅基羧酸产生的 CO 为羰基源, 实现了钯催化的芳基碘代物或乙烯基碘代物与 1,3-二羰基衍生物的羰基化偶联反应. 该反应具有很好的区域选择性, 在 γ -位置形成相应的偶联产物. 此外, 反应条件温和和底物普适性广也是该反应的优点. 作者将该方法成功应用于 HMG-CoA 还原酶抑制剂叔丁基酯和匹伐他汀(Pitavastatin)的合成中, ^{13}C 同位素标记证明了该方法的实用性(Scheme 7).

2016 年, Skrydstrup 课题组^[24]通过硅基羧酸释放 CO, 以邻碘苯胺为原料制备了一系列靛红类衍生物(Scheme 8). 该反应具有良好的官能团耐受性和广泛的底物范围. 值得一提的是, 因为使用的 CO 来源为硅基羧酸, 作者将 ^{13}C 标记的 CO 应用于抗病毒药物美替沙酮(Metisazone)的合成中, 使合成含 ^{13}C 标记的美替沙酮成为可能.



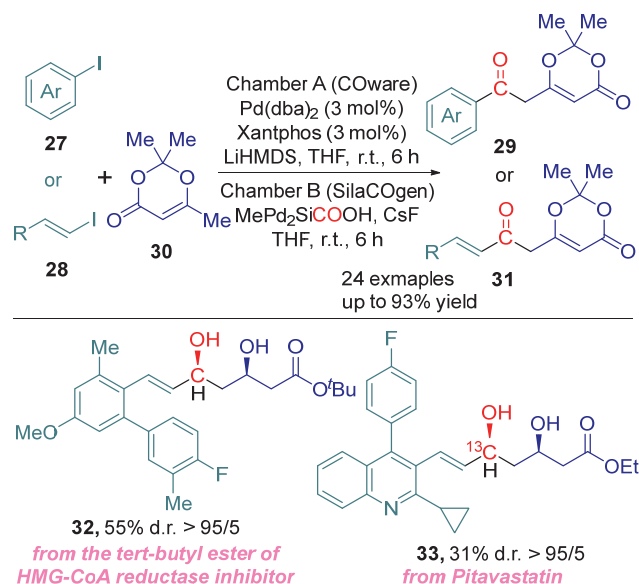
图式 5 利用芳基卤代物和硅基羧酸合成芳香羧酸
Scheme 5 Synthesis of aromatic carboxylic acids from aryl halides and silicic acids

2017 年, Skrydstrup 等^[25]以硅基羧酸为 CO 源, 利用氨基酸/肽为亲核试剂, 通过钯催化的氨基羰基化反应将芳基碘转化为相应的酰胺. 该反应具有反应条件温和、底物适用范围广、官能团耐受性好等特点. 此外, 作者还成功地将其应用于多肽的固相环化反应中, 使该方法有望在多肽相关的新药合成中得到应用(Scheme 9).



