

酰基镍作为关键中间体参与的酰基还原制备酮的研究进展

齐云鹏^{†,a} 林登凯^{†,b} 陈良安^{*,b}^(a) 伊犁师范大学化学与环境科学学院 新疆普通高等学校天然产物化学与应用重点实验室

污染物化学与环境治理重点实验室 新疆伊宁 835000)

^(b) 南京师范大学化学与材料科学学院 南京 210023)

摘要 酰基镍是金属有机合成中的一类重要中间体, 近些年来, 以酰基镍为中间体的还原酰基化反应合成酮的策略引起了广泛地关注. 相较于金属亲核试剂参与的传统交叉偶联反应, 还原酰基化反应具有条件温和、步骤经济性高、官能团兼容性良好、环境友好等优点. 对近些年来镍催化羧酸或羧酸衍生物和各种亲电试剂的还原酰基化合成酮的最新研究进行了概述.

关键词 酰基镍; 还原酰化; 镍催化; 酮; 亲电试剂

Research Progress on Reductive Acylation with Acyl-Ni as a Key Intermediate to Synthesize Ketones

Qi, Yunpeng^{†,a} Lin, Dengkai^{†,b} Chen, Liang-An^{*,b}^(a) University and College Key Lab of Natural Product Chemistry and Application in Xinjiang, Key Laboratory of Pollutant Chemistry and Environmental Treatment, School of Chemistry and Environmental Science,

Yili Normal University, Yining, Xinjiang 835000)

^(b) School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023)

Abstract Acyl-Ni has emerged as an important synthetic intermediate in organic synthesis. In recent years, a strategy for the synthesis of ketones with acyl-Ni species as a key intermediate for synthesizing ketones has attracted broad attention. Compared with the traditional cross-coupling involving organometallic reagents, reductive acylation using the *in situ* generated acyl-Ni species with various carbon electrophiles exhibits many notable advantages, such as mild conditions, high step economy, widely functional group tolerance, and environmentally friendly. This review focuses on the recent advances in Ni-catalyzed reductive acylation of various carbon electrophiles with a broad range of carboxylic acids or carboxylic acid derivatives.

Keywords acyl nickel; reductive acylation; nickel catalysis; ketones; electrophiles

酮是一类重要的有机化合物, 不仅广泛存在于天然产物和药物分子^[1-2]中, 还是重要的有机合成中间体. 许多经典反应都涉及酮的转化, 如 Wittig 反应、Aldol 缩合反应、Baeyer-Villiger 反应、Clemmensen 反应等. 除此之外, 关于酮作为光敏剂参与的光催化反应也不断地被研究报道^[3]. 因此, 酮类化合物在工业领域以及医药行业有着广阔的应用前景, 如何便捷、高效地合成酮类化合物以及不断发展新的合成方法一直是合成化学领域的研究热点.

传统意义上关于酮类化合物的制备主要集中于羧酸衍生物对碳亲核试剂的酰基化反应, 但是该方法不具有良好的官能团兼容性, 而且难以合成具有较大空间位阻的二烷基酮. 随着过渡金属催化偶联技术的快速发展, 金属介导的交叉偶联反应作为一种实用的有机合成策略, 近些年来被广泛应用于医药合成和农药开发等领域. 然而, 多数偶联反应通常涉及有机锌、铜、铝、镁、锡等金属试剂的使用. 由于此类金属亲核试剂通常具有对水氧敏感以及官能团兼容性差等问题, 因此很大程度

* Corresponding author. E-mail: lachen@njnu.edu.cn

Received April 19, 2023; revised June 1, 2023; published online June 13, 2023.

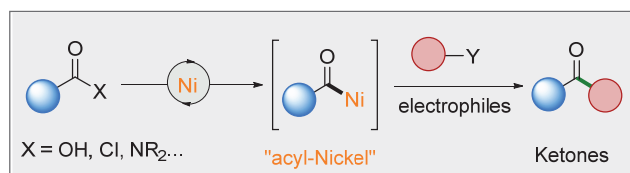
Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 22071111) and the Yili Normal University Scientific Research Project (No. 2023YSYB009).

国家自然科学基金(No. 22071111)和伊犁师范大学科研(No. 2023YSYB009)资助项目.

[†] 共同第一作者(These authors contributed equally to this work).

上限制了其在实际合成中的应用. 相较于金属亲核试剂参与的传统交叉偶联, 近些年来发展的还原酰基化策略避免了对水和氧敏感的预制亲核试剂的使用, 能够直接实现两种不同亲电试剂的直接、快速、高效还原偶联, 已经发展成了一种构建碳-碳键的重要策略. 其中, 过渡金属镍具有储量丰富、价格低廉、价态丰富($\text{Ni}^0/\text{Ni}^{\text{I}}/\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{IV}}$)以及 β -氢消除能垒高等优点在还原亲电偶联中展现出了巨大的应用潜力.

本文重点论述涉及酰基镍作为关键中间体参与的还原酰基化合成酮的研究(Scheme 1), 所涉及的酰基镍中间体通常由酰基亲电试剂和过渡金属镍催化现场产生. 本文侧重从酰基亲电试剂类型的角度进行综述, 重点讨论羧酸及羧酸衍生物(酰氯、酰氟、酸酐、活化的酰胺或酯等), 归纳并总结了酰基镍中间体与一系列亲电试剂的还原酰基化策略合成酮的研究, 并对该领域未来的发展方向、所面临的挑战以及重点关注的科学问题进行讨论与展望.



图式 1 酰基镍中间体参与的还原酰基化反应合成酮

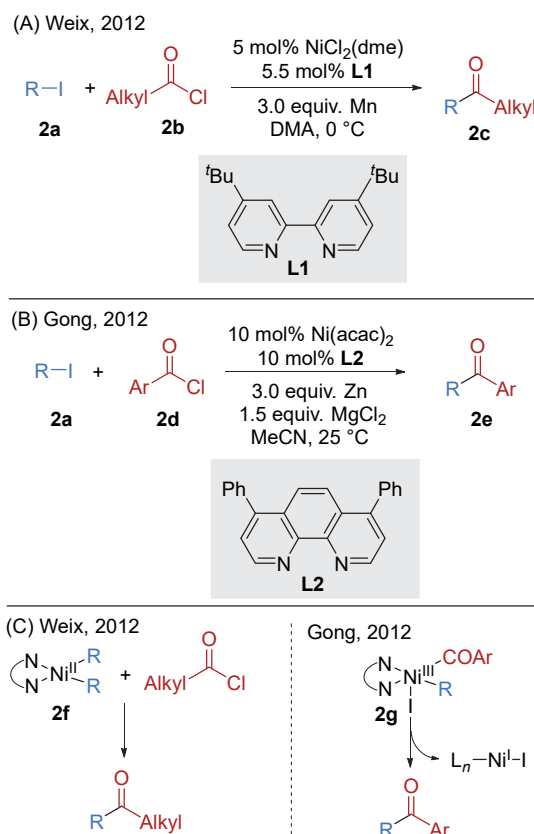
Scheme 1 Synthesis of ketones by reductive acylation reactions via acyl nickel intermediates

1 酰氯作酰基亲电试剂

2012 年, Weix 课题组^[4]使用酰氯作为亲电试剂, 实现了镍催化烷基酰氯与烷基碘代物的偶联, 以良好的产率合成了一系列非对称的二烷基脂肪酮类化合物(Scheme 2A). 该反应具有较好的底物普适性, 一级、二级、三级烷基取代的酰氯都可以参与反应, 同时胺基、硅醚、硼酸频哪醇酯(Bpin)等官能团也能够被很好地兼容. 此外, 对于烷基亲电试剂的种类而言, 除了可以兼容碘代烷烃, 苄基氯也适用于该反应. 该课题组对该类反应的机理进行了研究, 提出了镍与卤代烷烃经历氧化加成生成二烷基镍中间体的机理过程(Scheme 2C 左).

同年, 龚和贵课题组^[5]开发了镍催化烷基碘代物与芳香酰氯的交叉偶联合成芳基烷基酮的策略(Scheme 2B). 与 Weix 等不同的是, 该策略能够实现芳基酰氯与碘代烷烃、烯丙基氯以及苄基溴的偶联. 不仅如此, 他们还通过羧酸与二氯亚砷现场制备酰氯的方式实现了“一锅法”制备非对称的酮类化合物的策略. 次年, 该课题组^[6]在此基础上实现了克级规模化的反应, 并对该策略的反应机理进行了详细地研究: (1)化学计量的

$\text{Ni}(\text{COD})_2$ 条件下, 烷基碘基本没有消耗, 说明了 Ni^0 难以和烷基碘发生氧化加成. (2)烷基碘代物和锌粉在没有 Ni 催化剂下未能产生锌试剂, 证明烷基锌不是该反应的中间体, 锌粉在反应中仅作为还原剂. 他们认为该过程首先形成 Ni^{III} 中间体 **2g**, 再通过还原消除得到目标产物(Scheme 2C 右).

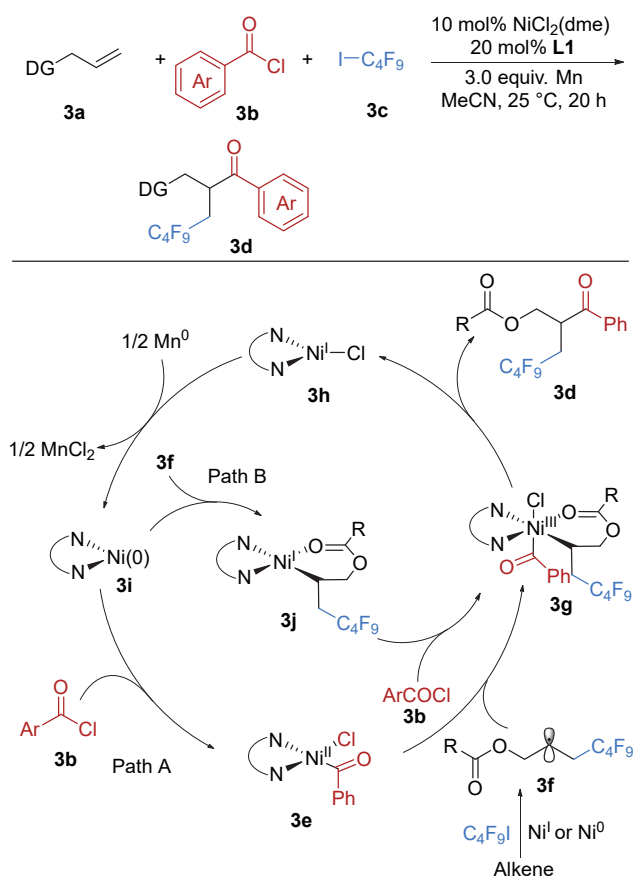


图式 2 酰氯和烷基碘代物的还原酰基化反应

Scheme 2 Reductive acylation of acyl chlorides and alkyl iodides

此外, 通过生成酰基镍的策略, 酰氯作为亲电试剂也能够参与烯烃的还原双官能化反应. 2018 年, 储玲玲课题组^[7]开发了第一例镍催化非活化烯烃三组分碳酰化还原偶联反应(Scheme 3), 以非活化烯烃、碘代氟烷和酰氯作为底物, 成功合成了一系列 β -氟烷基酮类化合物. 该策略可以快速且高效地在一步反应中构建两个新的 C—C 键, 并且能够选择性地对导向的烯烃或者活化的富电子的烯醇醚底物进行碳酰基化反应, 而非导向的烯烃以及缺电子烯烃则可以在反应中得到保留. 经过实验, 该课题组认为反应的关键步骤在于缺电子的全氟烷基自由基容易加成到富电子烷基取代的未活化烯烃上, 生成烷基自由基中间体, 然后被酰基二价镍 RCONi^{II} 络合物 **3e** 捕获. 作者依据机理实验认为该反应机理为: 首先 Ni^0 物种与酰氯 **3b** 进行氧化加成生成 Ni^{II} 中间体 **3e**.

