

光/电催化醚  $\alpha$ -位官能团化研究进展刘颖杰<sup>a</sup> 石岗庆<sup>a</sup> 仇 格<sup>b</sup> 张 鑫<sup>c</sup> 宋冬雪<sup>a</sup>  
陈 宁<sup>a</sup> 于 淼<sup>a</sup> 许 颖<sup>\*,a</sup><sup>(a)</sup> 哈尔滨商业大学药学院 哈尔滨 150076)<sup>(b)</sup> 烟台大学化学化工学院 烟台 264005)<sup>(c)</sup> 哈尔滨医科大学附属第一医院 哈尔滨 150001)

**摘要** 醚类化合物由于其优异的物理化学性质广泛应用于有机化学、材料科学、生物医药等领域。其中,四氢呋喃/四氢噻吩及其衍生物更是构建生物活性分子和复杂的天然产物的核心骨架。光/电催化因其符合绿色化学要求,以及大多涉及自由基中间体的独特路径,近年来已逐步成为化学家们合成新颖化合物的重要手段。利用光/电催化实现醚类化合物  $\alpha$ -位的官能团化是一种绿色、高效的合成策略。因此,以氧醚/硫醚为例,综述了光/电催化醚类化合物  $\alpha$ -位官能团化的研究进展,并对部分机理做了详细的介绍。

**关键词** 醚类化合物; 光催化; 电催化; 光电协同催化; 官能团化

Progress of  $\alpha$ -Position Functionalization of Ethers under Photo/ElectrocatalysisLiu, Yingjie<sup>a</sup> Shi, Gangqing<sup>a</sup> Chou, Ge<sup>b</sup> Zhang, Xin<sup>c</sup> Song, Dongxue<sup>a</sup>  
Chen, Ning<sup>a</sup> Yu, Miao<sup>a</sup> Xu, Ying<sup>\*,a</sup><sup>(a)</sup> School of Pharmacy, Harbin University of Commerce, Harbin 150076)<sup>(b)</sup> School of Chemistry and Chemical Engineering, Yantai University, Yantai 264005)<sup>(c)</sup> The First Affiliated Hospital of Harbin Medical University, Harbin 150001)

**Abstract** Ethers are widely used in organic chemistry, materials science, biomedicine and other fields due to their excellent physicochemical properties. Among them, tetrahydrofuran/tetrahydrothiophene and their derivatives are the core backbones for building biologically active molecules and complex natural products. In recent years, photo/electrocatalysis has gradually become an important tool for chemists to synthesize novel compounds due to its compliance with the requirements of green chemistry and the unique pathway that mostly involves radical intermediates. The functionalization of  $\alpha$ -positions of ethers using photo/electrocatalysis is a green and efficient synthetic strategy. Therefore, the research progress of photo/electrocatalytic functionalization of ether compounds at the  $\alpha$ -position is reviewed with ether/sulfide as examples, and a detailed description of some of the mechanisms is provided.

**Keywords** ethers; photocatalysis; electrocatalysis; photoelectric co-catalysis; functionalization

醚类化合物因为其具有优异的物理化学性质在自然界中扮演着重要的角色。其中,四氢呋喃/噻吩被广泛应用于众多领域<sup>[1-3]</sup>,特别是在药物化学,许多天然产物存在着四氢呋喃/噻吩结构单元,包括木脂素<sup>[4]</sup>、聚醚类抗生素<sup>[5]</sup>等,这些物质具有多种生物活性,包括抗肿瘤、

抗过敏、抗疟疾以及抗微生物等。然而,较高的键解离能<sup>[6]</sup>(BDE=384.92 kJ/mol)、低极性的  $\alpha$ -位碳氢键和较高的氧化电位<sup>[7]</sup>( $E_{1/2}^{\text{red}}=+1.75\text{ V vs SCE for THF}$ )使得直接活化四氢呋喃的  $\alpha$ -位碳氢键成为挑战<sup>[8-11]</sup>。

碳氢键的官能团化引起了化学家们极大的关注,因

\* Corresponding author. E-mail: xuying030709@163.com

Received May 10, 2023; revised June 25, 2023; published online July 27, 2023.

Project supported by the Natural Science Foundation of Heilongjiang Province (No. LH2020H068), the Innovative Talent Project of Ministry of Education of Heilongjiang Province (No. UNPYSCT-2018139), and the Construction and Cultivation of Collaborative Innovation Achievements of Disciplines in Colleges and Universities (No. LJGXC2022-086).

黑龙江省自然科学基金(No. LH2020H068)、黑龙江省教育厅创新人才(No. UNPYSCT-2018139)和高校学科协同创新成果建设培育(No. LJGXC-2022-086)资助项目。

为它具有构建碳碳和碳杂键的步骤经济性和可持续性<sup>[12-14]</sup>。传统的碳氢键官能团化策略主要是由过渡金属催化<sup>[15-17]</sup>、酶催化<sup>[18-20]</sup>，或者经历自由基过程<sup>[21-23]</sup>实现 C—H 键的官能团化。这些方法需要较高的反应温度和使用配位导向基团来实现关键的碳氢键活化步骤，一定程度上限制了它们在复杂分子合成中的应用。近年来，可见光诱导的有机合成反应蓬勃发展<sup>[24]</sup>，与传统热反应相比，将可见光作为反应能源通常只需要在室温下即可发生反应，并且具有更高的原子和步骤经济性。在可见光催化下，光催化剂可以通过单电子转移或能量转移来活化各种底物，从而实现之前无法实现的转化<sup>[25-26]</sup>。电催化作为绿色合成手段之一<sup>[27-28]</sup>，以无痕电子作为氧化还原剂，避免了传统外加氧化还原剂的使用，从而减少了对环境的污染<sup>[29]</sup>。此外，通过调节电化学反应过程中的电极电位，可以提高反应的选择性，实现高效构建复杂的分子化合物。

醚是具有多种生物活性的化合物，通过醚  $\alpha$ -位 C—H 键与其他试剂的偶联反应能够高效地构建 C—C、C—X (X=N, O, S, Se) 键。2016 年，郭胜荣和杨明华等<sup>[30]</sup>从醚类化合物  $\alpha$ -位官能团化的反应机制进行分类，并对该类反应进行了详细总结。此后，化学家们在醚  $\alpha$ -位官能团化反应上取得了许多突破性进展，但还未有人进行系统地总结整理。因此，本文按照光催化、电催化<sup>[31-32]</sup>、光电联合催化<sup>[33-35]</sup>的分类，以氧醚/硫醚为代表，综述了醚的  $\alpha$ -位 C—C、C—X (X=N, O, S) 的构建，并对部分机理做了详细的阐述。