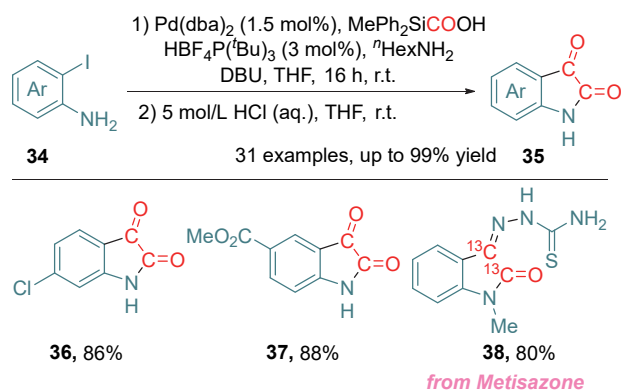
图式 6 利用芳基卤代物和硅基羧酸合成酰胺

Scheme 6 Synthesis of amides from aryl halides and silicic acid



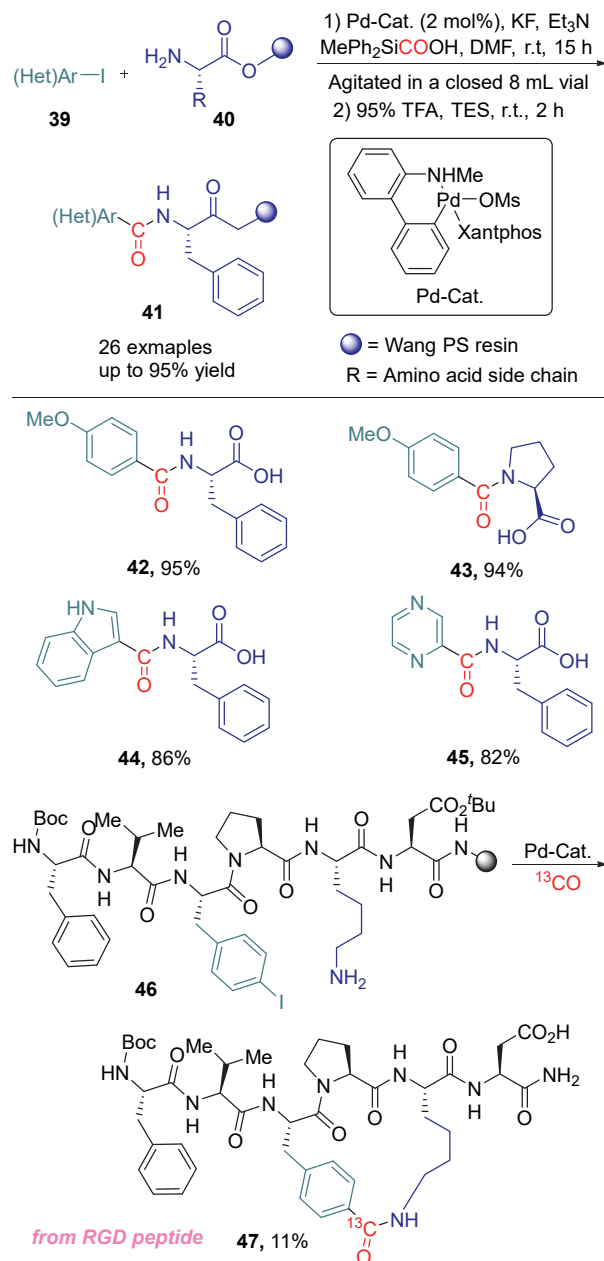
图式 7 芳基卤代物或烯基卤代烃的羰化反应

Scheme 7 Carbonylation coupling of aryl halides/vinyl halides



图式 8 利用 2-碘苯胺和硅基羧酸合成靛红

Scheme 8 Synthesis of indigoidin from 2-iodoaniline with silicic acid

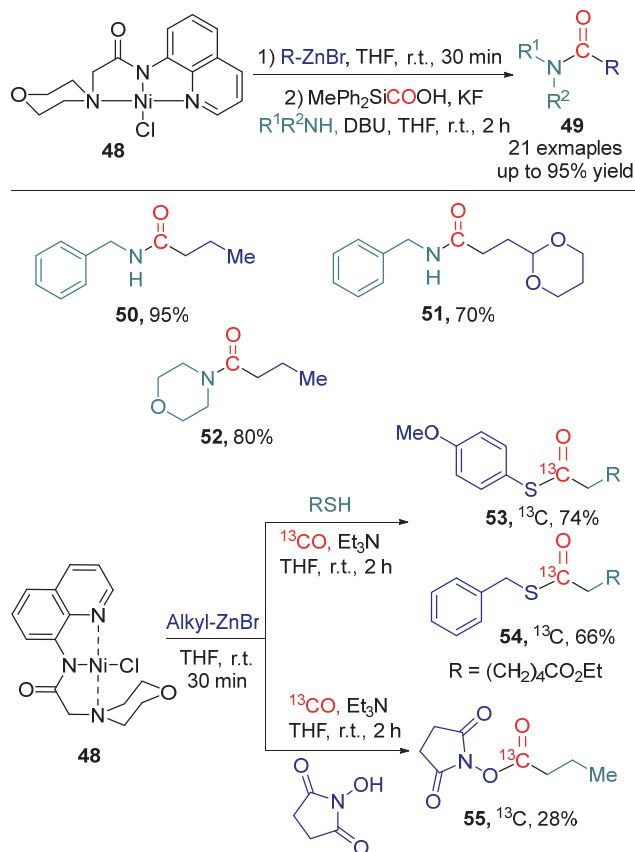


图式 9 利用芳基碘代物、氨基酸/肽亲核试剂和硅基羧酸合成酰胺

Scheme 9 Synthesis of amides from the reaction between silicic acid, aryl iodide and amino acid/peptide nucleophile

2018 年, Skrydstrup 等^[26]报道了一种合成酰胺的新型方法, 以硅基羧酸为 CO 释放源, 在二价镍介导下利用烷基锌试剂与脂肪酸合成酰胺. 该方法具有产率高、底物适用性广和条件温和等特点. 作者将该方法应用于 ¹³C 同位素标记的硫酯的合成, 以优异的收率得到了目标产物(Scheme 10).

2020 年, Skrydstrup 等^[27]报道了一种烯烃的氢甲酰化反应. 作者设计了一种双硼试剂(I), 该硼试剂在水的作用下能快速被水解成硼试剂(II 和 III), 然后两者再



图式 10 利用烷基锌试剂、脂肪胺和硅基羧酸合成酰胺
Scheme 10 Synthesis of amides from the reaction between alkyl zinc reagents, fatty amines and silicic acid

发生反应放出氢气。而当体系中存在硅基羧酸时，硼试剂(II)则与硅基羧酸发生反应释放出 CO，从而达到同时释放氢气和一氧化碳的目的。这样，在同一个体系中既

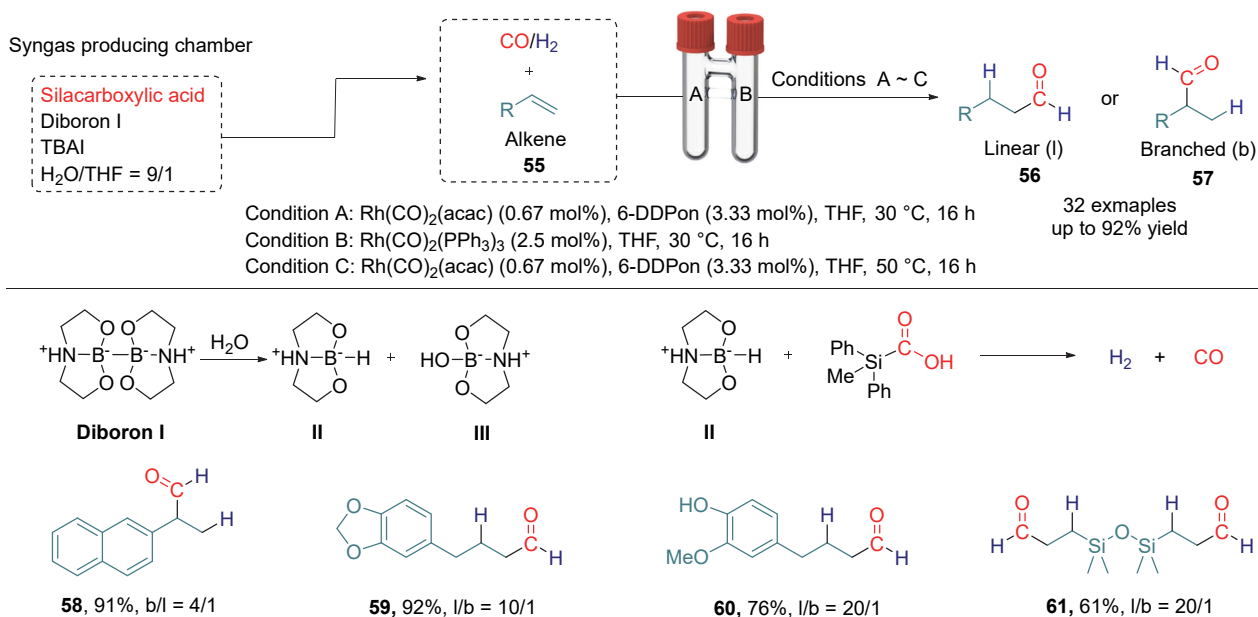
能实现 CO 的插入，又能实现烯烃的加成，从而完成烯烃的氢甲酰化反应。相比于传统的氢甲酰化反应，该反应不需要使用高压条件，降低了实验操作风险，同时能高选择性地合成支链或者直链醛类化合物(Scheme 11)。