与此同时, 全氟烷基碘化物在 Ni^0 或 Ni^{I} 作用下还原生成氟烷基自由基, 该自由基与烯烃加成生成烷基自由基中间体 **3f**. 接着 Ni^{II} 中间体 **3e** 捕获中间体 **3f** 得到 Ni^{III} 中间体 **3g**, 然后 **3g** 经过还原消除得到碳酰化产物和 Ni^{I} 物种 **3h**, 在还原剂 Mn 作用下, Ni^{I} 物种 **3h** 经单电子还原得到 Ni^0 中间体 **3i**, 至此完成了一个催化循环(Path A). 另外 **3i** 也可能直接捕获烷基自由基中间体 **3f** 生成 Ni^{I} 中间体 **3j**, 随后 **3j** 与酰氯 **3b** 发生氧化反应得到 Ni^{III} 中间体 **3g**, 然后 **3g** 经还原消除得到产物和 Ni^{I} 中间体 **3h**, 最后 **3h** 被 Mn 还原得到 Ni^0 物种 **3i** (Path B).

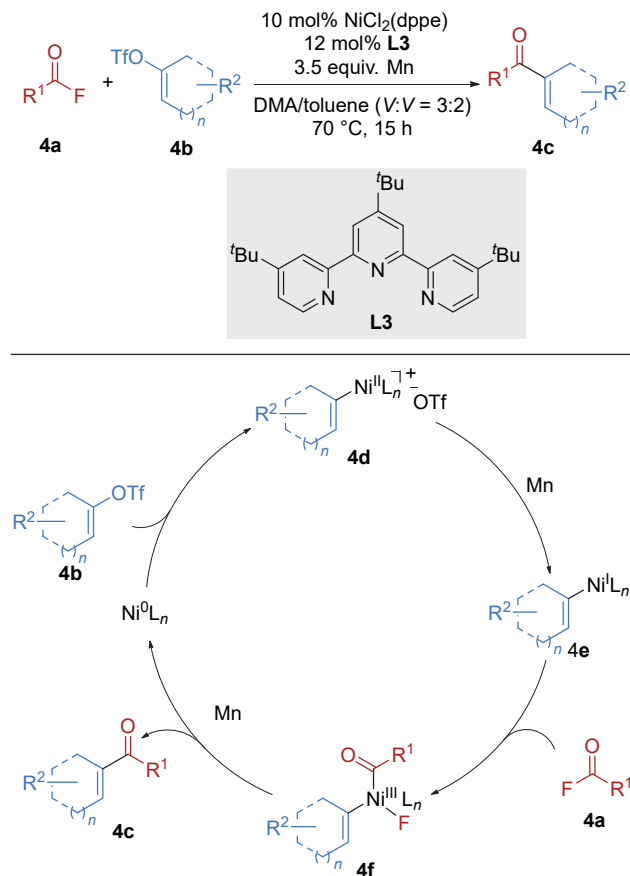


图式 3 非活化烯烃、全氟烷基碘和酰氯的三组分还原酰基化反应

Scheme 3 Three-component reductive acylation of unactivated olefins, perfluoroalkyl iodides and acyl chlorides

相较于获取途径有限的酰氯, 酰氟来源广泛、性能稳定, 并且能够通过有机萃取和硅胶色谱柱纯化^[8-9]. 因此, 酰氟通常被视为一类理想的酰基亲电试剂. 2019 年, 舒兴中课题组^[10]实现了酰氟与烯基亲电试剂的还原酰基化反应(Scheme 4), 能够以优异的产率得到烯基酮类化合物. 该策略不仅为酮类化合物的合成提供了一种便捷、高效的新方法, 还为药物和生物活性分子后期修饰提供了新思路. 机理研究表明, Ni^0 首先与烯基三氟甲磺

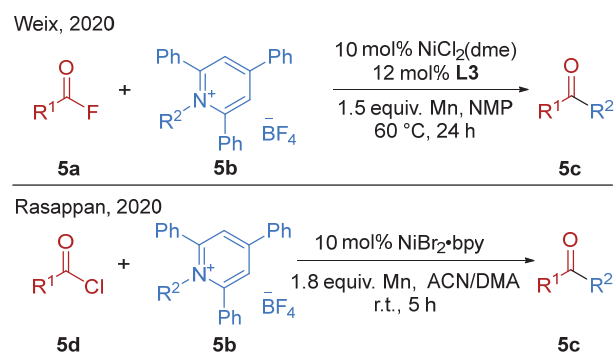
酸酯 **4b** 发生氧化加成生成 $\text{vinyl-Ni}^{\text{II}}\text{-X}$ 中间体 **4d**, 随后被锰还原为烯基 Ni^{I} 中间体 **4e**, **4e** 与酰氟 **4a** 进行氧化加成生成 Ni^{III} 中间体 **4f**, 最后再进行还原消除得到目标产物 **4c**.



图式 4 酰氟与烯基三氟甲磺酸酯的还原酰基化反应

Scheme 4 Reductive acylation of acyl fluorides and alkenyl trifluoromethanesulfonates

在此基础上, Weix^[11]与 Rasappan^[12]等以吡啶季铵盐作为亲电试剂, 分别实现了与酰氯和酰氟的还原酰基化偶联(Scheme 5). 吡啶季铵盐简单易得, 可以从自然界

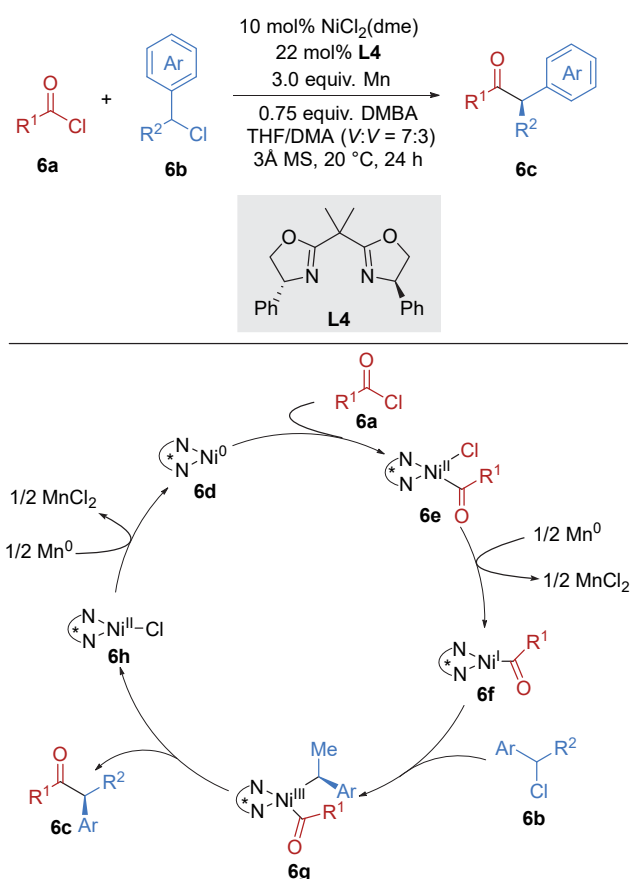


图式 5 酰卤与吡啶季铵盐的还原酰基化反应

Scheme 5 Reductive acylation of acyl halides and N-alkyl pyridinium salts

中广泛存在的伯胺和吡啶鎓盐制备,能够通过断裂吡啶盐中的 C—N 键实现交叉偶联反应^[13]. 该类试剂的开发进一步拓展了还原酰基化反应的应用范围.

随着还原酰基化偶联的不断发展,合成化学家将目光投向了不对称合成策略的开发. 2013 年, Reisman 课题组^[14]首次报道了镍催化的不对称还原酰基化反应,成功实现了手性 α,α -二取代酮类化合物的制备(Scheme 6). 该策略使用手性的双噁唑啉 **L4** 为配体,以金属锰为还原剂,实现了酰氯与仲苄基氯化物的交叉偶联,展现了优异的产率和对映选择性,最高可获得 94% 的 *ee*(对映体过量)值. 该不对称合成策略的关键在于手性配体的选择,此外,添加剂 2,6-二甲基苯甲酸(DMBA)的使用能有效抑制 sp^3 亲电试剂自偶联的发生. 为了探索上述反应的可能机理,该课题组在反应中加入自由基抑制剂 2,6-二(1,1-二甲基乙基)-4-甲基苯酚(BHT),发现仍能以 80% 的产率和 92% 的 *ee* 值得到目标产物 **6c**, 而加入电子转移抑制剂 1-氯-2,4-二硝基苯时,反应则被完全抑制. 将上述机理探究实验和前人报道相结合^[4-5], 作者提出了该反应可能经历顺序还原机理: 酰氯 **6a** 先和 Ni^0 (**6d**)

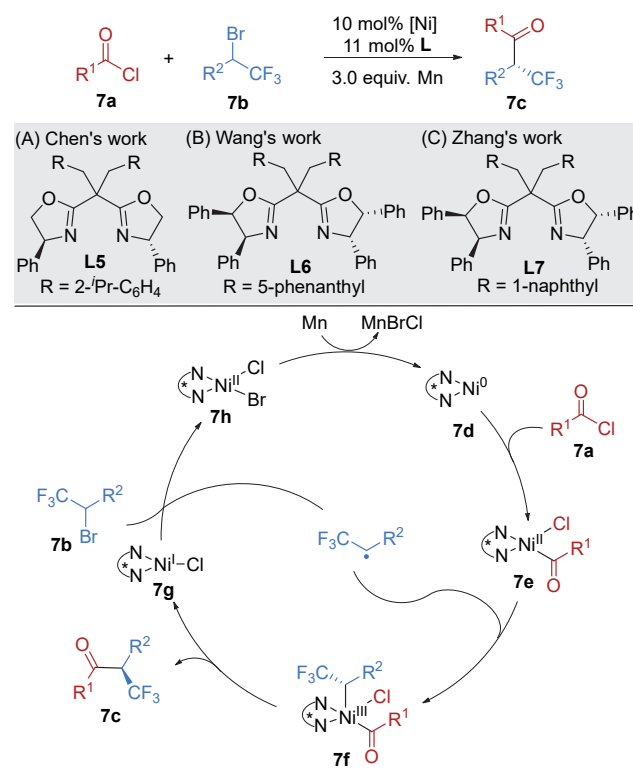


图式 6 烷基氯代物与酰氯的不对称还原酰基化反应

Scheme 6 Asymmetric reductive acylation of alkyl chlorides and acyl chlorides

发生氧化加成产生酰基 Ni^{II} 中间体 **6e**, 酰基 Ni^{II} 中间体 **6e** 被还原剂 Mn 还原为酰基 Ni^I 中间体 **6f**, 随后和苄氯发生氧化加成产生 Ni^{III} 中间体 **6g**, 最后还原消除得到目标产物 **6c** 的同时产生 Ni^I 络合物 **6h**.