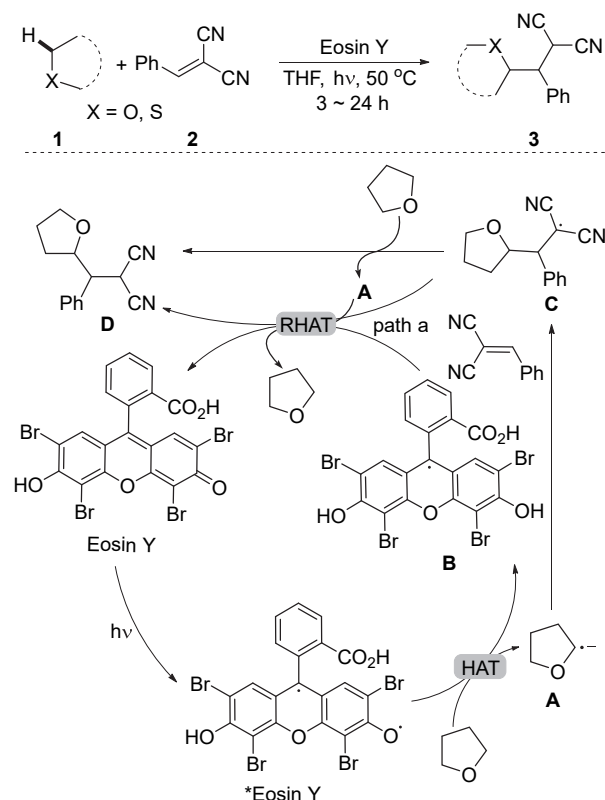
## 1 光催化醚 $\alpha$ -位官能团化

### 1.1 光催化醚 $\alpha$ -位 C—C 键的构建

#### 1.1.1 光催化醚 $\alpha$ -位 C(sp<sup>3</sup>)—C(sp<sup>3</sup>) 键的构建

2018 年，吴杰等<sup>[36]</sup>使用 Eosin Y 为催化剂，利用可见光催化四氢呋喃与各种缺电子烯烃发生反应，通过自由基加成实现了烯烃的氢化烷基化反应(Scheme 1)。该方法适用于醇/醚类化合物、硫醚以及胺类化合物的合成，其中醇类偶联产物经硅胶处理后会发成环化反应，生成烯氨酮类化合物，是构建复杂生物活性分子的重要前体。此外，还可以通过对氧杂蒽进行结构修饰来调节氢原子转移的能力，为选择性活化 C—H 键提供了一个强有力的策略。作者提出了一个可能的反应机制：Eosin Y 在光照下得到 \*Eosin Y，然后与四氢呋喃发生氢原子转移(HAT)过程生成碳自由基 A 和 Eosin Y 中间体 B。这个碳自由基 A 随后被缺电子烯烃捕获得到自由基中间体 C。中间体 C 有两种路径得到目标产物：一种路径是自由基中间体 C 与中间体 B 可以发生氢原子逆转移(RHAT)得到目标产物 D，但是需要较高的自由能(路径

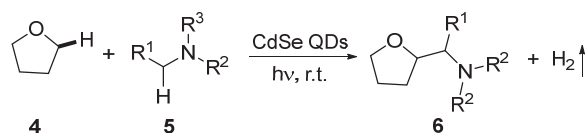
a)。另一种路径是四氢呋喃和自由基中间体 C 经过 HAT 过程生成目标产物 D 和碳自由基 A。最后，碳自由基 A 和中间体 B 通过 RHAT 过程重新生成基态的 Eosin Y 催化剂完成循环(路径 b)。



图式 1 光催化杂环化合物  $\alpha$ -C—H 键烷基化反应及其反应机制

Scheme 1 Photocatalytic C-H bond alkylation reaction and its reaction mechanism

2021 年，吴骊珠等<sup>[37]</sup>开发了一种通过自由基交叉偶联活化四氢呋喃  $\alpha$ -C—H 键的方法。在光催化以及无氧化剂存在的条件下，利用半导体量子点(QDS)与四氢呋喃(THF)形成 QDS/THF 结合体，合成各种四氢呋喃  $\alpha$ -位氢化产物(Scheme 2)。该方法操作简单，当醚类化合物与多种带有苯基、烷氧基、烷基等取代基的胺化物反应时，能够以较高的产率得到目标产物，并且氢气是唯一生成的副产物。

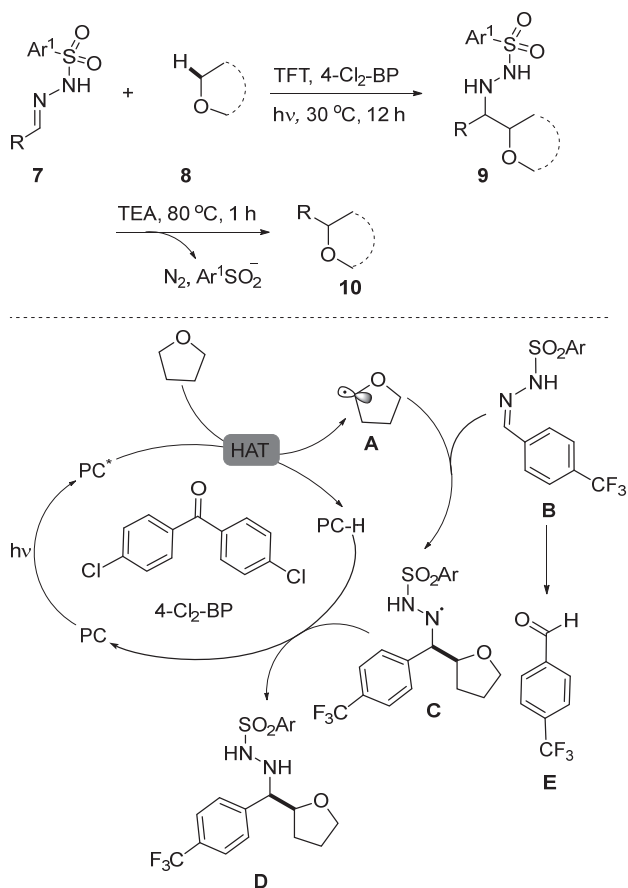


图式 2 光催化四氢呋喃的烷基化

Scheme 2 Photocatalytic alkylation of tetrahydrofuran

2022 年，Noël 等<sup>[38]</sup>报道了一种温和、无金属催化的

$\alpha$ -C—H 键交叉偶联反应. 该方法利用光催化从廉价易得的磺酰肼开始, 将光催化剂(4-Cl<sub>2</sub>-BP)促进的氢原子转移和烷基化的磺酰肼相结合, 通过一锅两步法成功合成了一系列四氢呋喃衍生物(Scheme 3). 该方法不仅适用于氧杂环, 也适用于氮杂环  $\alpha$ -C—C 键的构建. 此外, 当 R 为脂基, 底物为氮杂环化合物 1-Boc-哌啶时, 所得到的目标产物脱去 Boc 保护基团后, 经 Mukaiyama 试剂诱导可以发生环化反应, 从而得到药物化学中重要的结构单元, 如  $\beta$ -内酰胺等. 作者根据相关文献<sup>[39]</sup>, 提出了一个可能的反应机理: 在 390 nm 光照下, 激发态的 4-Cl<sub>2</sub>-BP(PC)从四氢呋喃  $\alpha$ -位夺取一个氢原子, 从而产生亲核烷基自由基中间体 A. 该中间体可以与化合物 B 发生加成反应, 从而产生酰肼自由基中间体 C 以及化合物 E. 然后, PC-H 被酰肼自由基中间体 C 还原, 得到基态的 PC, 同时生成目标产物 D, 完成循环.



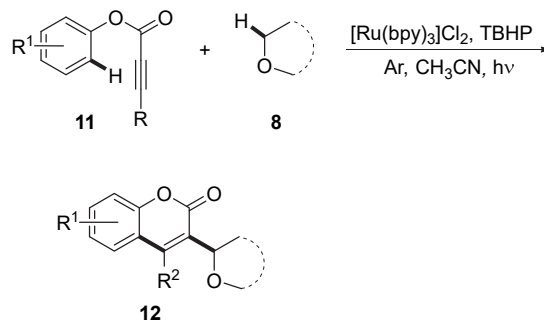
图式 3 光催化氮/氧杂环  $\alpha$ -C—H 键烷基化反应及其反应机制

Scheme 3 Photocatalytic  $\alpha$ -C-H bonded alkylation of nitrogen/oxygen heterocycles and its reaction mechanism

### 1.1.2 光催化醚 $\alpha$ -位 C(sp<sup>3</sup>)—C(sp<sup>2</sup>)键的构建

2016 年, 谢新刚课题组<sup>[40]</sup>在可见光照射下使用 Ru(bpy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> 催化炔丙酸酯与四氢呋喃反应, 通过自由基

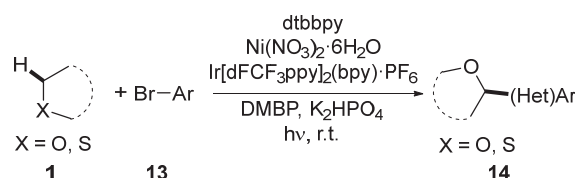
加成/环化实现了炔烃的环化烷基化反应(Scheme 4). 该方法利用可见光催化生成  $\alpha$ -氧自由基来合成香豆素类衍生物, 当苯环上具有供电子基团或吸电子基团时, 该反应依然能够以中等至优异的产率获得目标产物. 值得注意的是, 当苯环上具有强供电子基团(MeO)时, 只有微量的目标产物产生.