1.2 硅基羧酸作为 CO 源进行同位素标记

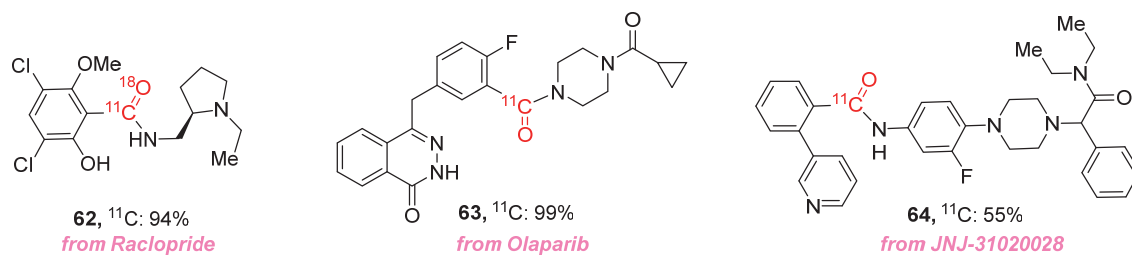
正电子发射断层扫描(PET)是生物医学成像的主要技术之一，目前已成为疾病诊断、药物开发研究和分子成像的常规工具，其基本原理是通过追踪被 ^{11}C 、 ^{18}F 标记的生命基础代谢物质来探寻可能的病变部位。近年来，越来越多的研究集中在使用 ^{11}CO 进行同位素标记，这得益于：(1)从 $^{11}\text{CO}_2$ 容易生成 ^{11}CO ；(2)各种羰基化反应的蓬勃发展；(3)标记位置的高选择性；(4)标记示踪剂的高比活性^[28-33]。2015 年，Skrydstrup 课题组^[34]使用 ^{11}C 同位素标记硅基羧酸，再将其用于三种放射性药物分子的合成，结果表明三种药物分子均以优异的同位素纯度 ^{11}C 被标记。 ^{11}CO 标记的药物分子用于 PET 示踪剂，将对影像诊断和药物开发的发展起到显著的推动作用(Scheme 12)。

2015 年，Fouquet 课题组^[35]通过温和的羰基化反应将生物分子进行连接，并以硅基羧酸为 CO 源对所合成的底物进行标记。作者实现了糖类、生物素、核苷和环状蛋白等多种生物分子的偶联，并用化学计量的 ^{13}C 进行了良好的标记(Scheme 13)。2017 年，该课题组^[36]利用同样的策略合成了 ^{13}CO 标记的莫克雌醇衍生物，该化合物在雌鼠体内具有极好的稳定性。

2019 年，Hermange 课题组^[37]以三苯基膦为配体，使用 2-碘苯甲醇(73)来制备一种 Pd(II)络合物(74)，利用

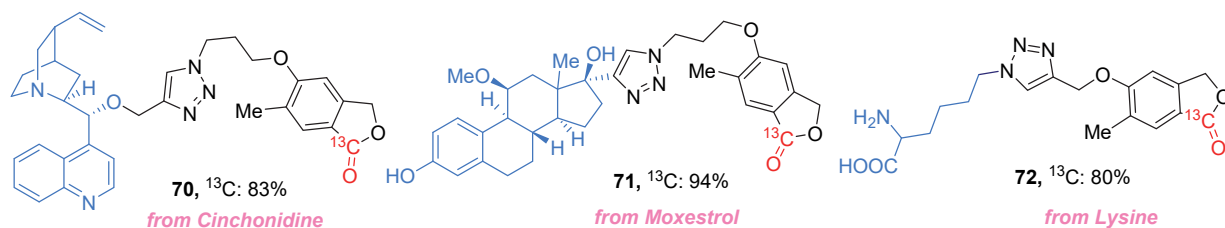
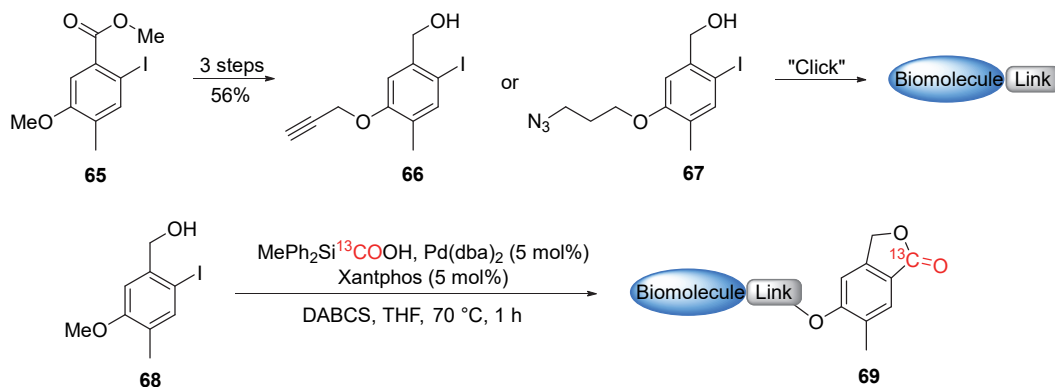