基于不对称还原酰基化的不断探索,不同烷基亲电试剂被不断地开发应用. 最近, 陈良安^[15]、王细胜^[16]和张淳^[17]课题组分别报道了镍催化酰氯和外消旋的 α -三氟烷基溴之间的还原交叉偶联,实现了 α -三氟甲基酮类化合物的不对称合成(Scheme 7). 该反应条件温和,底物适应性好. 同时通过多种实用的转化反应,能够合成具有重要药物开发价值的 β -三氟甲基取代的手性仲醇和叔醇化合物,具有广泛的应用前景. 机理验证表明该反应可能为自由基链机理: 酰氯和 Ni^0 的手性双噁唑啉配合物 **7d** 选择性氧化加成生成 Ni^{II} -酰基配合物 **7e**, 随后在没有锰还原剂参与的条件下,由 α -三氟烷基溴代物产生的二级烷基自由基和配合物 **7e** 进行自由基加成形成五配位的 Ni^{III} 配合物 **7f**, 其经历了还原消除之后即可得到目标产物和 Ni^I 络合物 **7g**. 最后通过单电子转移(SET)产生 $Ni^{II}BrCl$ 配合物 **7h**, 配合物 **7h** 被锰还原再生 Ni^0 配合物 **7d**, 继续参与下一个催化循环.



图式 7 酰氯与 α -三氟烷基溴的不对称还原酰基化反应

Scheme 7 Asymmetric reductive acylation of acyl chlorides and α -trifluoroalkyl bromides

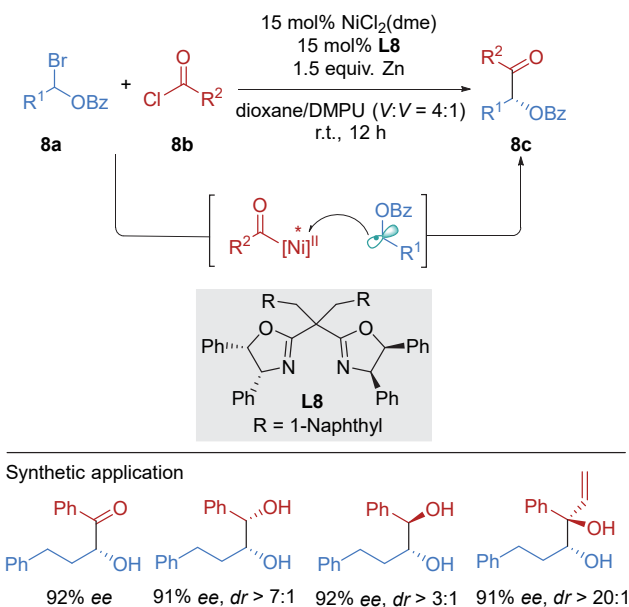
与 α -三氟甲基酮类化合物类似,手性酮醇(手性 α -羟基酮)类化合物及其衍生物也广泛存在于天然产品和

药物分子中^[18-19], 并且作为一类特殊的药用活性优势骨架在药物化学中得到广泛关注. 此外, 该类化合物还是一类用途广泛的有机合成中间体, 可参与一系列重要的合成转化. 2022 年, 陈良安课题组^[20]从廉价易得的酰氯(或羧酸)和 α -酰氧基溴代物出发, 实现了手性酮醇的高效合成(Scheme 8). 值得注意的是该方法还可直接从脂肪醛出发, 通过简便的“一锅法”实现手性酮醇的高对映选择性合成. 该研究为手性酮醇的不对称合成提供了一种便捷、高效的策略. 由于手性酮醇化合物具有优良的转化用途, 通过进一步的化学转化反应, 能够以较高的非对映选择性合成药物和生物活性分子的关键结构单元 α -羟基酮和 1,2-二醇等.

2 羧酸作为酰基亲电试剂

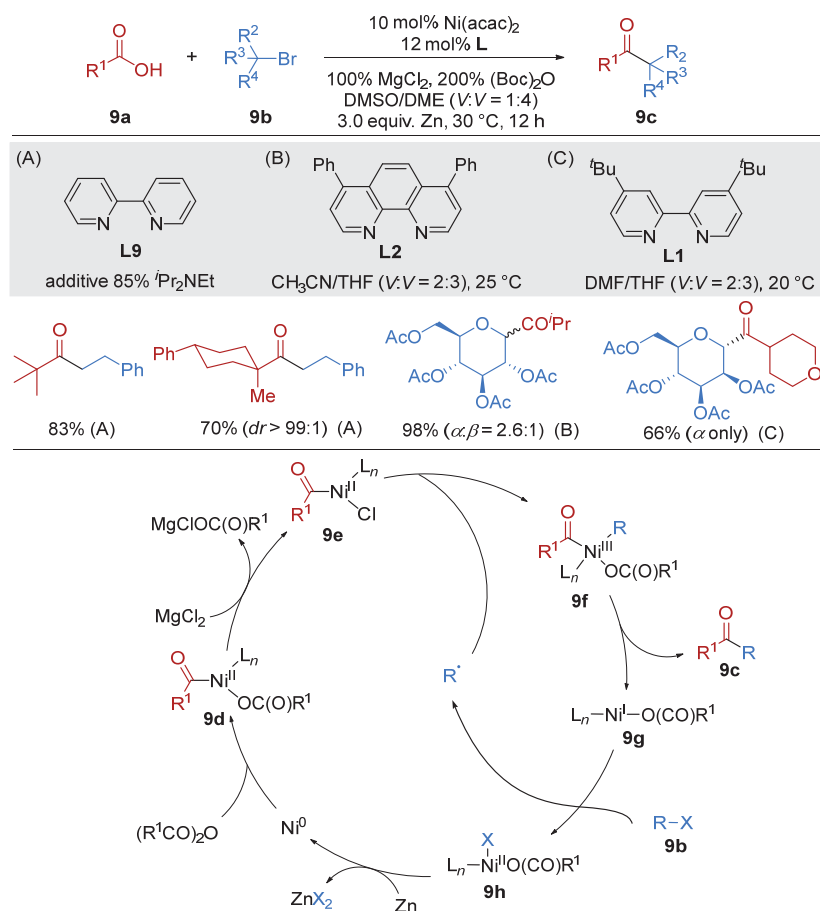
羧酸类化合物具有结构稳定、处理简单以及来源广泛^[21]等特点, 因此使用羧酸作为酰基化试剂具有良好的步骤和原子经济性.

2014 年, 龚和贵课题组^[22]实现了镍催化三级卤代烷烃或糖基卤代物与脂肪羧酸之间的还原偶联反应(Scheme 9). 羧酸被二碳酸二叔丁酯原位活化产生烷



图式 8 酰氯与 α -酰氧基溴代物的不对称还原酰基化反应
Scheme 8 Asymmetric reductive acylation of acyl chlorides and α -bromobenzoates

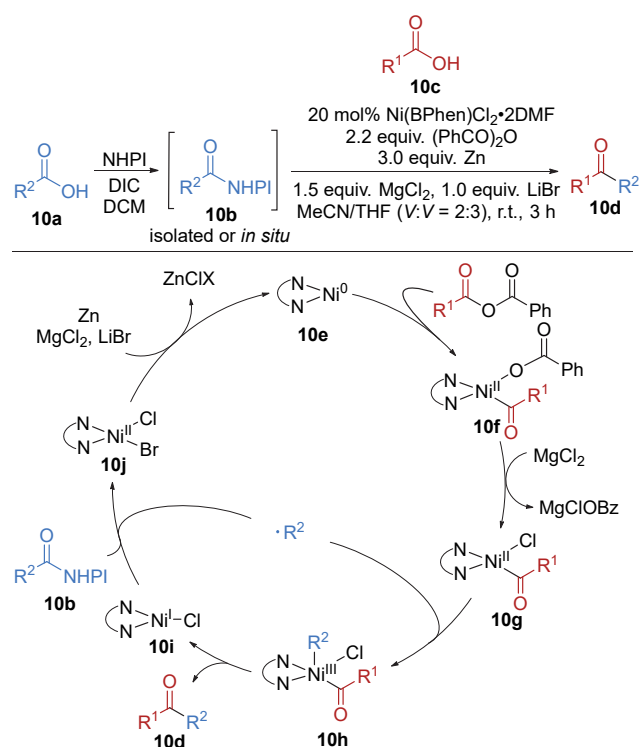
基酸酐, 该反应不仅能够兼容空间位阻较大的三级烷基



图式 9 羧酸与三级卤代烷烃或糖基卤的还原酰基化反应
Scheme 9 Reductive acylation of carboxylic acids with tertiary alkyl or glycosyl halides

卤化物, 而且能够以 α 选择性实现对糖基化合物的酰基化修饰. 该策略对于复杂结构的大位阻酮类化合物和具有潜在生物活性的 C-酰基糖苷的 α 选择性合成具有重要指导作用. 机理验证实验表明: 氯化镁在该反应中起到至关重要的作用, 不仅有助于混合酸酐中间体的产生, 而且通过核磁鉴定发现氯化镁的加入能够促使酰基 Ni^{II} 络合物发生还原消除. 进一步的研究证明, 缺乏锌粉反应依旧能进行, 说明锌粉在反应中仅作为终端还原剂. 因此认为机理可能为自由基链机理.

2019 年, Baran 课题组^[23]报道了一种镍催化活性 NHPI 酯与羧酸类亲电酰基试剂发生还原偶联反应的策略, 实现了酮类化合物的合成(Scheme 10). 该策略底物范围十分广泛, 一级、二级和三级烷基羧酸衍生物均能很好地适用. 作者还将该方法直接应用于天然分子的合成, 从而证明该方法具有潜在的应用价值. 同时, 他们也通过动力学研究、自由基钟实验、同位素示踪实验等方法, 对该反应的机理进行了验证, 实验结果表明: 混合酸酐与 Ni^0 络合物 **10e** 进行氧化加成生成酰基- Ni^{II} 物种 **10f**, 随后在 MgCl_2 参与下发生配体交换形成酰基 Ni^{II} 配合物 **10g**, 该络合物可捕获由 NHPI 酯产生的烷基自由基生成 Ni^{III} 中间体 **10h**, 并迅速完成还原消除得到目标产物 **10d** 和 Ni^{I} 络合物 **10i**.

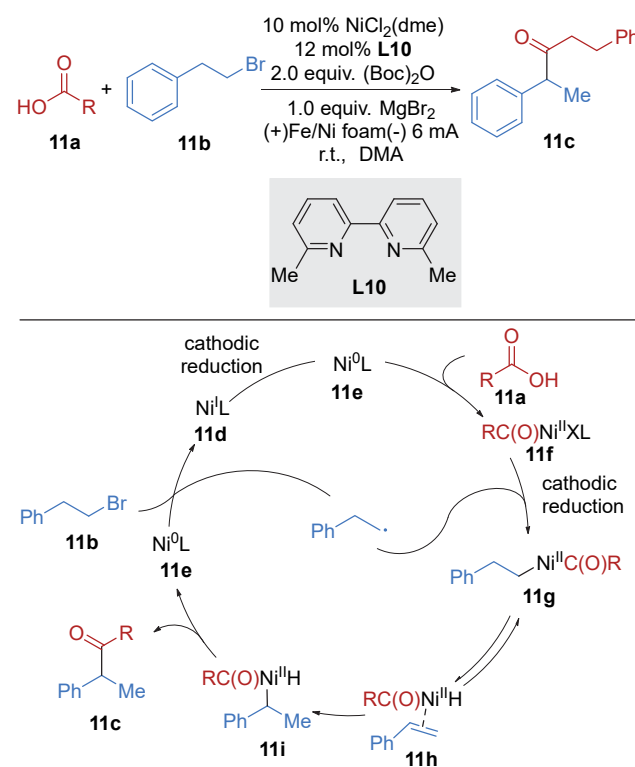


图式 10 羧酸与酰胺的脱羧还原酰基化反应

Scheme 10 Decarboxylative reductive acylation of amides and carboxylic acids

除了金属还原剂外, 化学家们也开发了其它还原策

略, 丰富了还原酰基化反应. 2021 年, 梅天胜课题组^[24]发展了电化学参与的策略, 实现镍催化烷基卤代物和烷基羧酸之间的还原酰基化反应(Scheme 11). 该策略可直接高效地使苄基 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—H}$ 键发生酰化, 为合成二烷基酮衍生物提供了一种新型途径. 作者通过控制实验, 对该反应的机理进行了研究, 并提出了可能的反应途径. 首先通过阴极还原将 Ni^{I} 催化剂 **11d** 还原为 Ni^0 物种 **11e**, 然后与酸酐通过氧化加成形成酰基 Ni^{II} 物种 **11f**, 该物种被阴极还原成酰基 Ni^{I} 物种, 并与烷基自由基反应生成 Ni^{II} 物种 **11g**. 通过 β 氢消除/重新插入步骤获得热力学更稳定的苄基 Ni^{II} 中间体 **11h**. 最后, 还原消除得到交叉偶联目标产物 **11c** 和 Ni^0 物种 **11e**. **11e** 与烷基溴反应提供自由基并氧化为 Ni^{I} 物种 **11d**, 最后通过阴极还原再生活性 Ni^0 物种 **11e**.