图式 4 香豆素衍生物的合成

Scheme 4 Synthesis of coumarin derivatives

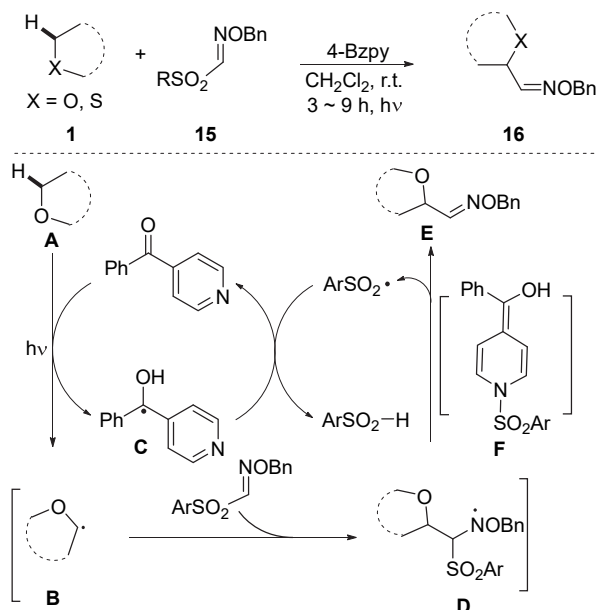
2016 年, Molander 课题组<sup>[41]</sup>报道了一种光催化(杂)芳基溴化物与四氢呋喃的偶联反应, 实现了四氢呋喃  $\alpha$ -位的芳基化反应(Scheme 5). 该方法适用于各种碳杂环、氮杂环、氧杂环以及脂肪醚的  $\alpha$ -位官能团化, 对于各种芳基和杂芳基卤化物具有较好的耐受性. 令人遗憾的是, 当底物为烯基溴化物或芳基碘化物、芳基氯化物和三氟甲磺酸酯时, 反应不发生. 此外, 传统的光/镍协同催化的芳基化反应依赖于邻位的杂原子来诱导 C—H 键的活化, 而该反应能够利用单电子转移过程来诱导 C—H 键的活化, 因此该反应的副产物较少.



图式 5 光/镍协同催化  $\alpha$ -C—H 键芳基化反应

Scheme 5 Photochemical nickel-catalyzed C—H arylation

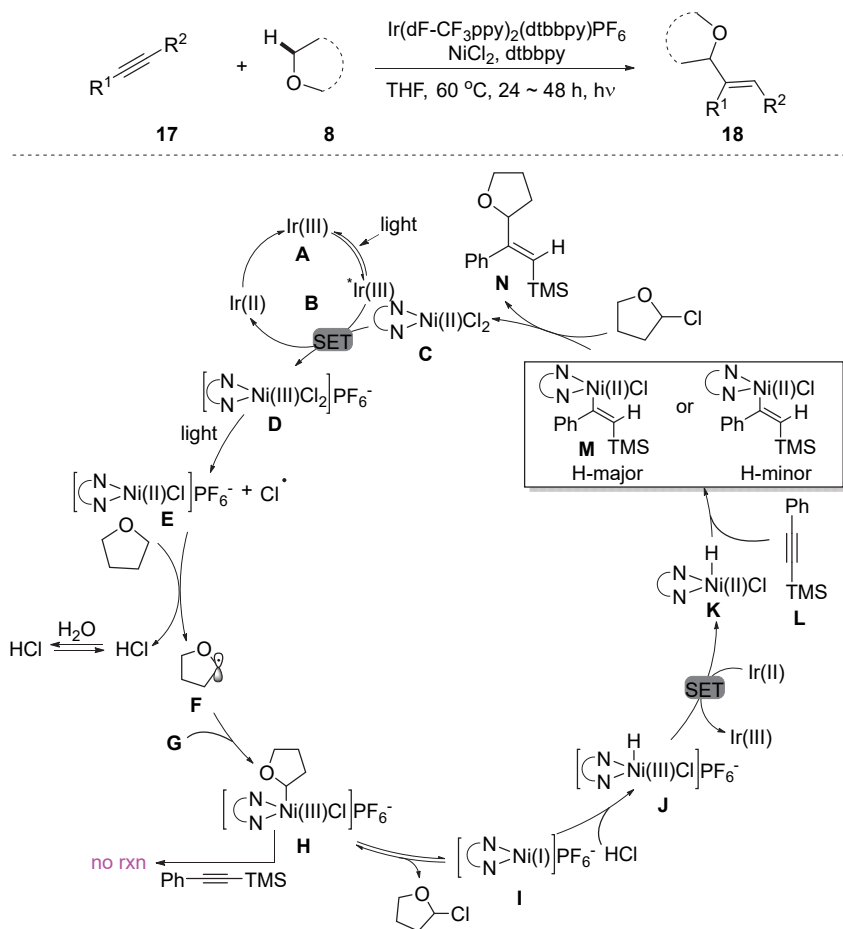
2016 年, Murafuji 等<sup>[42]</sup>以苯磺酰肼作为肼源, 利用光催化实现了环烷烃、醚、氮杂环以及环状硫化物  $\alpha$ -位肼醚化反应(Scheme 6). 该方法中 C(sp<sup>2</sup>)—H 键的活性可以通过氮保护基团进行调节, 当氮上连有叔丁氧羰基(Boc)基团时, 能够在相邻的 C—H 键中引入醛肼官能团, 但是当氮上连有对甲苯磺酰基(Ts)基团时, 则会抑制醛肼官能团的引入. 作者根据相关文献<sup>[43]</sup>提出了可能的反应机理: 起始化合物 A 与光引发剂 4-BzPy 发生夺氢反应, 形成碳自由基中间体 B 和自由基中间体 C. 随后碳自由基 B 与磺酰肼发生加成反应得到氮自由基



图式 6 光催化杂环化合物  $\alpha$ -位肟醚化反应及其反应机理  
Scheme 6 Photocatalytic  $\alpha$ -position oxime etherification of heterocyclic compounds and its reaction mechanism

**D**, 氮自由基 **D** 脱去苯磺酰基得到目标产物 **E**。脱去的苯磺酰基从自由基中间体 **C** 中得到一个氢原子重新生成 4-Bzpy, 该过程可能是经过自由基中间体 **C** 与苯磺酰基偶联形成的中间体 **F** 完成。

2017年, 吴杰等<sup>[44]</sup>以  $\text{Ir}(\text{dFCF}_3\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})\text{PF}_6$  为光催化剂,  $\text{NiCl}_2$  为金属催化剂, 4,4'-二叔丁基-2,2'-二吡啶 (**dtbbpy**) 为配体, 由醚/酰胺和各种内炔反应得到了各种醚/酰胺  $\alpha$ -位烯基化产物 (Scheme 7)。该方法与各种内炔均能发生反应, 并且能够以高区域选择性获得目标产物, 产物主要以 *E* 异构体形式生成。通过对照实验, 加入自由基抑制剂四甲基哌啶氧化物 (TEMPO) 后, 反应被抑制, 这一结果表明了该反应涉及自由基机理, 作者根据相关文献<sup>[45]</sup>提出了可能的反应机理: 可见光催化  $\text{Ir}^{\text{III}}$  **A** 得到激发态的  $^*\text{Ir}^{\text{III}}$  **B**, 随后 (**dtbbpy**) $\text{NiCl}_2$  **C** 被  $^*\text{Ir}^{\text{III}}$  **B** 氧化为  $\text{Ni}^{\text{III}}$  化合物 **D**。  $\text{Ni}^{\text{III}}$  化合物 **D** 光解产生  $\text{Ni}^{\text{II}}$  化合物 **E** 和一个氯自由基, 氯自由基迅速从 THF 上夺取一个氢原子, 产生碳自由基 **F** 和  $\text{HCl}$ 。碳自由基 **F** 与化合物 **G** 结合生成中间体 **H**, 然后经过还原消除得到  $\text{Ni}^{\text{II}}$  中间

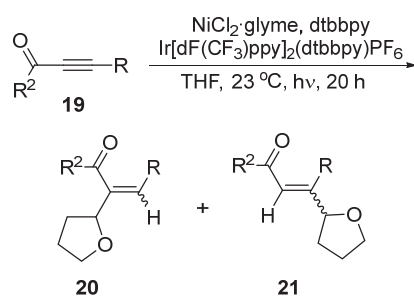


图式 7 光催化醚/酰胺的  $\alpha$ -位烯基化反应  
Scheme 7 Photocatalytic  $\alpha$ -site alkenylation of ethers/amides



体 **I**, 随后与 HCl 通过氧化加成形成关键的  $\text{Ni}^{\text{III}}\text{-H}$  化合物 **J**. 高活性的  $\text{Ni}^{\text{III}}\text{-H}$  中间体 **J** 通过单电子转移得到  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-H}$  化合物 **K**. 随后化合物 **K** 与炔烃 **L** 发生反应生成位阻较小的 H-major **M**. 最后, 化合物 **M** 与 THF 氯化物在原位发生亲核取代得到烯基化产物 **N** 以及  $\text{Ni}^{\text{II}}$  化合物 **C** 完成循环.