图式 11 硅基羧酸参与的烯烃氢甲酰化反应
Scheme 11 Alkene hydroacylation reaction involving silicic acid



图式 12 硅基羧酸释放 CO 合成放射性药物分子

Scheme 12 Synthesis of radioactive drug molecules with CO released from silicic acid



图式 13 硅基羧酸释放 CO 用于示踪剂的合成

Scheme 13 Tracer synthesis with CO released from silicic acid

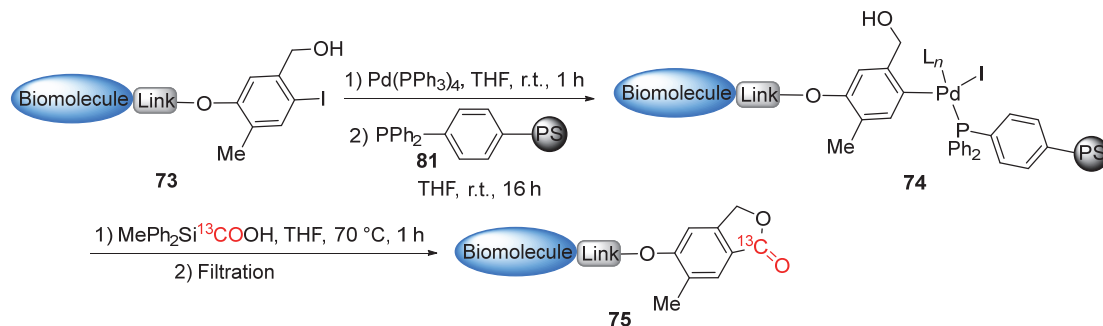
^{13}C 标记的硅基羧酸作为 ^{13}CO 源, 将该络合物与 ^{13}CO 用于制备各种内酯化合物(75) (Scheme 14). 这些化合物在惰性气体环境下能储存至少两个月而不损失同位素纯度. 同年, 该课题组^[38]采用相同的策略又合成了氟硼茚类化合物, 将该类化合物应用于 PET 和光成像技术中.

2021 年, Hermange 等^[39]使用 α,α -二甲基苄胺(76)通

过 C—H 活化合成了各种芳基钯配合物, 利用 ^{13}C 标记的硅基羧酸作为 ^{13}CO 源, 以 43%~46% 的收率得到具有 ^{13}C 标记的内酰胺化合物. 这些结果有力地表明了 α,α -二甲基苄胺可用于合成新型 ^{13}C 示踪剂(Scheme 15).