图式 11 羧酸与烷基卤代物的迁移还原酰基化反应

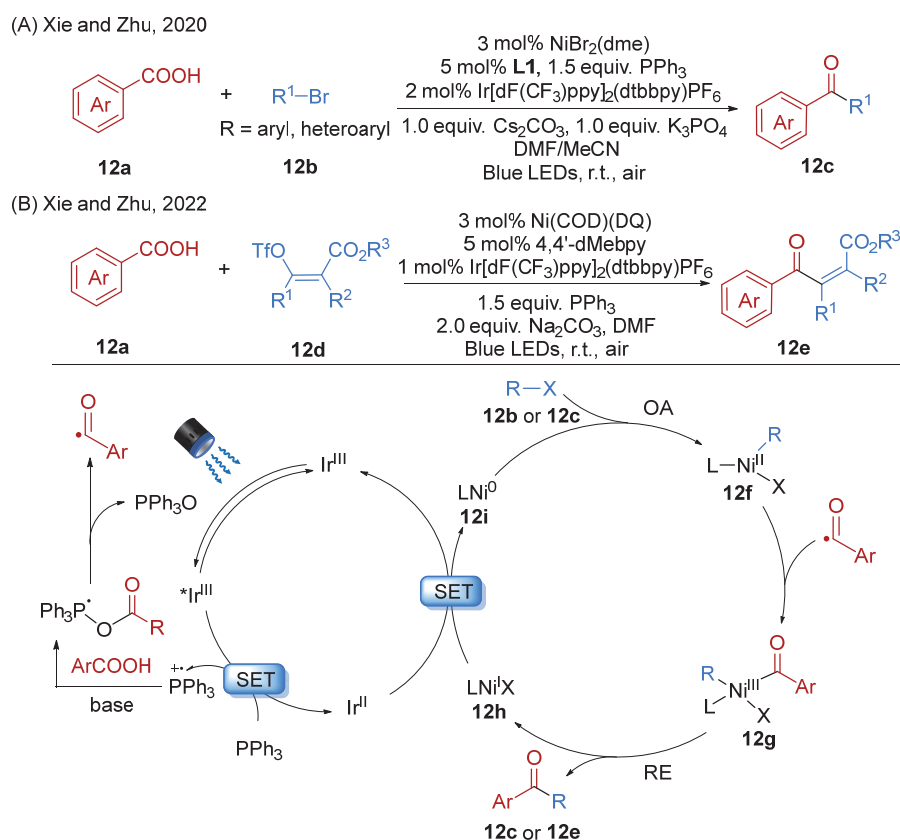
Scheme 11 Migratory reductive acylation of alkyl halides and carboxylic acids

相较于现场活化羧酸参与反应, 直接使用羧酸生成酰基自由基参与的还原酰基化反应合成酮类化合物更具吸引力. 2020 年, 谢劲、朱成建团队^[25]报道了可见光镍协同催化羧酸和芳基/杂芳基溴代物的还原酰基化反应实现了酮类化合物的直接、高效合成(Scheme 12A). 初步机理探究认为: 三苯基膦(PPh_3)经过单电子转移(SET)产生三苯基膦自由基阳离子, 随后在碱的作用下和羧酸结合, 并通过 C—O 键断裂产生酰基自由基. 同

时 Ni^0 络合物 **12i** 与 **12b** 发生氧化加成得到 Ni^{II} 中间体 **12f**, 并与酰基自由基结合产生 Ni^{III} 中间体 **12g**, 最后经过还原消除产生产物 **12c**. 随后, 谢劲、薛小松、朱成建团队^[26]又报道了可见光镍协同催化羧酸和三氟甲磺酸烯基酯, 实现了全碳四取代烯烃的合成(Scheme 12B). 由于全碳四取代烯烃在合成过程中存在显著的空间位阻以及难以调节的 *Z/E* 立体选择性, 一直是有机化学领域的合成难点. 该策略能够以中等及以上的产率和高的 *Z/E* 立体选择性得到环状/非环状全碳四取代烯烃类化合物, 并且该反应对空气和湿度等因素不敏感, 避免了手套箱或真空线等设备的使用. 通过密度泛函理论(DFT)计算表明, 进一步确定了该反应可能经历了上述

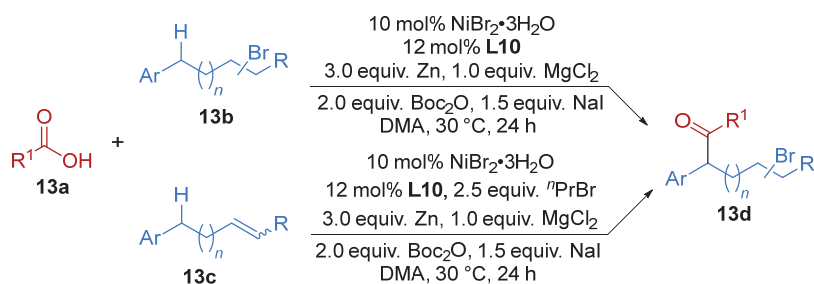
$\text{Ni}^0/\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$ 途径. 2021 年, 该团队^[27]还将光催化脱羧产生的酰基自由基应用于乙烯的氢酰基化反应中, 构建了一系列芳基乙基酮类化合物.

综上所述, 已经有许多报道以羧酸及其衍生物为酰基化试剂, 通过还原酰基化反应的策略合成脂肪族羰基类化合物. 然而, 当反应中使用某些活化的卤代物, 如苄卤时, 由于苄基卤化物活性极高, 在反应体系中不稳定, 容易发生自身二聚及脱卤等副反应. 因此, 有关苄位酰基化反应的报道十分有限. 2019 年, 朱少林课题组^[28]报道了直接使用羧酸和简单的烷基卤代物或烯烃实现镍催化迁移还原酰基化策略(Scheme 13). 该反应还实现了由混合的烷基溴或内烯的同分异构体在标准



图式 12 光镍协同催化羧酸脱羧还原酰基化反应

Scheme 12 Light-promoted Ni-catalyzed decarboxylative reductive acylation of carboxylic acids



图式 13 羧酸与卤代烷烃或烯烃的迁移还原酰基化反应

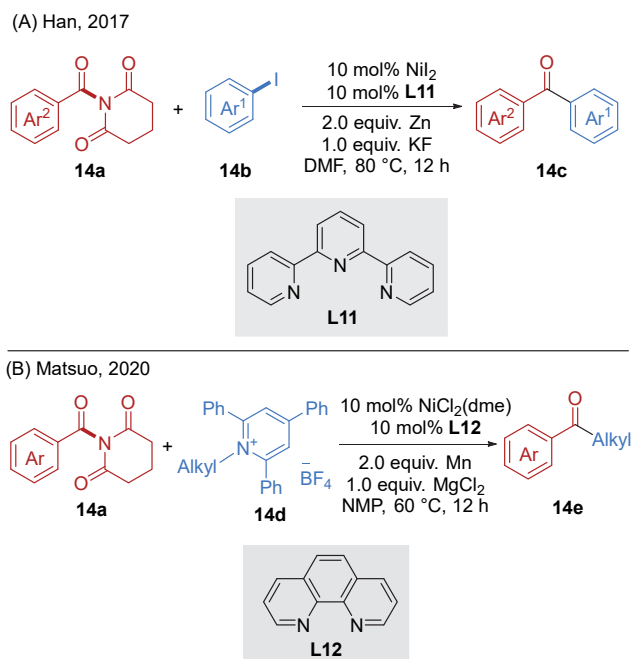
Scheme 13 Migratory reductive acylation of carboxylic acids with olefins or alkyl halides

的反应条件下通过迁移, 能够以良好产率以及出色区域选择性得到单一的酰基化产物, 这为今后如何利用石油化工业中因沸点相近而难以分离的混合烯烃或烷基溴提供了一种新的策略. 2022 年, 该课题组^[29]采取“配体接力催化”策略, 实现了其不对称催化反应.

3 活化酰胺作酰基亲电试剂

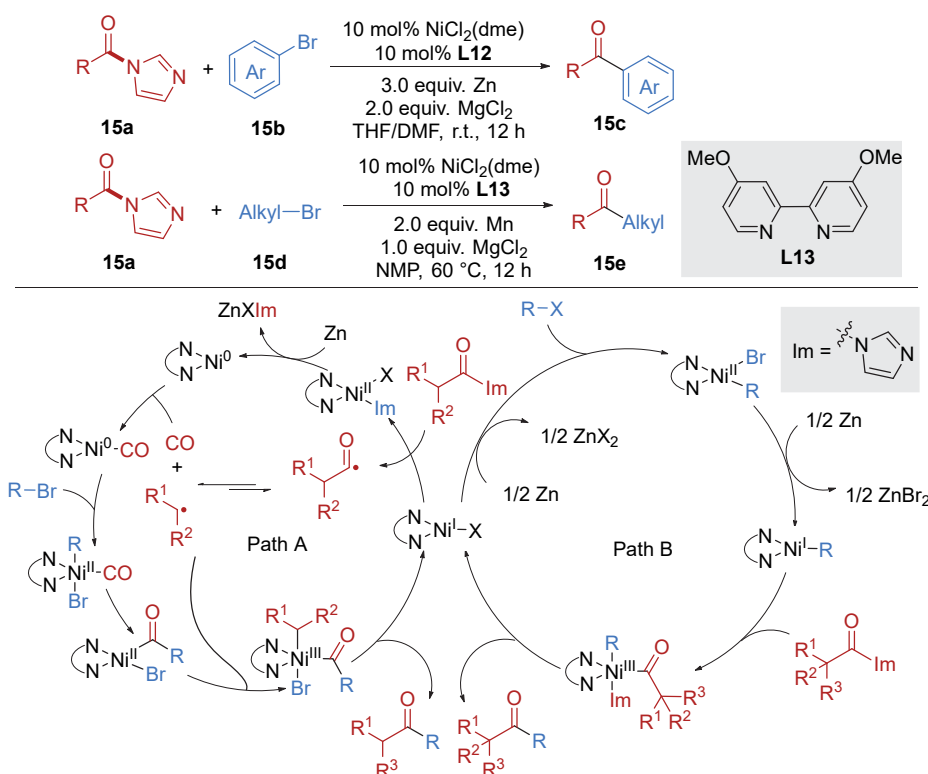
酰胺键具有高度稳定性, 不易与过渡金属发生氧化加成反应, 从而导致其亲电能力较弱^[30], 因此, 以酰胺作为亲电试剂参与的偶联反应具有巨大的挑战. 2015 年, Houk 和 Garg 课题组^[31]报道了通过金属镍对酰胺氧化加成生成酰基镍的策略. 此后, 该策略作为形成酰基镍的有效手段, 受到人们的广泛关注, 并得到了长足的发展^[32-34]. 直到 2017 年, 韩建林课题组^[35]将该策略应用于酰胺和芳基碘的还原酰基化反应(Scheme 14A), 该反应对邻位取代的芳基碘化物具有良好的兼容性, 但是对带有氰基或羰基等缺电子芳基碘化物, 则只能得到痕量产物. 在此基础上, 2020 年, Matsuo 课题组^[36]进一步开发了烷基吡啶季铵盐和芳基酰胺的还原酰基化反应(Scheme 14B), 提供了一类高效合成芳基烷基酮的方法.