2018 年, Hong 等<sup>[46]</sup>在 Ni/Ir 协同催化下, 利用可见光介导实现了炔酮、炔酸酯和炔酰胺的氢化烷基化反应, 并得到了一系列的烯酮衍生物(Scheme 8). 该反具有较高的原子经济性、步骤经济性以及 *E/Z* 选择性, 得到的目标产物大多以 *Z* 异构体形式存在. 此外, 该方法中当  $\text{R}^2$  为烷氧基自由基,  $\text{R}^1$  为三异丙基硅烷基(TIPS)时也适用, 并且通过后期功能化能够得到各种溴代、碘代产物、烯醇, 或者经过 Weinreb 酰胺得到各种炔酮衍生物.

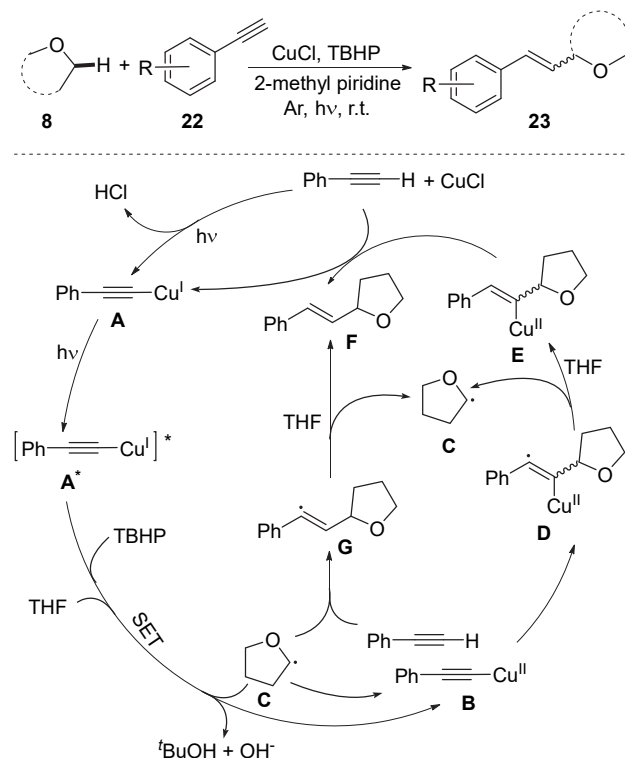


图式 8 烯酮衍生物的合成

Scheme 8 Synthesis of alkenone derivatives

2019 年, 吴骊珠等<sup>[47]</sup>以氯化亚铜为催化剂, 过氧化叔丁醇(TBHP)为氧化剂, 2-甲基吡啶为碱, 在室温下利用蓝光催化各种氧醚与苯乙炔衍生物通过自由基加成得到了一系列 2-乙烯杂环衍生物(Scheme 9). 该方法避免了底物的预官能团化和大量副产物的产生, 其中氯化亚铜不仅可以作为光催化剂促进反应的进行, 而且还可以活化炔烃末端的 C—H 键. 作者在标准条件下进行了克级反应, 能够以 72% 的产率获得目标产物, 证明该方法在大规模制备中的可行性. 作者提出了一个可能的反应机理: 首先, 在可见光照射下, 末端炔烃的 C—H 键被  $\text{Cu}^{\text{I}}$  离子活化, 生成中间体  $\text{Cu}^{\text{I}}$  络合物 **A**. 随后在光照下得到激发态  $\text{A}^*$ , 然后经过单电子转移(SET)过程将电子传递给 TBHP, 生成中间体  $\text{Cu}^{\text{II}}$  络合物 **B** 和叔丁氧基自由基, 然后叔丁氧基自由基从 THF 中夺取一个氢原子得到一个四氢呋喃自由基 **C**. 此时有两条途径得到目标产物, 其一是四氢呋喃自由基 **C** 与  $\text{Cu}^{\text{II}}$  络合物 **B** 发生反应得到  $\text{Cu}^{\text{II}}$  碳自由基络合物 **D**.  $\text{Cu}^{\text{II}}$  碳自由基中间体 **D** 能够与四氢呋喃发生反应得到化合物 **E** 并生成四氢呋喃自由基 **C**. **E** 和末端炔烃之间通过配体交换过程得到

中间体 **A** 和目标产物 **F**. 另一种是四氢呋喃中间体 **C** 与末端炔烃发生反应得到碳自由基 **G**, 随后与四氢呋喃发生反应得到目标产物 **F**.

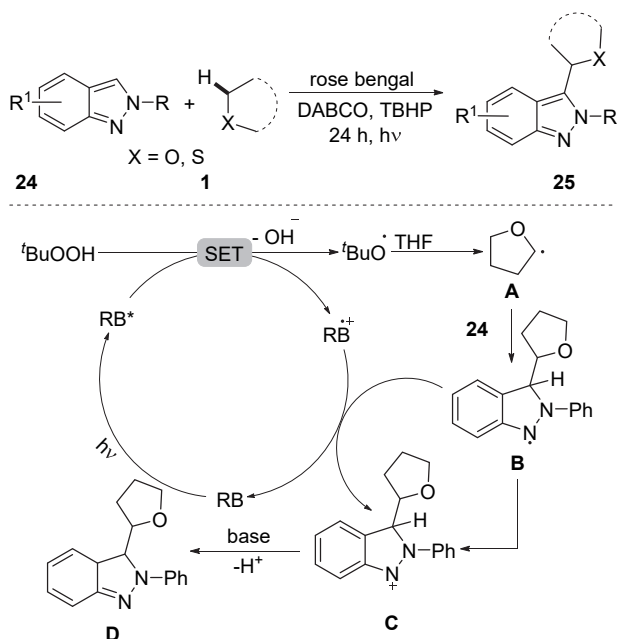


图式 9 2-乙烯基杂环化合物的合成及其反应机制

Scheme 9 Synthesis of 2-vinylheterocyclic compounds and reaction mechanism

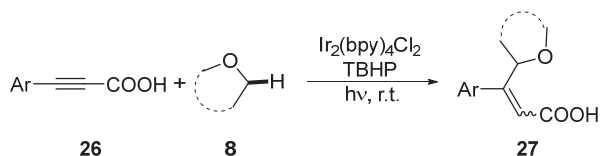
2019 年, Hajra 等<sup>[48]</sup>以孟加拉玫瑰红(rose bengal, RB)为光催化剂, 在室温下实现了 2-*H* 吡啶与各种氧醚、硫醚的脱氢交叉偶联反应, 以中等至优异的产率得到了一系列的 2-*H* 吡啶衍生物(Scheme 10). 该方法反应温和、底物适用范围广, 并且克级反应也能够以优异的产率获得目标产物. 该方法对于四氢噻吩也同样适用, 令人遗憾的是, 2-*H* 吡啶或 1-*H* 吡啶衍生物不适用于该反应. 作者根据自由基抑制实验等及其相关文献<sup>[49]</sup>提出了一个可能的反应机制: 最初, 在蓝光照射下, 光催化剂孟加拉玫瑰红(RB)转变为其激发态  $\text{RB}^*$ . 接下来,  $\text{RB}^*$  和 TBHP 通过 SET 形成氢氧根阴离子和叔丁氧自由基. 然后, 叔丁氧自由基从四氢呋喃的  $\alpha$ -位夺取一个氢原子生成了自由基中间体 **A**, 之后自由基中间体 **A** 与 2-苯基-2-*H*-吡啶类衍生物 **24** 反应生成自由基中间体 **B**. 随后, 中间体 **B** 被  $\text{RB}^+$  氧化生成阳离子中间体 **C**. 最后, 中间体 **C** 去质子化得到 2-*H*-吡啶类衍生物 **D**.