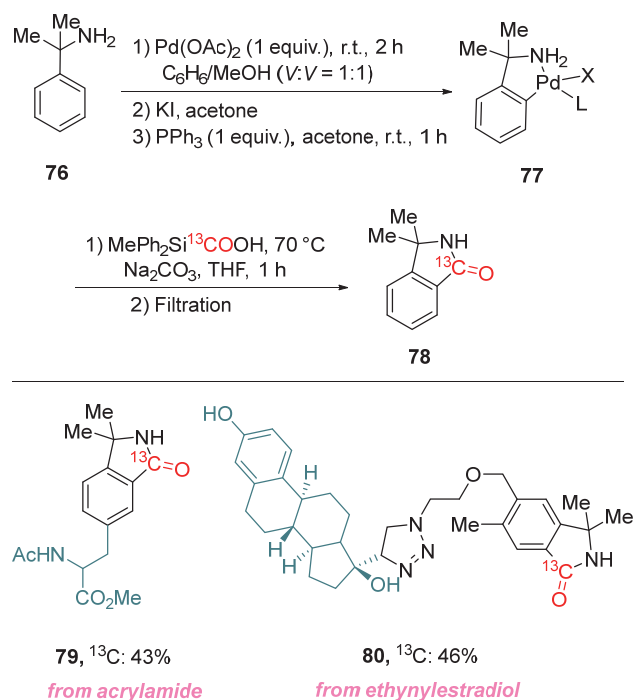
1.3 硅基羧酸同时作为 CO 源和亲核试剂的反应

硅基羧酸作为 CO 源已用于各种羰基化反应中, 然而硅基羧酸的作用仅是提供 CO, 因此开发硅基羧酸在



图式 14 硅基羧酸释放 CO 与 Pd(II)络合物合成示踪剂

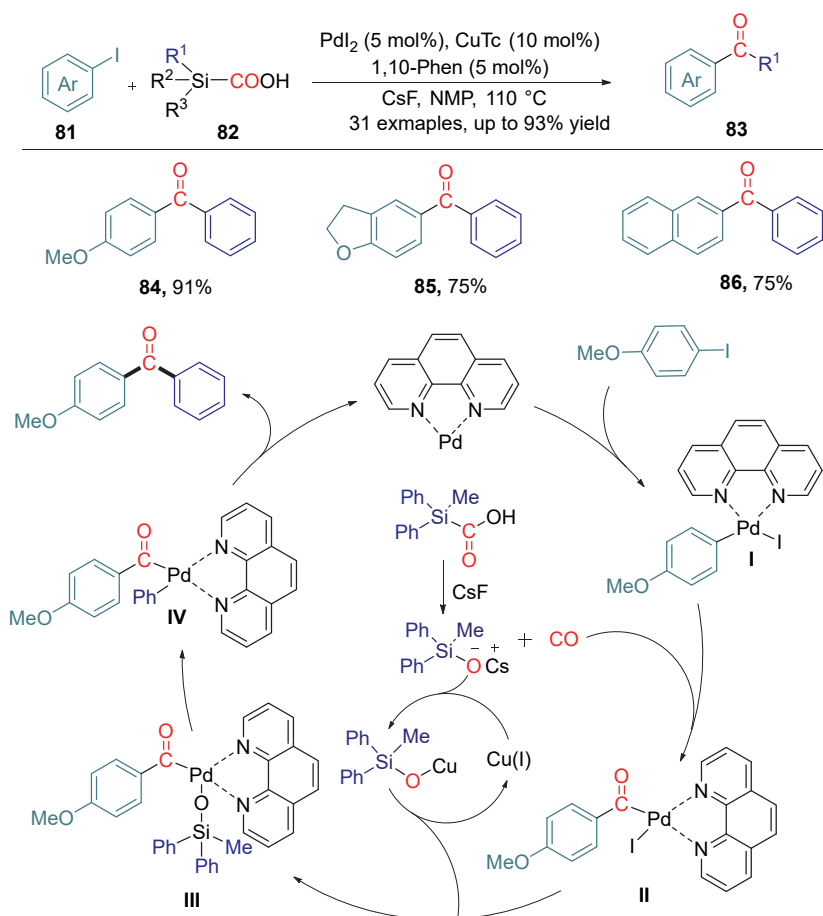
Scheme 14 Synthesis of tracer with CO released from silicic acid and Pd(II) complex



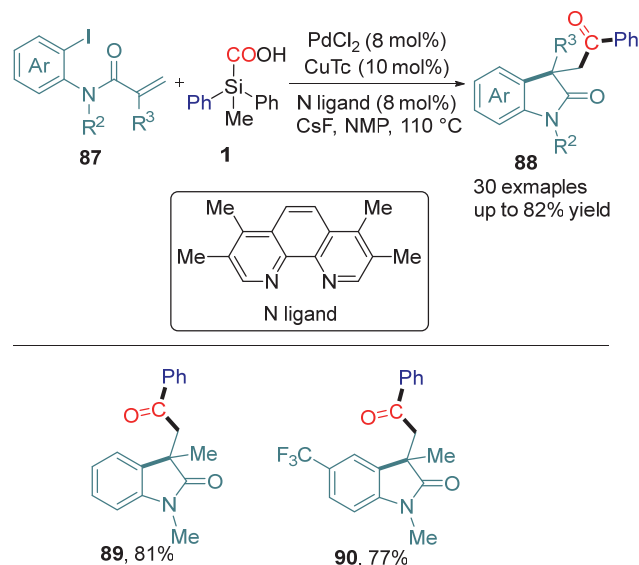
图式 15 α,α -二甲基苄胺用于示踪剂的合成
 Scheme 15 Tracer synthesis by using α,α -dimethylbenzylamine

有机合成中的其他效用是非常必要的。2020 年, 我们课题组^[40]报道了以 PdI_2 为催化剂, CsF 为促进剂, 硅基羧酸作为双官能团试剂同时提供 CO 和亲核试剂, 实现了二芳基酮的合成。该反应具有良好的官能团兼容性, 对富电子、中性和贫电子芳基碘代物均能成功转化。该反应可能的机理为: 首先, 硅基羧酸在氟化铯的作用下释放出 CO , 同时生成的硅醇负离子化合物与 Cu 发生阴离子交换进入循环。另一边, 零价钯与 4-甲氧基碘苯(81)进行氧化加成形成二价钯中间体 I。该中间体 I 与 CO 发生迁移插入形成中间体 II, 再与 Cu 发生转金属反应生成中间体 III, 然后通过 $\beta\text{-Ph}$ 消除形成中间体 IV, 最后还原消除得到 4-甲氧基二苯甲酮, 零价钯再生进入下一个循环。这种方法也证明了在无需使用额外的 CO 源的情况下, 使用单个的试剂就能同时作为 CO 源和亲核试剂(Scheme 16)。

2022 年, 我们课题组^[41]报道了在钯和铜双金属催化下的 Hiyama-Denmark 交叉偶联反应, 该反应中硅基羧酸同时作为 CO 源和亲核试剂, 将化合物 87 最终转化为吡啶酮(88) (Scheme 17)。该反应具有良好的官能团



图式 16 硅基羧酸用于二芳基酮的合成
 Scheme 16 Synthesis of diaryl ketones with silicic acid



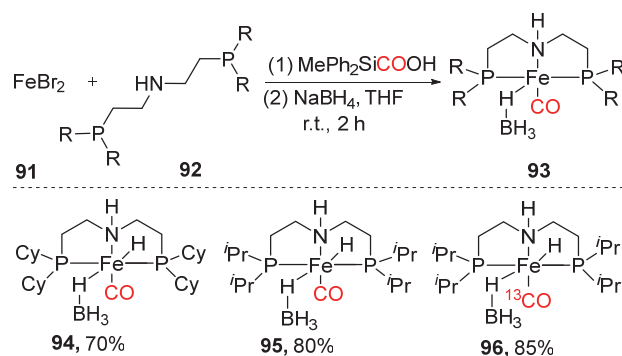
图式 17 硅基羧酸用于合成吲哚酮

Scheme 17 Synthesis of indolone with silicic acid

耐受性, 可兼容氰基、三氟甲基、酯基等基团。

1.4 硅基羧酸作为 CO 源合成金属催化剂

过渡金属羰基配合物是一类具有多种催化性能的催化剂, 这些催化剂能有效地催化酯、腈和酰胺的氢化反应^[42-44], 以及醇、杂环和氨基硼烷的脱氢反应^[45-47]. 2021 年, Skrydstrup 课题组^[48]将 FeBr₂ 和配体溶解在四氢呋喃中, 以硅基羧酸为 CO 源, 用 NaBH₄ 处理中间体铁化合物, 以良好的产率分离出环己基和异丙基衍生物类型的含 CO/Fe 的催化剂 (Scheme 18).