2020 年, 李超课题组^[37]也报道了类似的反应, 使用酰基咪唑和烷基或芳基溴代物反应实现酮类化合物的合成(Scheme 15). 他们在 Matsuo 的研究基础上对反应机理进行了深入探索, 发现了在该过程中可能涉及新的



图式 14 酰胺的还原酰基化反应
Scheme 14 Reductive acylation of amides

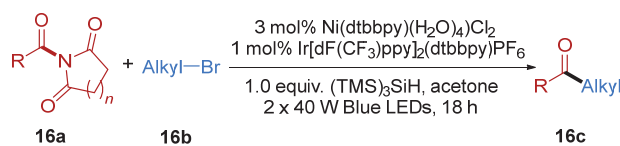
C—N 键断裂方式. 对于空间位阻较小的一级或者二级酰基咪唑, 能够经历单电子转移和 C—N 键断裂产生酰基自由基, 通过释放一氧化碳形成烷基自由基(Scheme 15, Path A). 而对于位阻较大的三级酰基咪唑, 则更容易与低价镍发生氧化加成(Scheme 15, Path B).



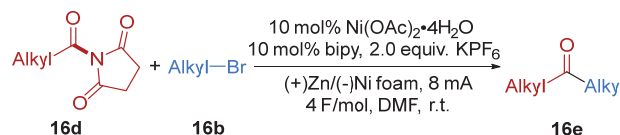
图式 15 酰基咪唑与芳基溴代物或烷基溴代物的还原酰基化反应
Scheme 15 Reductive acylation of acylimidazoles with alkyl bromides or aryl bromides

随着酰胺类酰基化试剂在还原偶联领域的发展, 其它还原策略也被相继报道. 在 2020 年, Amgoune 课题组^[38]开发了以硅基自由基介导的光镍协同催化实现酰胺的亲电酰基化偶联(Scheme 16A). 以三(三甲硅基)硅烷((TMS)₃Si)自由基攫卤实现对烷基卤代物的活化. 在 2022 年, 该课题组^[39]也采取镍催化电化学还原的方式实现了类似的反应(Scheme 16B).

(A) Amgoune, 2020



(B) Amgoune, 2022



图式 16 酰胺与烷基溴代物的还原酰基化反应

Scheme 16 Reductive acylation of amides and alkyl bromides

4 酯作酰基亲电试剂

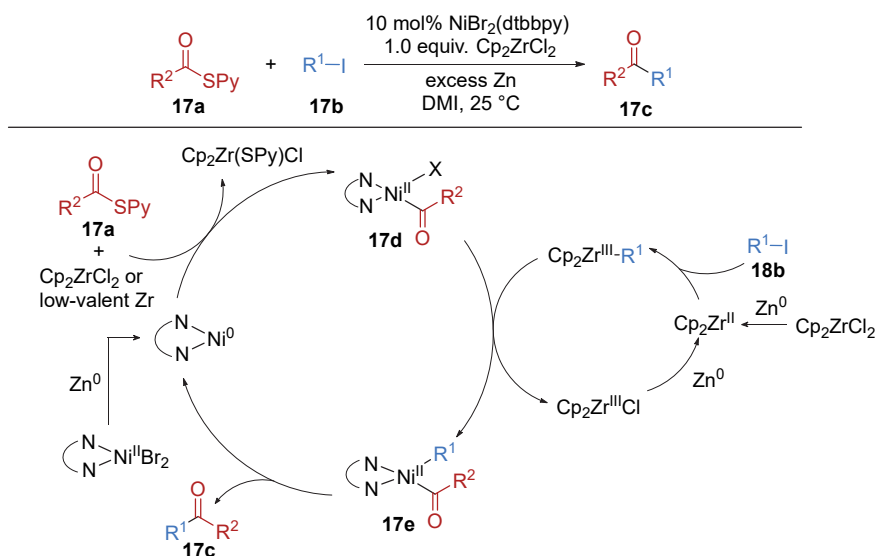
酯类亲电试剂同样是一种来源广泛的亲电试剂, 目前已经报道了多种酯类亲电试剂(主要包括吡啶酯、酚酯和氯甲酸酯)被应用于还原酰基化反应.

2017 年, Kishi 课题组^[40]报道了在锆/镍催化吡啶硫酯和碘代物合成酮类化合物的策略(Scheme 17). 锆的引入对催化反应起到至关重要的作用, 作者发现该反应体系中无金属锆时偶联速率极为缓慢, 加入化学计量的

二氯二茂锆(Cp₂ZrCl₂)后显著提升了反应速率, 反应时间可由几天缩短至分钟级或小时级, 还能抑制副产物的生成. 对此作者提出了一种机理循环, 包括 Ni 催化循环、Zr 催化循环和由 Zr 到 Ni 的转移金属化机理. 镍催化循环开始于 Ni^{II} 被锌粉或锰粉还原至 Ni⁰, 然后在二氯二茂锆或低价锆的参与下, Ni⁰ 与 2-吡啶硫酯进行氧化加成形成酰基 Ni^{II} 物种 **17d**. 由于强 Zr—SR 键的存在, 作者推测该步骤是低价锆能够显著提高反应速率的关键原因. 另外一个催化循环由二氯二茂锆被金属锌还原至低价锆物种开始, 该低价锆很容易激活烷基碘形成金属中心的自由基物种, 此时两个催化循环通过两种金属配合物发生配体交换形成酰基 Ni^{II} 物种 **17e**, 最后还原消除得到酮产物和 Ni⁰, 完成催化循环.

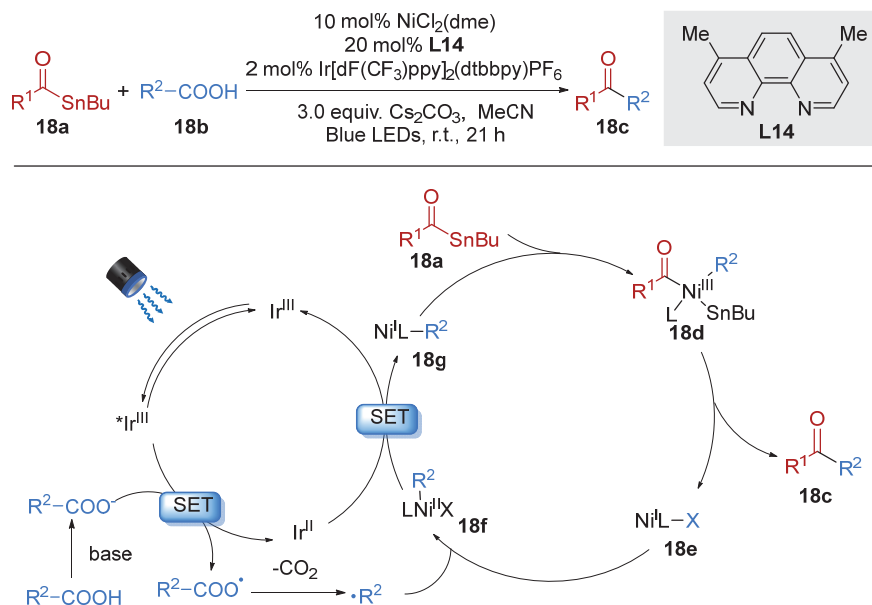
2022 年, 谢劲、朱成建团队^[41]报道了一种光镍协同催化羧酸脱羧还原酰基化策略(Scheme 18). 该催化体系以羧酸作为烷基源, 烷基或芳基硫酯为酰基源, 构建了一系列非对称的酮类化合物. 通过密度泛函理论计算表明, 经历 Ni^I-Ni⁰-Ni^{II}-Ni^{III} 相较于 Ni^I-Ni^{II}-Ni^I-Ni^{III} 路径所需要克服的能垒更高, 因此认为反应更可能经历后者. 该工作丰富了亲电试剂的范围, 阐明了光催化脱羧还原酰基化的机理, 为从羧酸出发的脱羧酰基化成酮反应提供了新的方向.

酚酯已被广泛用于氧化还原中性条件下与亲核试剂的交叉偶联反应或者脱羧偶联反应, 但是由于其较低的反应活性, 还没有在亲电交叉偶联反应中应用过. 2020 年, 王川课题组^[42]报道酚酯类化合物与多种烷基溴代物反应来制备酮类化合物(Scheme 19). 该策略利用羟基或磺酰胺基为导向基团, 通过镍与酚酯的 C—O 键氧化加成形成五元金属杂环中间体, 以此活化相对惰



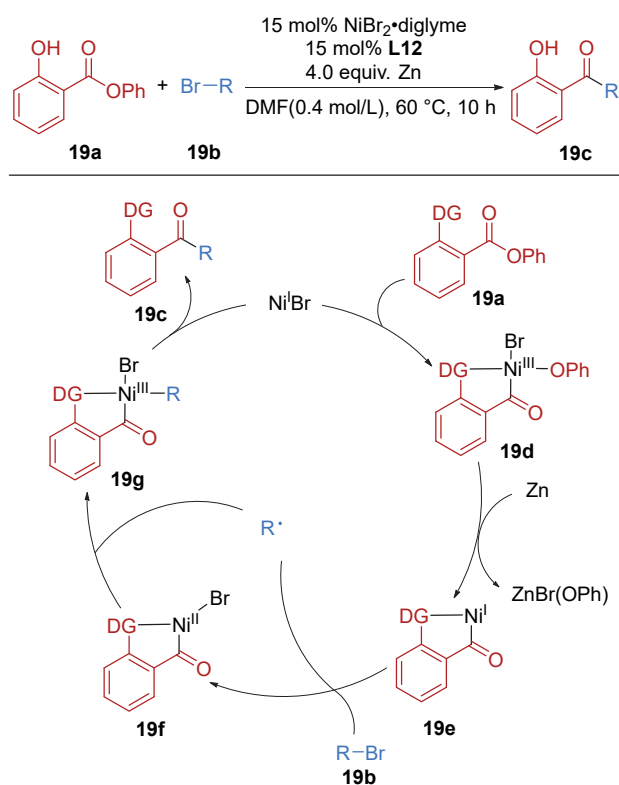
图式 17 镍/锆催化烷基碘代物与吡啶硫酯的还原酰基化反应

Scheme 17 Nickel/Zirconium catalyzed reductive acylation of alkyl iodides and pyridine thioesters



图式 18 光镍协同催化羧酸和硫酯的脱羧还原酰基化反应

Scheme 18 Light-promoted Ni-catalyzed decarboxylative reductive acylation of carboxylic acids and thioesters