同年, 罗军等<sup>[50]</sup>在光催化下使用苯丙炔酸和四氢呋喃, 通过迈克尔加成得到了一系列的 3,3-二取代丙烯



图式 10 可见光诱导的 2H-吲唑衍生物的合成及其反应机理  
Scheme 10 Synthesis of 2H-indazole derivatives induced by visible light and their reaction mechanism

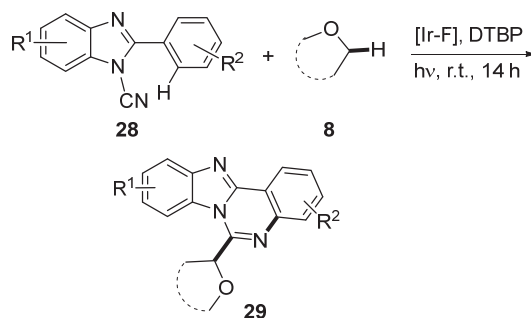
酸(Scheme 11). 该反应以  $\text{Ir}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$  为催化剂, TBHP 为氧化剂, 在室温下即可反应, 并且可以选择性地仅对 3 位进行迈克尔加成. 该反应所得到的目标产物可以与薯蓣皂苷元发生 Steglich 酯化反应, 并且通过后衍生化可以转化为酯、酰胺、醛、醇等多种衍生物, 为将酸转化为各种酯、酰胺、醛、醇提供了新的策略.



图式 11 3,3-二取代丙烯酸合成  
Scheme 11 Synthesis of 3,3-disubstituted acrylic acid

2021 年, 李胜江等<sup>[51]</sup>在室温下, 以二叔丁基过氧化物为氧化剂, 利用可见光和金属铱协同催化 *N*-氰基苯并咪唑与四氢呋喃反应, 通过分子间自由基加成串联环化, 得到了各种四环苯并[4,5]咪唑[1,2-*c*]喹啉类化合物(Scheme 12). 在对底物适用范围进行探究时, 发现由于电子效应的影响, 给电子取代基取代的底物比吸电子取代基取代的底物有更高的产率, 且空间位阻对该反应没有显著影响. 此外, 该方法具有优异的区域选择性, 原位生成的亚胺优先进攻芳环的邻位, 为构建咪唑并喹啉类化合物提供一种可供选择的策略.

2021 年, 吕萍和王彦光广等<sup>[52]</sup>报道了一种光催化 3-(2-羟基苯基)丙烯酸酯与醚通过  $\text{C}(\text{sp}^2)-\text{C}(\text{sp}^3)$  键偶联

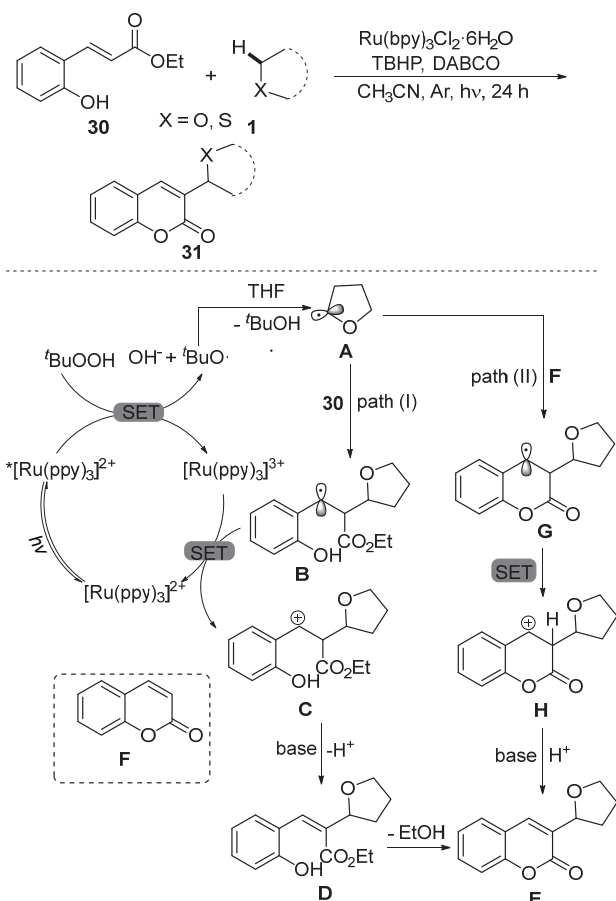


图式 12 四环苯并[4,5]咪唑并[1,2-*c*]喹啉类化合物的合成  
Scheme 12 Tetracyclic benzo[4,5]imidazole[1,2-*c*]quinazoline of synthesis

和自由基串联环化合成 3-烷基化香豆素的方法(Scheme 13). 该方法对四氢呋喃同样适用, 并且原子经济性高, 能够以较高的区域选择性和化学选择性得到目标产物. 值得注意的是, 当丙烯酸酯的邻位碳为饱和碳时, 该方法不会有偶联产物生成, 仅得到香豆素. 根据动力学同位素实验(KIE)实验, 自由基抑制实验及相关文献<sup>[53]</sup>, 作者提出了一个可能的反应机理: 该反应从激发态的  $^*\text{Ru}^{2+}$  开始,  $^*\text{Ru}^{2+}$  与 *t*-BuOOH 通过单电子转移(SET)形成  $^t\text{BuO}^\bullet$  自由基.  $^t\text{BuO}^\bullet$  自由基从 THF 中夺取一个氢原子, 产生一个碳自由基 A. 随后, 碳自由基 A 进攻 30 中的双键得到碳自由基 B, 进一步被  $\text{Ru}^{3+}$  氧化为 C 并得到基态的  $\text{Ru}^{2+}$ . 当碱存在时, C 失去一个氢原子得到化合物 D, 最后 D 经历内酯化得到最终产物 E. 或者 30 经历异构化/环化/烷基化反应得到 F, 并与碳自由基 A 反应生成碳自由基 G, 随后经历单电子转移得到 H, 最后经历消除反应得到产物 E.

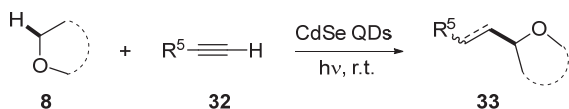
2021 年, 吴骊珠等<sup>[37]</sup>利用可见光与量子点协同作用, 实现了由 THF 生成的  $\alpha$ -烷氧自由基与不饱和烯酮或炔烃的自由基加成反应(Scheme 14). 该方法操作简单, 普适性强, 底物范围广, 当醚类化合物与炔烃或烯酮反应时, 不论是脂肪醚还是芳香醚, 都能以较高的产率获得目标产物. 值得注意的是, 由量子点产生的  $\alpha$ -烷氧自由基可用于炔烃的官能化, 以获得异构比 *E/Z* 为 0.2~2.7 的各种乙炔基四氢呋喃产物.

2022 年, 张宏宇和赵继全等<sup>[54]</sup>用 *N*,*N*,*N*,*N*-四苄基-1,2,3-三嗪-3,5(2*H*,4*H*)-二酮与各种醚发生反应, 以 2-叔丁基蒽醌为光催化剂, 在可见光照射下, 通过交叉脱氢偶联反应成功合成了 6-氧烷基化-1,2,4-三嗪-3,5(2*H*,4*H*)-二酮衍生物(Scheme 15). 这种光化学策略的优点包括一锅法、原子经济性高、反应底物广泛、易于放大以及操作简单, 在日光下即可发生反应, 并且克级反应也能以较高的产率获得目标产物. 此外, 通过该方法仅需一步即可得到 HIV-1RT 抑制剂的前体氮尿嘧啶-AzT, 进