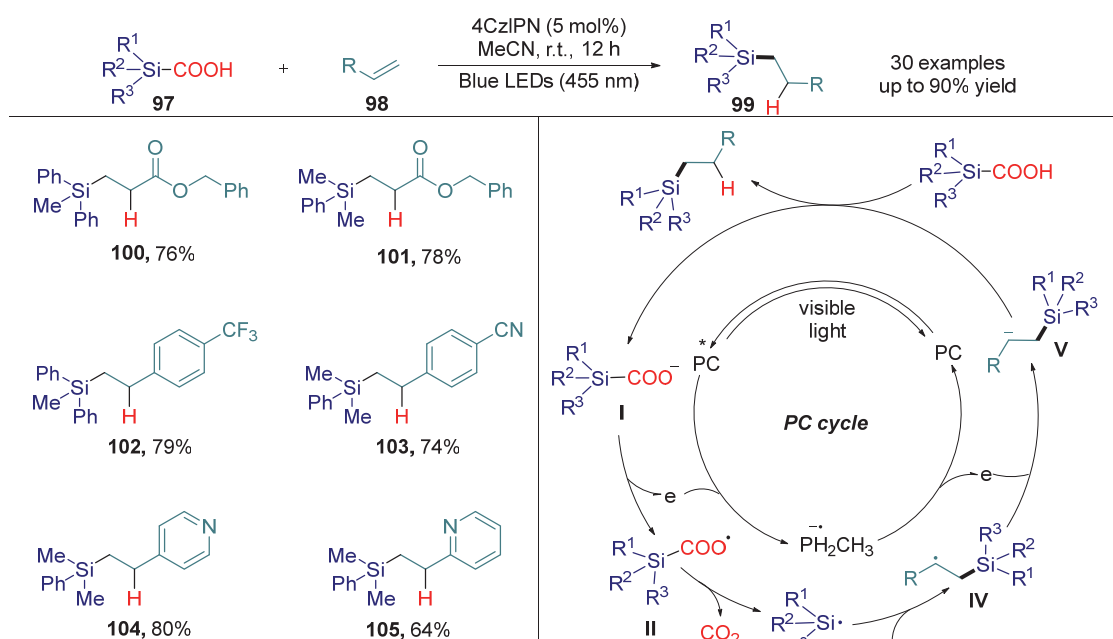
图式 18 硅基羧酸用于合成 Fe 配合物

Scheme 18 Synthesis of iron complexes with silicic acid

2 硅基羧酸作为硅自由基前体参与烯烃的氢-硅化反应

有机硅化合物是有机合成中的常用工具, 以其独特的物理化学性质在功能材料、生命科学和药物发现等领域得到广泛应用^[49-50]. 硅基自由基是各种有机硅化合物和聚合物合成和转化的关键中间体, 硅基自由基的生成主要来自于硅氢化物(R₃SiH)的氢原子转移(HAT)反应, 但传统的 HAT 反应往往需要使用过量的氢受体前体, 如过氧化物, 且反应通常需要在高温条件下进行, 繁琐的操作和苛刻的条件还会导致反应效率低和选择性差的问题^[51].

2020 年, Uchiyama 课题组^[52]报道了通过光诱导硅基羧酸脱羧生成硅基自由基, 并将其应用于烯烃的氢-硅化反应 (Scheme 19). 该反应具有很好的官能团耐受



图式 19 硅基羧酸用于烯烃的氢-硅化反应

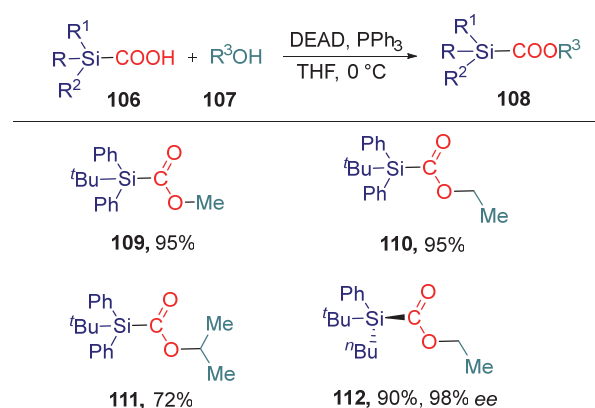
Scheme 19 Silicic acid used for the bifunctionalization of olefin

性,在温和的条件下即可完成脱羧过程.作者提出了可能的机理:首先硅基羧酸被解离成硅基羧酸负离子(I)和氢离子,基态的光敏剂PC被光激发变为激发态PC*.然后硅基羧酸负离子被激发态的光敏剂氧化成硅基羧酸自由基(II),光敏剂自身被还原成自由基负离子,硅基羧酸自由基失去一分子二氧化碳变成硅基自由基(III).随后硅基自由基对烯烃进行自由基加成生产 β -位碳自由基(IV).该碳自由基从还原态的光敏剂得到一个电子,变成碳负离子(V),进而质子化生成目标产物(113),同时光敏剂则被氧化成基态形式,完成催化循环.