图式 19 酚酯与烷基溴化物的还原酰基化反应

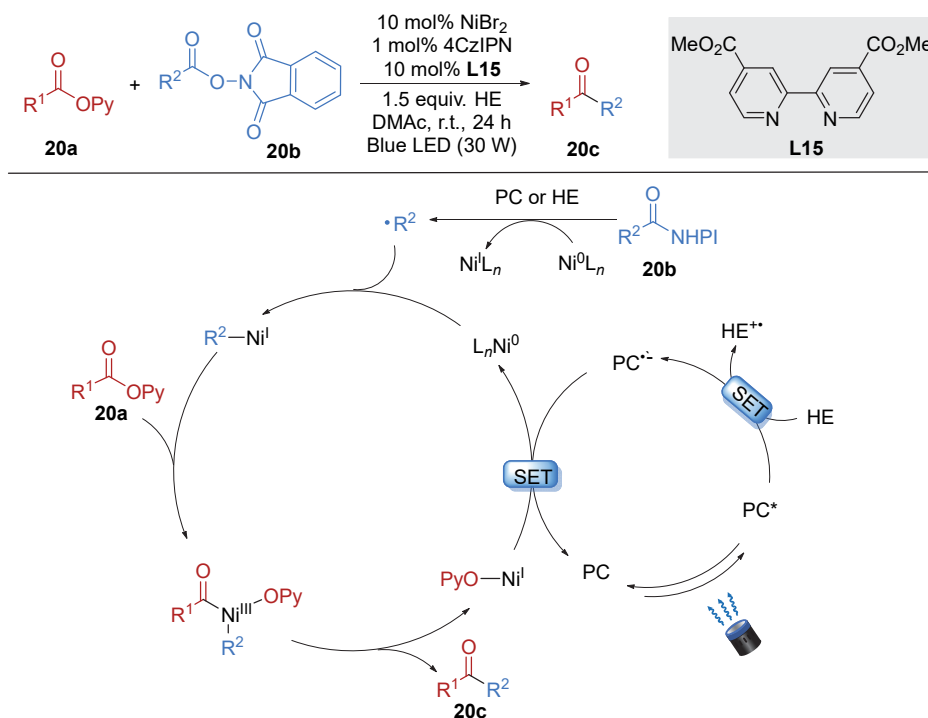
Scheme 19 Reductive acylation of phenolic esters and alkyl bromides

性的酚酯的 C—O 键发生有效的断裂。该反应底物范围广泛, 对于伯烷基溴或者仲烷基溴都可以顺利反应得到相应化合物, 其中从薄荷醇衍生的仲烷基溴出发能够以高非对映选择性合成手性酮。将产物中的羟基转变成

三氟甲磺酸苯酚酯后, 可以进一步通过交叉偶联反应合成多种化合物, 证明了该反应的实用性。作者推测该反应机理可能是一个自由基机理: 首先在还原条件下形成 $\text{Ni}^{\text{I}}\text{Br}$, 该物种随之与酚酯底物 **19a** 进行羟基或磺酰胺导向的氧化加成形成酰基 Ni^{III} 五元环配合物 **19d**, 该物种又被金属锌还原为酰基 Ni^{I} 物种 **19e**, 再与烷基溴底物相互作用生成烷基自由基, 同时生成酰基 Ni^{II} 中间体 **19f**, **19b** 再与烷基自由基进行自由基加成转变为酰基 Ni^{III} 中间体 **19g**, 最后在温和的还原条件下发生还原消除生成目标产物 **19c**。

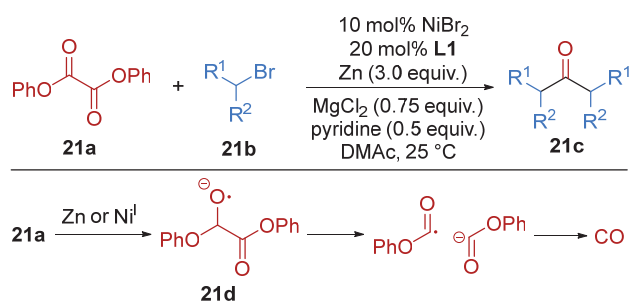
同其他烷基相比, 三级烷基和芳基亲电试剂的反应活性较低, 难以发生相应的偶联反应。2022 年, 袁伟明课题组^[43]报道了一种光/镍协同催化的还原酰基化策略, 以吡啶酯与邻苯二甲酰亚胺酯(NHPI 酯)为底物, 在温和条件下合成了一系列具有较大空间位阻的 $3^\circ\text{-}3^\circ$, $3^\circ\text{-}2^\circ$, Ar- 3° 取代酮(Scheme 20)。机理验证实验表明, 由吡啶酯和 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 生成的酰基- Ni^{II} 物种在标准条件下只能得到极少量产物(GC 产率 < 5%), 密度泛函理论计算进一步表明, Ni^0 捕获烷基自由基形成烷基- Ni^{I} 的过程能垒较低, 是快速且不可逆的过程。理论计算与机理实验的结合证明了该反应经历 $\text{Ni}^0/\text{Ni}^{\text{I}}/\text{Ni}^{\text{III}}$ 的催化循环。

2013 年, 龚合贵课题组^[44]将草酸二苯酯作为 CO 的替代体和烷基溴代物或烷基对甲苯磺酸酯反应, 实现了一系列对称二烷基酮类化合物的构建(Scheme 21)。体系中的 Ni^{I} 或 Zn 能够通过单电子还原草酸二苯酯产生自由基阴离子 **21d**, 随后通过 C—C 键断裂产生的酰基自由基和酰基阴离子能够分解产生 CO。



图式 20 光镍协同催化吡啶酯与邻苯二甲酰亚胺酯的还原酰基化反应

Scheme 20 Light-promoted Ni-catalyzed reductive acylation of pyridyl esters and NHPI esters



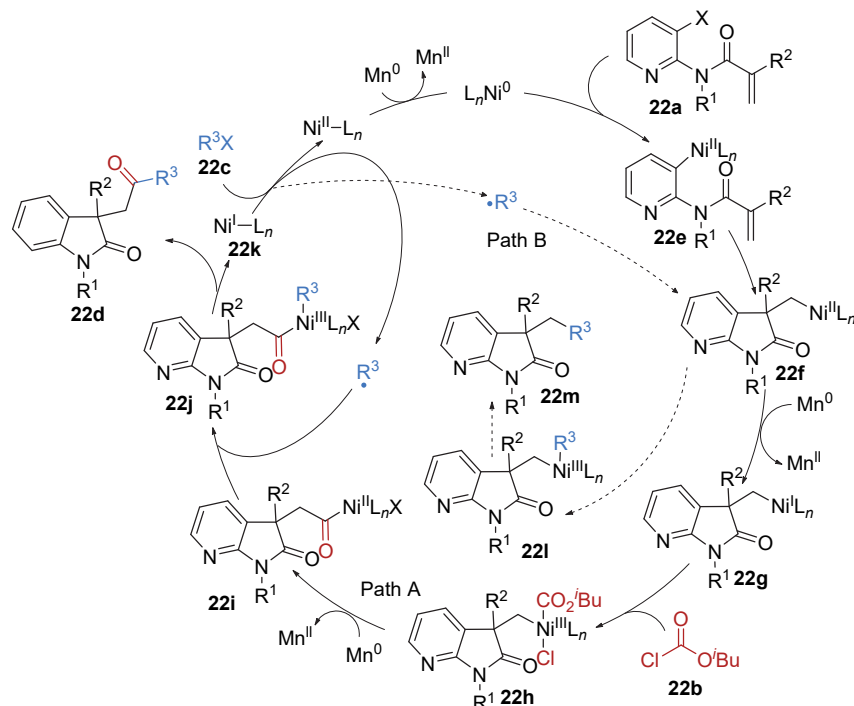
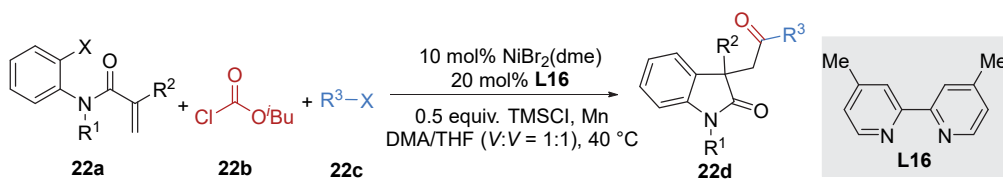
图式 21 草酸二苯酯与烷基溴化物或烷基对甲苯磺酸酯的还原酰基化反应

Scheme 21 Reduction acylation reaction of diphenyl oxalate with alkyl bromide or alkyl *p*-toluenesulfonate

通过镍催化三组分反应合成酮, 相较于二组分反应更具挑战. 此策略提供了一种高效快捷的方法, 可从现成的简单原料合成具有高附加值的复杂化学分子. 其中氯甲酸酯作为一类理想的羰基源, 相比传统毒性一氧化碳气体或者金属酰基物种, 具有操作简便、反应条件更加温和等优点. 2019 年, 孔望清课题组^[45]报道了镍催化下亲电性的烯炔插羰酰基化反应(Scheme 22). 在该反应中, 作者利用多种氯甲酸酯作为酰基来源, 发现当使用大位阻的氯甲酸异丙酯, 目标物的产率下降十分明显. 而使用氯甲酸苯酯时, 仅得到痕量的产物. 机理实验表明反应可能的催化机理为(Scheme 22, Path A-实线): 在还原条件下, 芳香烯炔底物 **22a** 与 Ni^0 发生氧化

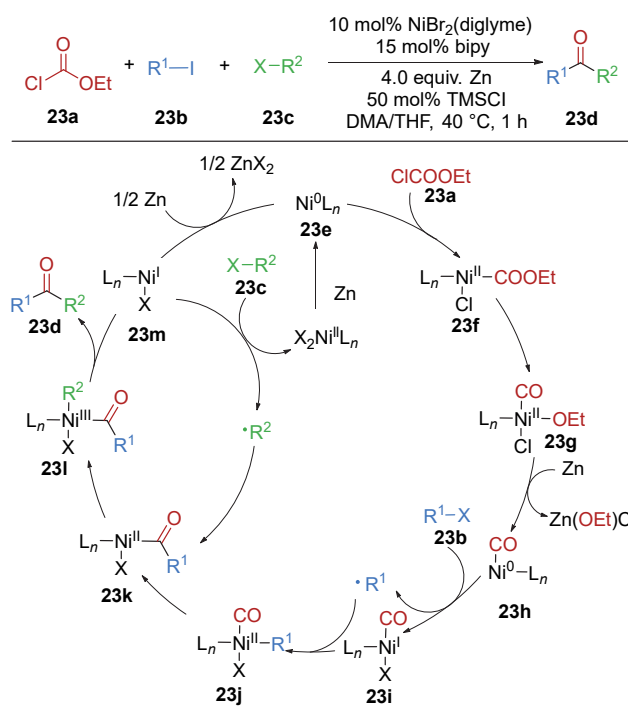
加成形成 Ni^{II} 中间体 **22e**, 再进一步转变为 Ni^{I} 中间体 **22f**, Ni^{I} 中间体 **22f** 被锰粉还原为 Ni^0 中间体 **22g** 后与氯甲酸异丁酯再次进行氧化加成, 形成酰基 Ni^{II} 中间体 **22h**, 随后在锰粉还原下进行脱羰基和插羰基化形成酰基 Ni^{I} 配合物 **22i**. 与此同时, Ni^{I} 配合物 **22k** 促使卤代烷烃形成烷基自由基, 该自由基与酰基 Ni^{I} 配合物 **22i** 加成形成酰基烷基 Ni^{III} 中间体 **22j**, 中间体 **22j** 最后经历还原消除得到目标产物 **22d** 和 Ni^{I} 配合物 **22k**. 若反应体系中不存在底物氯甲酸异丁酯, 则反应历程按照催化路径 B (Scheme 22, Path B-虚线) 进行. 即 Ni^{I} 配合物 **22k** 与卤代烷烃作用形成的烷基自由基与 Ni^{I} 中间体 **22f** 结合形成酰基 Ni^{III} 中间体 **22l**, 最终经过还原消除得到非羰基化产物 **22m**.