图式 13 3-烷基化香豆素的合成及其反应机理

**Scheme 13** Synthesis of 3-alkylated coumarin and its reaction mechanism

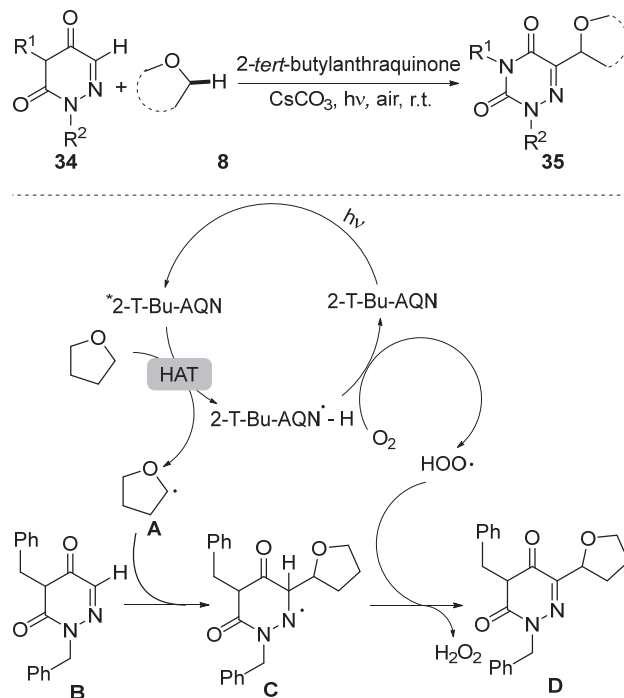


图式 14 量子点介导的四氢呋喃  $\alpha$ -位烯基化反应

**Scheme 14** Quantum dot-mediated  $\alpha$ -site alkenylation of tetrahydrofuran

一步证明了该方法在药物化学合成中的实用性。作者提出了可能的反应机制：最初，2-T-Bu-AQN 在光催化下产生 $^*2\text{-T-Bu-AQN}$ 。随后，THF 与 $^*2\text{-T-Bu-AQN}$ 之间发生氢原子转移(HAT)得到 $\alpha$ -氧自由基 A 和 2-T-BuAQN-H 化合物。随后，2-T-Bu-AQN-H 被氧气氧化生成 2-t-Bu-AQN，同时生成 $\text{HO}_2$ 自由基。之后 $\alpha$ -氧自由基 A 与化合物 B 发生反应得到自由基中间体 C，最终和 $\text{HO}_2$ 自由基反应产生 $\text{H}_2\text{O}_2$ 和最终产物 D。

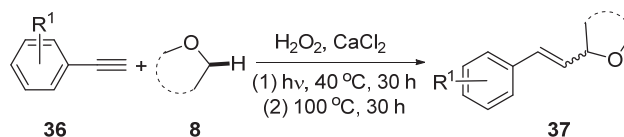
2022 年，赵金浩、梁永明等<sup>[55]</sup>报道了一种四氢呋喃与各种末端炔烃的烷基化反应。即以 $\text{H}_2\text{O}_2$ 为自由基引发剂和氧化剂，以 $\text{CaCl}_2$ 为干燥剂在 $40^\circ\text{C}$ 可见光照射下反应 30 h 或加热条件下即可得到各种 2-乙烯基杂环衍生物(Scheme 16)。该方法可以由光照或加热两种不同的策略实现，当苯环上有供电子基团(Me、OMe、Et)



图式 15 6-氧烷基化-1,2,4-三嗪-3,5(2H,4H)-二酮衍生物的合成及其反应机制

**Scheme 15** Synthesis of 6-oxakylated-1,2,4-triazine-3,5(2H,4H)-dione derivatives and its reaction mechanism

或吸电子基团(F、Cl、Br)时，均能以较高的产率获得目标产物，但是当取代基为强吸电子基团(COOMe、CN)时，产率略有下降。值得注意的是，当底物为 3-苯基-1-丙炔时，使用可见光催化能够得到目标产物，但仅在加热条件下则不能得到目标产物。

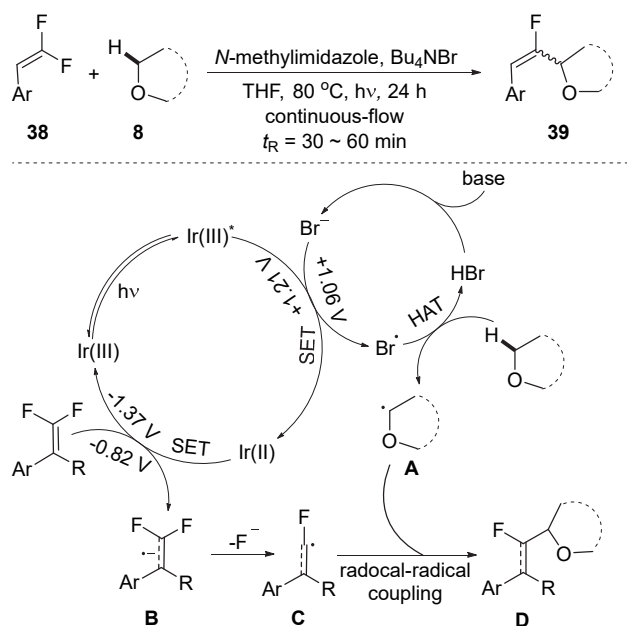


图式 16  $\text{H}_2\text{O}_2$  介导的端炔的氢化烷基化反应

**Scheme 16**  $\text{H}_2\text{O}_2$ -mediated hydroalkylation of terminal alkynes

同年，邓红平等<sup>[56]</sup>开发了一种在可见光介导下利用偕二氟烯烃对四氢呋喃/噻吩 $\alpha\text{-C-H}$ 键进行单氟烯基化的方法(Scheme 17)。该方法将光催化和溴引导的氢原子转移结合起来，用于醚、酰胺和脂肪醛的 $\text{C-H}$ 键官能团化，使用连续流动技术可以进行大规模制备，反应时间大幅减少。作者根据开/关光实验、荧光淬灭实验、自由基捕获实验和动力学同位素实验(KIE)提出了一个合理的反应机制。首先，在可见光照射下，基态 $\text{Ir}^{\text{III}}$ 转化为激发态 $^*\text{Ir}^{\text{III}}$ ，然后 $^*\text{Ir}^{\text{III}}$ 氧化溴阴离子得到溴自由基和 $\text{Ir}^{\text{II}}$ ，溴自由基从四氢呋喃/噻吩 $\alpha\text{-C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ 键中夺取一个氢原子形成烷基自由基 A。另一方面， $\text{Ir}^{\text{II}}$ 被偕二氟烯烃氧化，重新生成基态的光催化剂 $\text{Ir}^{\text{III}}$ ，并产生自

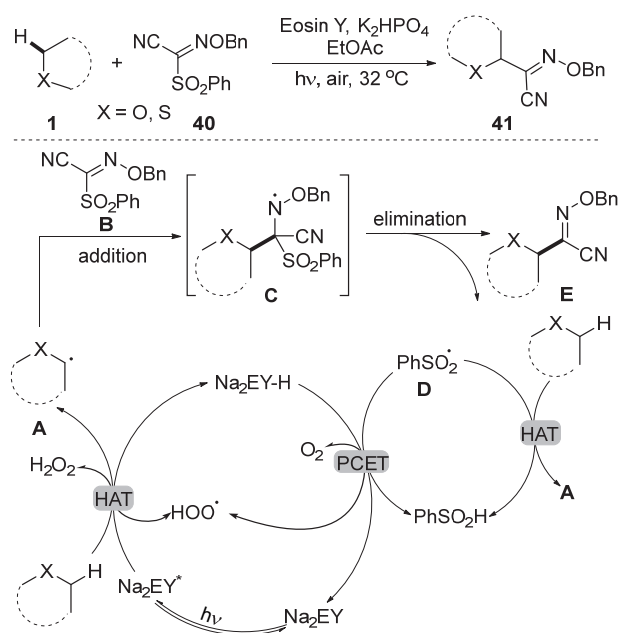
由基阴离子中间体 **B**. 中间体 **B** 经过脱氟处理得到单氟烯基自由基 **C**, 随后与自由基 **A** 发生偶联反应得到目标产物 **D**.



图式 17 醚、酰胺和脂肪醛的单氟烯化反应及其反应机理  
Scheme 17 Monofluoroalkylation of ethers, amides and aliphatic aldehydes and their reaction mechanisms

2022 年, Guin 等<sup>[57]</sup>报道了惰性醚、酰胺、醇和胺以及烷烃的光催化 C(sp<sup>3</sup>)-H 肟醚化反应(Scheme 18). 该反应以廉价的 Eosin Y 为催化剂, 以空气为唯一的氧化剂, 具有良好的官能团耐受性和可扩展性等优点. 该方法还用于合成反应活性较低的非环状醚类化合物, 对于环状和非环状的硫化物也具有较好的耐受性. 作者提出了一个可能的反应机理: 激发态的 Na<sub>2</sub>EY 催化底物经过 HAT 过程生成碳自由基 **A**. 随后肟基 **B** 与碳自由基 **A** 发生加成反应得到氮自由基 **C**, 经消除反应后生成苯磺酰基自由基 **D** 与目标产物 **E**. 苯磺酰基自由基 **D** 可能与底物 **1** 发生反应得到碳自由基 **A**. 随后, Na<sub>2</sub>EY-H 可能经历质子耦合电子转移过程(PECT)或 HAT 过程生成过氧羟基自由基, 或被苯磺酰基自由基 **D** 氧化重新生成 Na<sub>2</sub>EY, 完成催化循环.