3 硅基羧酸参与的酯化反应

硅基羧酸作为CO源参与的羰基化反应已经被多次报道,而保留硅基或直接酯化硅基羧酸以获得硅基羧酸酯的方法却很少被研究.2010年,Tomooka等^[53]描述了一种以硅基锂化合物的立体定向酸化作为关键步骤的方法,首次不对称合成手性硅基羧酸.值得一提的是,作者还使用手性的硅基羧酸完成了手性硅基羧酸酯的合成,手性得到了很好的保持(Scheme 20).

2018年,付云龙课题组^[54]建立了一种方便高效的含硅基的酯化反应,利用钯催化硅基羧酸与多种芳基碘代物发生酯化反应.对于缺电子、富电子和含有空间位阻的芳基碘代物均具有良好的耐受性,并且该方法可有效地进行双酯化和三酯化反应.作者提出的机理为:芳基碘代物与零价钯发生氧化加成生成二价钯中间体,然后与硅基羧酸进行阴离子交换,最后通过还原消除得到硅基羧酸酯,同时零价钯再生进入下一循环(Scheme



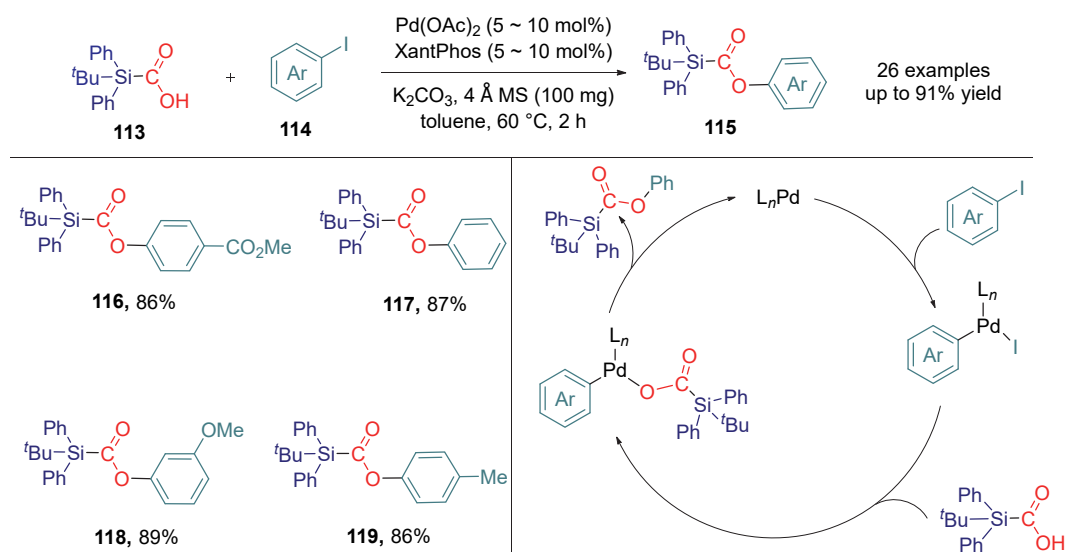
图式 20 硅基羧酸与醇的酯化反应

Scheme 20 Esterification of silicic acid with alcohol

21).

4 总结与展望

本文系统阐述了硅基羧酸在有机合成化学中的应用,包括:(1)硅基羧酸作为一氧化碳前体应用于插羰偶联反应,(2)硅基羧酸作为羧酸参与特定的酯化反应,(3)硅基羧酸作为硅自由基前体应用于烯烃的官能团化反应.其中硅基羧酸作为一氧化碳前体的插羰偶联反应最受化学家青睐,也是硅基羧酸应用最广泛的领域.但是,到目前为止,硅基羧酸的应用也存在着很大的不足:第一,硅基羧酸作为一氧化碳前体时,原子经济性较低;第二,受限于合成方法,可以作为硅基自由基的硅基羧酸种类较少.随着化学的进步与发展,以上问题都有望得到解决,并开发出更多硅基羧酸参与的反应,使硅基羧酸的应用更为广泛全面.