同年, 胡喜乐课题组^[46]报道了以氯甲酸乙酯为酰基源, 通过镍催化实现烷基卤代物和酯类之间的三组分还原酰基化反应(Scheme 23). 由于二级烷基卤代物在插羰过程比一级烷基卤代物更快, 插羰产生的酰基镍物种更容易与一级烷基卤代物反应. 因此, 该策略可以选择性地实现一级烷基卤代物与二级的烷基卤代物之间的插羰反应, 合成非对称酮类化合物. 但是对于同种类型烷基卤代物, 由于反应速率差异较小而生成较多的自身偶联产物. 作者通过机理验证实验提出了初步的机理: 镍催化前驱体先被锌粉还原为 Ni^0 物种 **23e**. 氯甲酸乙酯与 Ni^0 物种 **23e** 氧化加成形成 Ni^{II} 物种 **23f**, 接着发



图式 22 烷基卤代物、烯烃与氯甲酸酯的三组分还原酰基化反应

Scheme 22 Three-component reductive acylation of alkyl halides, olefins and chloroformates



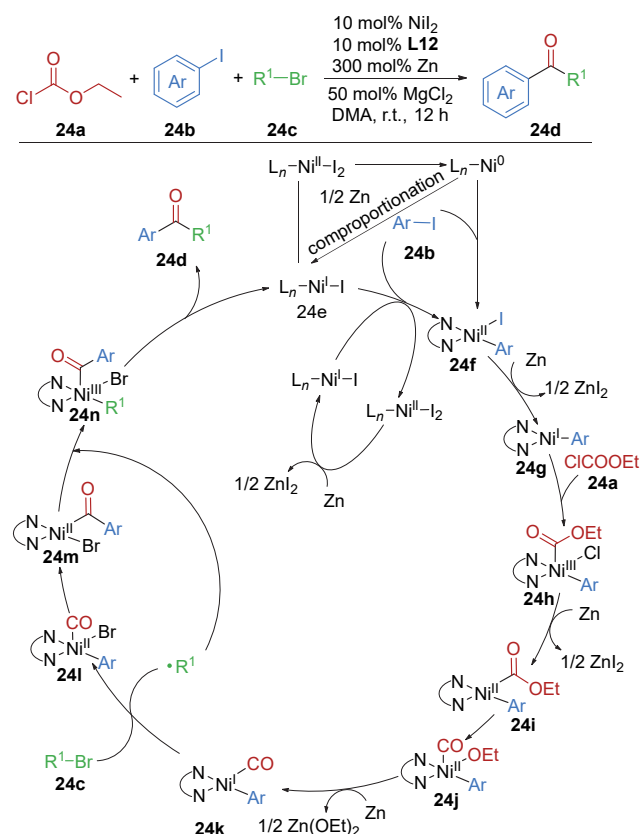
图式 23 烷基卤代物与氯甲酸酯的三组分还原酰基化反应

Scheme 23 Three-component reductive acylation of alkyl halides and chloroformates

生脱羧形成二价羰基镍物种 **23g**, 随之被还原为酰基 Ni^0 物种 **23h**. 其中一个烷基卤代物被物种 **23h** 活化形成烷基自由基和酰基 Ni^{I} 物种 **23i**, 随后捕获自由基生成二价的烷基酰基 Ni^{II} 中间体 **23j**, 后者插羰形成二价的酰基 Ni^{II} 络合物 **23k**. 与此同时, 另外一个烷基卤代物被 Ni^{I} 物种活化产生烷基自由基, 该自由基被酰基 Ni^{II} 配合物 **23k** 捕获形成烷基酰基 Ni^{III} 物种 **23l**, 最后还原消除生成目标酮产物, 同时再生 Ni^{I} 物种 **23m**, 完成催化循环.

基于胡喜乐的工作, 2022 年, Rueping 课题组^[47]将反应底物拓展至芳基卤代物, 实现了芳基烷基酮类化合物的构建 (Scheme 24). 该反应不仅可以兼容一级烷基碘代物, 也能以中等产率和二级碘代物反应. 遗憾的是, 该策略并不兼容三级烷基卤代物. 作者基于密度泛函理论计算提出如下反应机理: 首先 Ni^{II} 被 Zn 还原成 Ni^0 , 随后与 Ni^{I} 发生归中反应产生 Ni^{I} 中间体 **24e**, 芳基碘代物发生氧化加成, 并与另一分子 Ni^{I} 中间体发生归中反应得到 $\text{Ar-Ni}^{\text{II}}\text{-I}$ 中间体 **24f**. 另外, 芳基碘化物也可以和 Ni^0 经历氧化加成产生中间体 **24f**. 产生的 **24f** 进一步被 Zn 还原为 Ar-Ni^{I} 中间体 **24g**, 并与氯甲酸乙酯氧化加成

得到 Ni^{III} 中间体 **24h**, **24h** 被 Zn 还原为 Ni^{II} 中间体 **24i**, 经历 OEt 基迁移产生新的 Ni^{II} 中间体 **24j**, 并进一步被 Zn 还原为 Ar-Ni^I-CO 中间体 **24k**. 接着 **24k** 攫取烷基溴化物的卤素得到烷基自由基生成中间体 **24l**, **24l** 发生 CO 迁移得到关键酰基镍中间体 **24m**, 接着 **24m** 被烷基自由基捕获得到烷基-Ni^{III}-酰基中间体 **24n**, 而后 **24n** 经历还原消除得到产物并再生 Ni^{I} 物种, 完成催化循环.

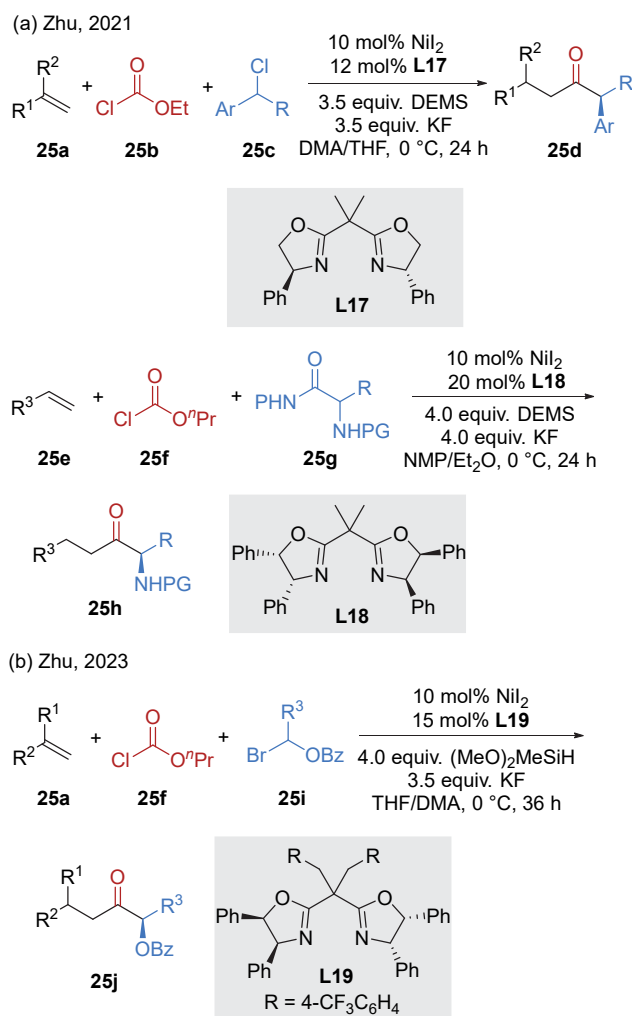


图式 24 芳基卤化物、烷基卤代物和氯甲酸酯的三组分还原酰基化反应

Scheme 24 Three-component reductive acylation of aryl halides, alkyl halides and chloroformates

2021 年, 朱少林课题组^[48]开发了镍催化烯烃、氯甲酸酯和二级烷基亲电试剂的三组分不对称氢酰基化反应(Scheme 25). 包括连续的氢化作用、链式行走和区域选择性的 CO 插入, 外消旋二级苄基氯化物和保护的 α -氨基酸的 NHP 酯都是合适的烷基化试剂. 作者通过机理验证发现, 内烯可以进行异构化形成空间位阻较小的烷基镍物种, 用于后续转化. 随后, 该课题组^[49]又报道了从 α -酰氧基溴代物出发, 通过类似的机理成功实现了一系列手性 α -酮醇的合成.

以酯作为酰基亲电试剂的还原酰基化反应还被应用于合成酯和硫酯类化合物. 2016 年, 龚和贵课题组^[50]报道了镍催化下烷基卤代物与氯甲酸酯之间的交叉亲

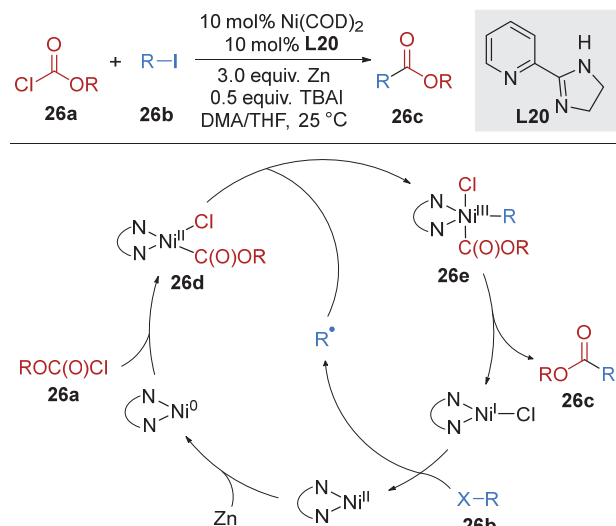


图式 25 烯烃的三组分还原氢酰基化反应

Scheme 25 Three-component reductive hydrocarbonylation of alkenes

电偶联反应合成烷基酯类化合物(Scheme 26). 该反应能够兼容多种官能团, 底物适应性广泛, 一级和二级烷基卤代物都适用. 而且除了可制备烷基酯以外, 还应用于氨基酯和 α -糖酯的合成. 机理研究表明该反应在镍/锌催化体系中进行, 镍催化剂首先与氯甲酸酯进行氧化加成形成酰基 Ni^{II} 中间体 **26d**, 虽然该中间体相比成酮反应的酰基 Ni^{II} 中间体更不稳定, 但是由于体系中 Ni^{I} 络合物的浓度较低, 因此形成中间体 **26d** 速率较为缓慢, 使得该中间体能够捕获由自由基链过程中形成的烷基自由基, 进而生成酰基 Ni^{III} 中间体 **26e**, 最后再进行还原消除得到目标产物 **26c** 和 Ni^{I} 物种, 后者可以与烷基卤代物发生单电子转移产生 Ni^{II} , 最后被还原剂 Zn 还原再生 Ni^{I} 物种.