2022 年, 胡喜乐和 Wenger 等<sup>[58]</sup>开发了一种新型的异喹啉衍生的二芳基酮类光催化剂, 用于实现杂芳烃与各种烷烃以及醛类化合物的脱氢交叉偶联反应(Scheme 19). 即在蓝光照射下, 以氧气作为氧化剂, 乙腈/二氯乙烷(V:V=2:1)作混合溶剂, 在三氟乙酸的作用下实现了杂芳烃与各种烷烃以及醛类化合物的 C-H/C-H 偶联反应. 该反应底物范围广, 在室温下即可进行, 对于各种烷烃能够以中等至优异的产率获得目标产物, 当

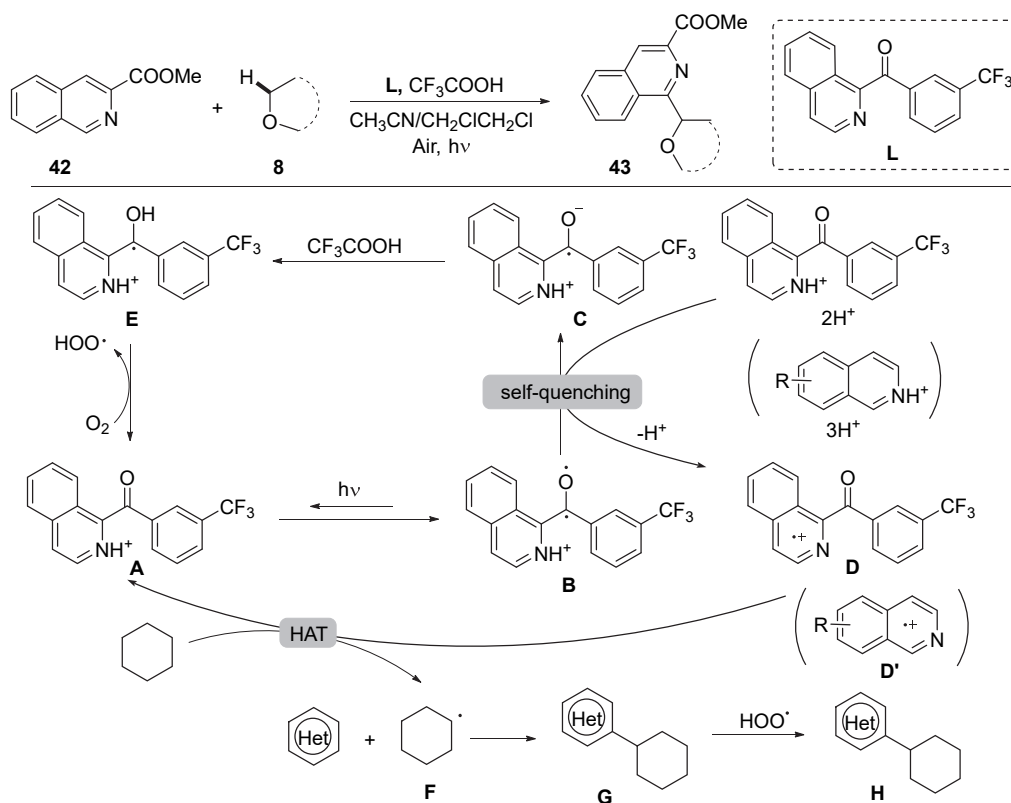


图式 18 醚、酰胺、醇和胺的  $\alpha$ -位肟醚化反应  
Scheme 18 Alpha-position oxime etherification of ethers, amides, alcohols and amines

底物为各种环醚或线性醚时, 能够选择性地与  $\alpha$ -H 发生偶联反应, 同时以相似甚至更高的产率获得目标产物. 作者提出了可能的反应机理: 在光照下, 光敏剂 **A** 在光照下得到化合物 **B**. 后者被另一分子杂环底物(具有类喹啉单元)淬灭, 形成 **C** 和 **D** (**D'**). 物种 **C** 在酸性条件下发生质子转移形成酮基自由基 **E**. 酮基自由基 **E** 与 O<sub>2</sub> 发生反应重新生成光敏剂 **A**. 同时, 物种 **D** (**D'**)从烷烃中夺取一个氢原子得到烷基自由基 **F**, 后者与杂环化合物发生反应得到中间体 **G**, 中间体 **G** 进一步被过氧自由基氧化得到目标产物 **H**.

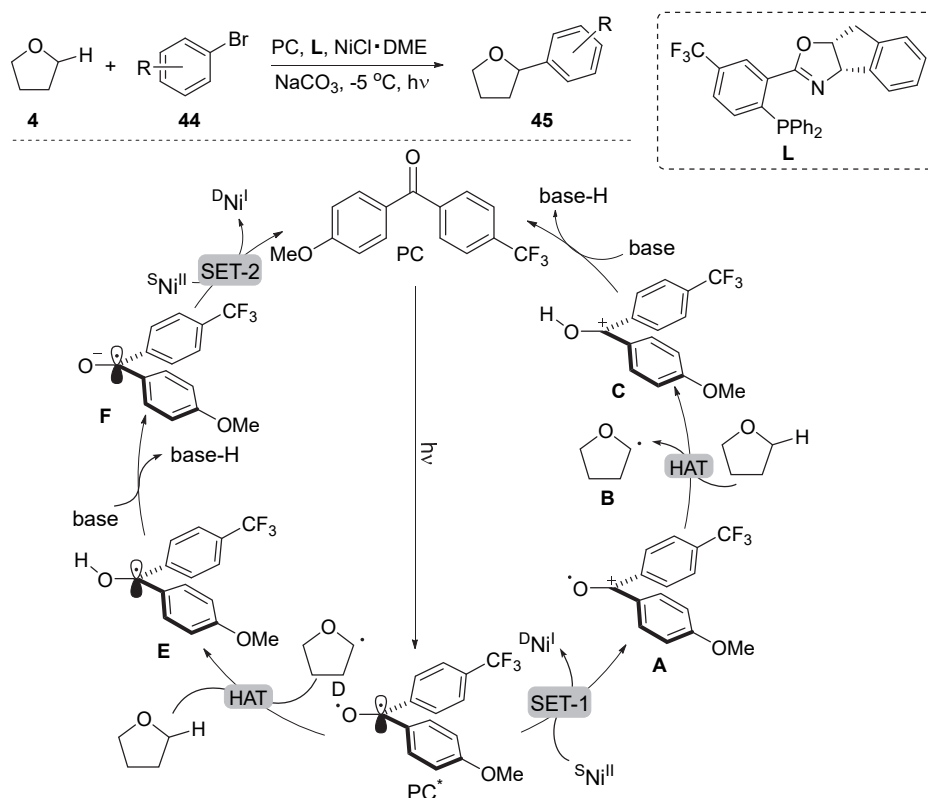
2023 年, 王敏燕和孔望清等<sup>[59]</sup>将光催化与镍催化结合起来, 实现了由无导向基团的碳氢化合物到手性分子的合成(Scheme 20). 即在光催化下, 以碳酸钠为碱, NiCl<sub>2</sub>·DME 为镍催化剂, 二苯基酮为光催化剂, -5 °C 条件下实现了无导向基团的氧杂环化合物的 C-H 官能团化反应. 该反应在非常温和的条件下进行, 底物范围广, 对于多种氧杂环、(杂)芳基和烯基溴, 均具有良好的官能团兼容性和优异的对映选择性. 此外, 当底物为四氢呋喃时, 该反应还可以通过在 3-位连接不同的取代基, 从而选择性地活化 2-位或 5-位的 C-H 键. 作者根据 KIE 实验, 密度泛函理论(DFT)计算等提出了一个可能的反应机理: 首先, 光敏剂 **PC** 在可见光照射下得到 PC\*, 随后将单重激发态的 <sup>1</sup>Ni 络合物还原为双重态的 <sup>3</sup>Ni 络合物, 并生成 **A**. **A** 能够夺取四氢呋喃中的一个氢原子生成碳自由基中间体 **B** 以及中间体 **C**, 随后 **C** 去质