图式 21 硅基羧酸与芳基碘代物的偶联反应

Scheme 21 Esterification of silicic acid with aryl iodide

References

- [1] Li, L.; Wei, Y.-L.; Xu, L.-W. *Synlett* **2020**, 31, 21.
- [2] Andrus, M. B.; Liu, J.; Meredith, E. L. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 4819.
- [3] Liu, K. M.; Zhang, R.; Duan, X.-F. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, 14, 1593.
- [4] Wang, Y.-F.; Pan, J.; Dong, J.-J.; Yu, C.-X.; Li, T.-J.; Wang, X.-S.; Shen, S.; Yao, C.-S. *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 1790.
- [5] Shimizu, M.; Hirano, K.; Satoh, T.; Miura, M. *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 3478.
- [6] Ruso, J. S.; Rajendiran, N.; Kumaran, R. S. *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 2345.
- [7] Wooley, K. L.; Fréchet, J. M.; Hawker, C. J. *Polymer* **1994**, 35, 4489.
- [8] Akagawa, K.; Kudo, K. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 8645.
- [9] Benkeser, R. A.; Severson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 1424.
- [10] Friis, S. D.; Taaning, R. H.; Lindhardt, A. T.; Skrydstrup, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 18114.
- [11] Hernández, D.; Mose, R.; Skrydstrup, T. *Org. Lett.* **2011**, 13, 732-735.
- [12] Marković, M.; Lopatka, P.; Koš, P.; Gracza, T. *Org. Lett.* **2015**, 17, 5618.
- [13] Mondal, K.; Halder, P.; Gopalan, G.; Sasikumar, P.; Radhakrishnan, K. V.; Das, P. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, 17, 5212.
- [14] Jafarpour, F.; Rashidi-Ranjbar, P.; Kashani, A. O. *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 21282.
- [15] Gehrtz, P. H.; Hirschbeck, V.; Fleischer, I. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 12574.
- [16] Friis, S. D.; Anders, T. L.; Skrydstrup, T. *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49, 594.
- [17] Cao, J.; Zheng, Z.-J.; Xu, Z.; Xu, L.-W. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 336, 43.
- [18] Gilman, H.; Brook, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 2322.
- [19] Brook, A. G. *Acc. Chem. Res.* **1974**, 7, 77.
- [20] Friis, S. D.; Anders, T. L.; Skrydstrup, T. *Org. Lett.* **2013**, 15, 1378.
- [21] Friis, S. D.; Skrydstrup, T.; Buchwald, S. L. *Org. Lett.* **2014**, 16, 4296.
- [22] Lian Z.; Friis, S. D.; Anders, T. L.; Skrydstrup, T. *Synlett* **2014**, 25, 1241.
- [23] Makarov, I. S.; Kuwahara, T.; Jusseau, X.; Ryu, I.; Anders, T. L.; Skrydstrup, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 14043.
- [24] Laursen, S. R.; Jensen, M. T.; Lindhardt, A. T.; Jacobsen, M. F.; Skrydstrup, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 2016, 1881.
- [25] Skogh, A.; Friis, S. D.; Skrydstrup, T.; Sandström, A. *Org. Lett.* **2017**, 19, 2873.
- [26] Neumann, K. T.; Donslund, A. S.; Andersen, T. L.; Nielsen, D. U.; Skrydstrup, T. *Chem.-Eur. J.* **2018**, 24, 14946.
- [27] Pedersen, S. K.; Gudmundsson, H. G.; Nielsen, D. U.; Donslund, B. S.; Hammershøj, H. C. D.; Daasbjerg, K.; Skrydstrup, T. *Nat. Catal.* **2020**, 3, 843.
- [28] Brennfürer, A.; Neumann, H.; Beller, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 4114.
- [29] Martinelli, J. R.; Clark, T. P.; Watson, D. A.; Munday, R. H.; Buchwald, S. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 8460.
- [30] Munday, R. H.; Martinelli, J. R.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2754.
- [31] Grigg, R.; Mutton, S. P. *Tetrahedron* **2010**, 66, 5515.
- [32] Friis, S. D.; Skrydstrup, T.; Buchwald, S. L. *Org. Lett.* **2014**, 16, 4296.
- [33] Xu, T.; Alper, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 16970.
- [34] Andersen, T. L.; Friis, S. D.; Audrain, H.; Nordeman, P.; Antoni, G.; Skrydstrup, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 1548.
- [35] Cornilleau, T.; Audrain, H.; Guillemet, A.; Hermange, P.; Fouquet, E. *Org. Lett.* **2015**, 17, 354.
- [36] Cornilleau, T.; Simonsen, M.; Vang, M.; Taib-Maamar, N.; Des-solin, J.; Audrain, H.; Hermange, P.; Fouquet, E. *Bioconjugate Chem.* **2017**, 28, 2887.
- [37] Tabey, A.; Audrain, H.; Fouquet, E.; Hermange, P. *Chem. Commun.* **2019**, 55, 7587.
- [38] Christine, T.; Tabey, A.; Cornilleau, T.; Fouquet, E.; Hermange, P.; *Tetrahedron* **2019**, 75, 130765.
- [39] Cormier, M.; Tabey, A.; Christine, T.; Audrain, H.; Fouquet, E.; Hermange, P. *Dalton Trans.* **2021**, 50, 10608.
- [40] Li X.; Xu J.; Kramer S.; Skrydstrup, T.; Lian Z. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, 362, 4078.
- [41] Li X.; Zhang X.-M.; Xiong B.-J.; Lian Z. *J. Org. Chem.* **2023**, 88, 5226.
- [42] Werkmeister, S.; Junge, K.; Wendt, B.; Alberico, E.; Jiao, H.; Baumann, W.; Junge, H.; Gallou, F.; Beller, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 53, 8722.
- [43] Bornschein, C.; Werkmeister, S.; Wendt, B.; Jiao, H.; Alberico, E.; Baumann, W.; Junge, H.; Junge, K.; Beller, M. *Nat. Commun.* **2014**, 5, 4111.
- [44] Rezayee, N. M.; Samblanet, D. C.; Sanford, M. S. *ACS Catal.* **2016**, 6, 6377.
- [45] Alberico, E.; Sponholz, P.; Cordes, C.; Nielsen, M.; Drexler, H.-J.; Baumann, W.; Junge, H.; Beller, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 14162.
- [46] Chakraborty, S.; Brennessel, W. W.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 8564.
- [47] Anke, F.; Han, D.; Klahn, M.; Spannenberg, A.; Beweries, T. *Dalton Trans.* **2017**, 46, 6843.
- [48] Sun, H.-W.; Ahrens, A.; Kristensen, K. S.; Gausas, L.; Donslund, S. B.; Skrydstrup, T. *Org. Process Res. Dev.* **2021**, 25, 2300.
- [49] Igawa, K.; Kokan, N.; Tomooka, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 728.
- [50] Liang, J.-Y.; Shen, S.-J.; Xu, X.-H.; Fu, Y.-L. *Org. Lett.* **2018**, 20, 6627.
- [51] Zhao, Z.-J.; He, B.-R.; Tang B.-Z. *Chem. Sci.* **2015**, 6, 5347.
- [52] Remond, C.; Martin, J.; Martinez, F. Cavelier, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 11654.
- [53] Chatgililoglu, C. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1229.
- [54] Xu, N.-X.; Li, B.-X.; Wang, C.; Uchiyama, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, 59, 10639.

(Li, L.)