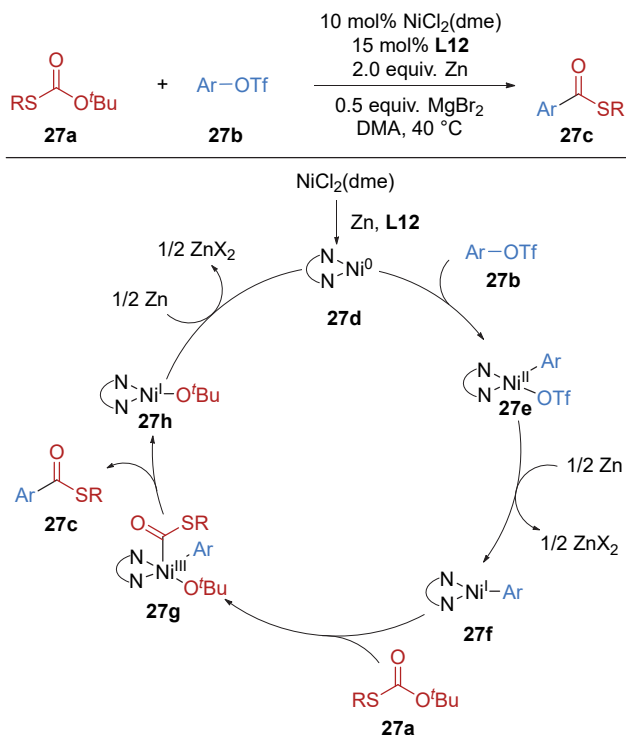
在上述工作的基础上, 2021 年, 龚和贵课题组^[51]开发了一种镍催化的芳基三氟甲磺酸酯与硫代碳酸酯通过 C—O 断裂而进行的还原酰基化反应来合成硫酯类化



图式 26 烷基卤代物与氯甲酸酯的还原酰基化反应

Scheme 26 Reductive acylation of alkyl halides and chloroformates

合物(Scheme 27). 该反应对富电子的和缺电子的芳香 $C(sp^2)-O$ 亲电试剂和一系列的硫代烷基叔丁酯有较好的兼容性, 进一步拓展了镍催化的还原酰基化反应的适用范围, 作者提出了离子型的双氧化加成反应机理. 镍催化剂被锌还原至 Ni^0 配合物 **27d**, 芳基三氟磺酸酯与之进行氧化加成形成 Ni^{II} 中间体 **27e**, 随后又被锌还原为 Ni^I 物种 **27f**, Ni^I 物种再与硫代碳酸酯发生氧化加成生



图式 27 芳基三氟甲磺酸酯与硫代碳酸酯的还原酰基化反应
Scheme 27 Reductive acylation of aryl triflates and thiocarbonates

成 Ni^{III} 配合物 **27g**, 最后再进行还原消除生成目标产物, 同时生成 Ni^I 配合物 **27h** 被锌还原后继续参与下次催化循环.

5 结论

近些年来, 以酰基镍作为关键中间体的还原酰基化反应合成酮的研究取得了长足发展. 该类型反应不仅具备反应条件温和、原子经济性高、底物适用性广泛、环境友好等优点, 而且避免了使用对水氧敏感的亲核试剂, 优于传统的交叉偶联反应. 多种还原体系被相继开发, 实现了从简单的原料出发快速构建复杂结构单元, 大大提高了合成效率. 为羰基化合物的构建提供了新思路、新策略. 虽然该催化模式日趋成熟, 但也尚存在着一些不足之处, 该领域的发展仍面临着诸多挑战. 首先, 一些催化体系化学选择性不足, 需要加入过量的另一亲电试剂来提高选择性. 其次, 叔烷基亲电试剂参与反应时由于空间位阻大、反应活性低、在反应中容易生成其他副产物, 因此, 叔烷基亲电试剂参与的 $C(sp^3)-C(sp^3)$ 和 $C(sp^3)-C(sp)$ 还原酰基化反应有待于进一步研究. 总之, 继续拓展多种亲电试剂参与镍催化还原酰基化反应的底物范围, 不断完善现有催化体系, 开发更为简单、高效、经济的反应催化体系仍具有重大意义.

References

- [1] Battaglia, U.; Moody, C. *J. Nat. Prod.* **2010**, *73*, 1938.
- [2] Chong, Y. M.; Yin, W. F.; Ho, C. Y.; Mustafa, M. R.; Hadi, A. H. A.; Awang, K.; Narrima, P.; Koh, C.-L.; Appleton, D. R.; Chan, K.-G. *J. Nat. Prod.* **2011**, *74*, 2261.
- [3] Zhu, D. L.; Young, D. J.; Li, H. X. *Synthesis* **2020**, *52*, 3493.
- [4] Wotal, A. C.; Weix, D. J. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1476.
- [5] Wu, F.; Lu, W. B.; Qian, Q.; Ren, Q. H.; Gong, H. G. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3044.
- [6] Lu, W.; Liang, Z.; Zhang, Y.; Wu, F.; Qian, Q.; Gong, H. G. *Synthesis* **2013**, *45*, 2234.
- [7] Zhao, X.; Tu, H.-Y.; Guo, L.; Zhu, S.; Qing, F.-L.; Chu, L. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 3488.
- [8] Scattolin, T.; Deckers, K.; Schoenebeck, F. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 5740.
- [9] Munoz, S. B.; Dang, H.; Ispizua-Rodriguez, X.; Mathew, T.; Prakash, G. K. S. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 1659.
- [10] Pan, F.-F.; Guo, P.; Li, C.-L.; Su, P.; Shu, X.-Z. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 3701.
- [11] Wang, J.; Hoerrner, M. E.; Watson, M. P.; Weix, D. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 13484.
- [12] Pulikottil, F. T.; Pilli, R.; Suku, R. V.; Rasappan, R. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 2902.
- [13] Liao, J.; Basch, G. H.; Hoerrner, M. E.; Talley, M. R.; Boscoe, B. P.; Tucker, J. W.; Garnsey, M. R.; Waston, M. P. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 2941.
- [14] Cherney, A. H.; Kadunce, N. T.; Reisman, S. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7442.
- [15] Lin, D.; Chen, Y.; Dong, Z.; Pei, P.; Ji, H.; Tai, L.; Chen, L.-A. *CCS Chem.* **2023**, *5*, 1386.
- [16] Wu, B.-B.; Xu, J.; Bian, K.-J.; Gao, Q.; Wang, X.-S. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 6543.
- [17] Wu, J.; Wu, H.; Liu, X.; Zhang, Y.; Huang, G.; Zhang, C. *Org. Lett.*

- 2022, 24, 4322.
- [18] Hoyos, P.; Sinisterra, J.-V.; Molinari, F.; Alcántara, A. R.; Domínguez De María, P. *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43, 288.
- [19] Jennings, L. K.; Robertson, L. P.; Rudolph, K. E.; Munn, A. L.; Carroll, A. R. *J. Nat. Prod.* **2019**, 82, 2620.
- [20] Ji, H.; Lin, D.; Tai, L.; Li, X.; Shi, Y.; Han, Q.; Chen, L.-A. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 23019.
- [21] Gooßen, L. J.; Rodríguez, N.; Gooßen, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 3100.
- [22] Zhao, C.; Jia, X.; Wang, X.; Gong, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 17645.
- [23] Ni, S.; Padial, N. M.; Kingston, C.; Vantourout, J. C.; Schmitt, D. C.; Edwards, J. C.; Kruszy, M. M.; Merchant, R. R.; Mykhailiuk, P. K.; Sanchez, B. B.; Yang, S.; Perry, M. A.; Gallego, G. M.; Mousseau, J. J.; Collins, M. R.; Cherney, R. J.; Lebed, P. S.; Chen, J. S.; Qin, T.; Baran, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 6726.
- [24] Jiao, K.-J.; Ma, C.; Liu, D.; Qiu, H.; Cheng, B.; Mei, T.-S. *Org. Chem. Front.* **2021**, 8, 6603.
- [25] Ruzi, R.; Liu, K.; Zhu, C.; Xie, J. *Nat. Commun.* **2020**, 11, 3312.
- [26] Li, Y.; Shao, Q.; He, H.; Zhu, C.; Xue, X.-S.; Xie, J. *Nat. Commun.* **2022**, 13, 10.
- [27] Zhang, L.; Chen, S.; He, H.; Li, W.; Zhu, C.; Xie, J. *Chem. Commun.* **2021**, 57, 9064.
- [28] He, J.; Song, P.; Xu, X.; Zhu, S.; Wang, Y. *ACS Catal.* **2019**, 9, 3253.
- [29] Jiang, X.; Sheng, F.-T.; Zhang, Y.; Deng, G.; Zhu, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 21448.
- [30] Davidsen, S. K.; May, P. D.; Summers, J. B. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 5482.
- [31] Hie, L.; Nathel, N. F. F.; Shah, T. K.; Baker, E. L.; Hong, X.; Yang, Y. F.; Liu, P.; Houk, K. N.; Garg, N. K. *Nature* **2015**, 524, 79.
- [32] Simmons, B. J.; Weires, N. A.; Dander, J. E.; Garg, N. K. *ACS Catal.* **2016**, 6, 3176.
- [33] Weires, N. A.; Baker, E. L.; Garg, N. K. *Nat. Chem.* **2016**, 8, 75.
- [34] Hu, J.; Zhao, Y.; Liu, J.; Zhang, Y.; Shi, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 8718.
- [35] Ni, S.; Zhang, W.; Mei, H.; Han, J.; Pan, Y. *Org. Lett.* **2017**, 19, 2536.
- [36] Yu, C.-G.; Matsuo, Y. *Org. Lett.* **2020**, 22, 950.
- [37] Zhuo, J.; Zhang, Y.; Li, Z.; Li, C. *ACS Catal.* **2020**, 10, 3895.
- [38] Kerackian, T.; Reina, A.; Bouyssi, D.; Monteiro, N.; Amgoune, A. *Org. Lett.* **2020**, 22, 2240.
- [39] Kerackian, T.; Bouyssi, D.; Pilet, G.; Médebielle, M.; Monteiro, N.; Vantourout, J. C.; Amgoune, A. *ACS Catal.* **2022**, 12, 12315.
- [40] Ai, Y.; Ye, N.; Wang, Q.; Yahata, K.; Kishi, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56, 10791.
- [41] Wu, X.; Han, J.; Xia, S.; Li, W.; Zhu, C.; Xie, J. *CCS Chem.* **2022**, 4, 2469.
- [42] Yang, F.; Ding, D.; Wang, C. *Org. Lett.* **2020**, 22, 9203.
- [43] Xi, X.; Luo, Y.; Li, W.; Xu, M.; Zhao, H.; Chen, Y.; Zheng, S.; Qi, X.; Yuan, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, 61, e202114731.
- [44] Sun, Y.; Su, L.; Tong, W.; Yao, K.; Gong, H. *Synlett* **2021**, 32, 1762.
- [45] Xu, S.; Wang, K.; Kong, W. *Org. Lett.* **2019**, 21, 7498.
- [46] Shi, R.; Hu, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 7454.
- [47] Chen, H.; Yue, H.; Zhu, C.; Rueping, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, e202204144.
- [48] Chen, J.; Zhu, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 14089.
- [49] Chen, J.; Deng, G.; Wang, Y.; Zhu, S. *Chin. J. Chem.* **2023**, 41, 294.
- [50] Zheng, M.; Xue, W.; Xue, T.; Gong, H. *Org. Lett.* **2016**, 18, 6152.
- [51] Zhu, Z.; Gong, Y.; Tong, W.; Xue, W.; Gong, H. *Org. Lett.* **2021**, 23, 2158.

(Cheng, F.)