图式 19 异喹啉衍生的光催化剂介导的 C—C 键偶联反应及其反应机制

Scheme 19 Isoquinoline-derived photocatalyst-mediated C—C bond coupling reaction its reaction mechanism



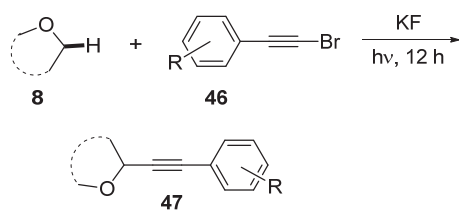
图式 20 光/镍双催化的氧杂环对映选择性 C—H 官能团化反应

Scheme 20 Enantioselective C—H functionalization of oxacycles via photo/nickel dual catalysis

子化重新生成PC. 或者PC\*也可以与四氢呋喃发生氢原子转移生成碳自由基D与酸性醇自由基E, 进一步去质子化得到F. F能够将单重态的<sup>1</sup>Ni络合物还原成<sup>1</sup>Ni, 并重新生成PC完成催化循环.

### 1.1.3 光催化醚 $\alpha$ -位 C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>3</sup>)键的构建

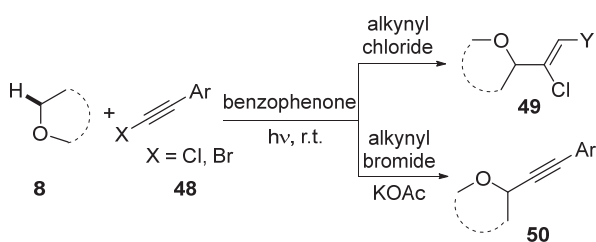
2020年, 王敏等<sup>[60]</sup>在光催化下, 使用醚与各种炔基溴化物反应, 实现了醚  $\alpha$ -C-H 键的炔化(Scheme 21). 该反应不需要外加光催化剂, 在室温下光照 12 h, 通过四氢呋喃与炔基溴化物的直接偶联, 从而获得广泛的目标产物, 自由基抑制实验表明该反应可能经历一个自由基历程.



图式 21 光催化  $\alpha$ -炔基醚类衍生物的合成

Scheme 21 Photocatalytic synthesis of  $\alpha$ -alkynyl ether derivatives

2020年, Hashmi 等<sup>[61]</sup>报道了一种可见光诱导的醚类、醇类、酰胺类  $\alpha$ -C(sp<sup>3</sup>)-H 键官能团化方法(Scheme 22). 该反应不需要金属催化、在室温下即可反应, 并且对碳环、氮杂环具有良好的耐受性, 其中二苯基酮不仅可以作为光催化剂, 同时促进了 C-H 键的断裂. 值得注意的是, 当反应底物为氯乙炔衍生物时, 该反应可以生成各种氯乙烯, 主要以 E 构型存在; 而当底物为溴乙炔衍生物时, 并且在碱存在的条件下, 反应产物为各种炔烃.



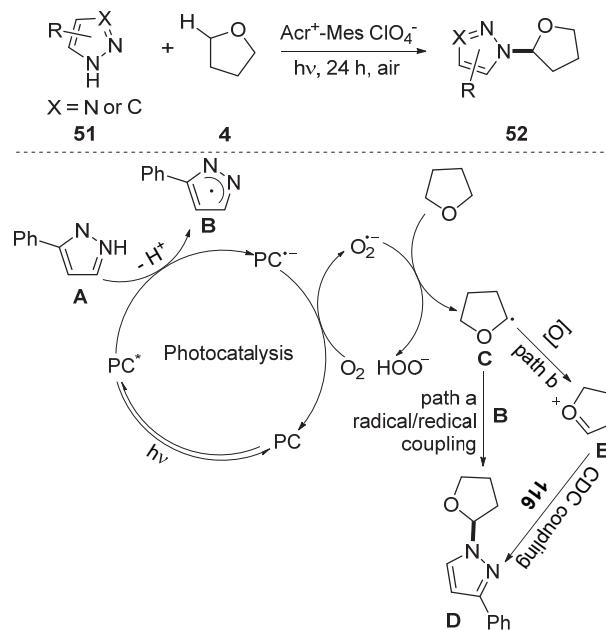
图式 22 可见光介导的烯炔/炔烃的选择性合成

Scheme 22 Visible light-mediated selective synthesis of olefins/alkynes

## 1.2 光催化醚 $\alpha$ -位 C-N 键的构建

2017年, 雷爱文等<sup>[62]</sup>实现了可见光催化下四氢呋喃与各种唑类化合物的自由基交叉偶联, 合成了各种二唑或三唑衍生物(Scheme 23). 该方法不需要金属, 以空气为氧化剂进行反应, 对各种唑类化合物耐受性较好, 遗憾的是, 该方法不适用于 1,2,4-三唑衍生物的合成, 并且当唑环上含有吸电子基团时产率较低. 以 3-苯基吡

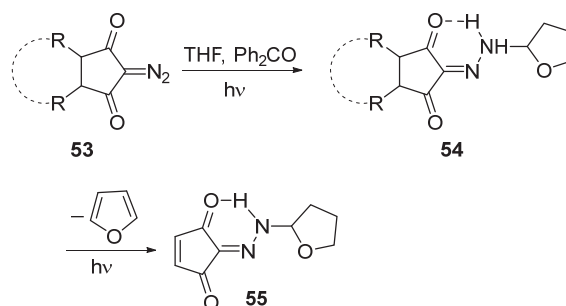
啉为例, 作者提出了一个可能的反应机理: 首先, PC 在光催化下生成\*PC, 随后与吡啶类化合物 A 反应生成氮中心自由基 B 和 PC<sup>-</sup>. 接下来 PC<sup>-</sup>被 O<sub>2</sub> 氧化, 同时生成 O<sub>2</sub><sup>-</sup>和 PC. 然后, O<sub>2</sub><sup>-</sup>从四氢呋喃上夺取一个氢原子生成自由基中间体 C. 中间体 C 和 B 通过自由基-自由基交叉偶联得到目标产物 D(路径 a). 自由基中间体 C 也可以进一步被氧化为阳离子中间体 E(路径 b). E 与 A 通过交叉脱氢偶联(CDC)机制形成产物 120.



图式 23 N-烷基唑类化合物的合成

Scheme 23 Synthesis of N-alkyl azoles

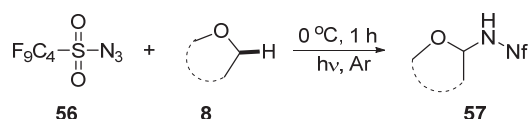
2018年, Nikolaev 等<sup>[63]</sup>开发了一种利用可见光介导的四氢呋喃与各种 2-重氮环戊烷-1,3-二酮的自由基环化反应(Scheme 24). 该方法以二苯甲酮作为光催化剂, 获得了一系列 N-烷基化产物, 进一步光照后则会消除呋喃环, 生成环戊烯-1,2,3-三酮-2-N-(烷基)胺. 此外, 碳环重氮二酮光解之后只会获得 Wolff 重排产物, 而且能够以优异的产率得到目标产物.



图式 24 环戊烯-1,2,3-三酮-2-N-(烷基)胺的合成

Scheme 24 Synthesis of cyclopentene-1,2,3-trione-2-N-(alkyl)-hydrazones

2019年, Jahn等<sup>[64]</sup>在无过渡金属的条件下, 以九氟丁基磺酰叠氮化物为氮源, 在可见光介导下, 通过一锅两步法实现了四氢呋喃  $\alpha$ -位的氨化(Scheme 25). 该方法不仅适用于芳香醚, 对于脂肪醚也同样适用. 值得注意的是, 该方法产生的氮气是唯一的副产物, 并且当  $R^2$  为甲基或者苯基时, 通常不易脱去的全氟丁基磺酰基能够在温和的条件下与苯化钠发生反应后脱去, 得到各种游离胺, 开拓了该方法的实用性.



图式 25 光催化醚的  $\alpha$ -位键氨化反应

Scheme 25 Photocatalyzed  $\alpha$ -site bonded ammonification of ethers

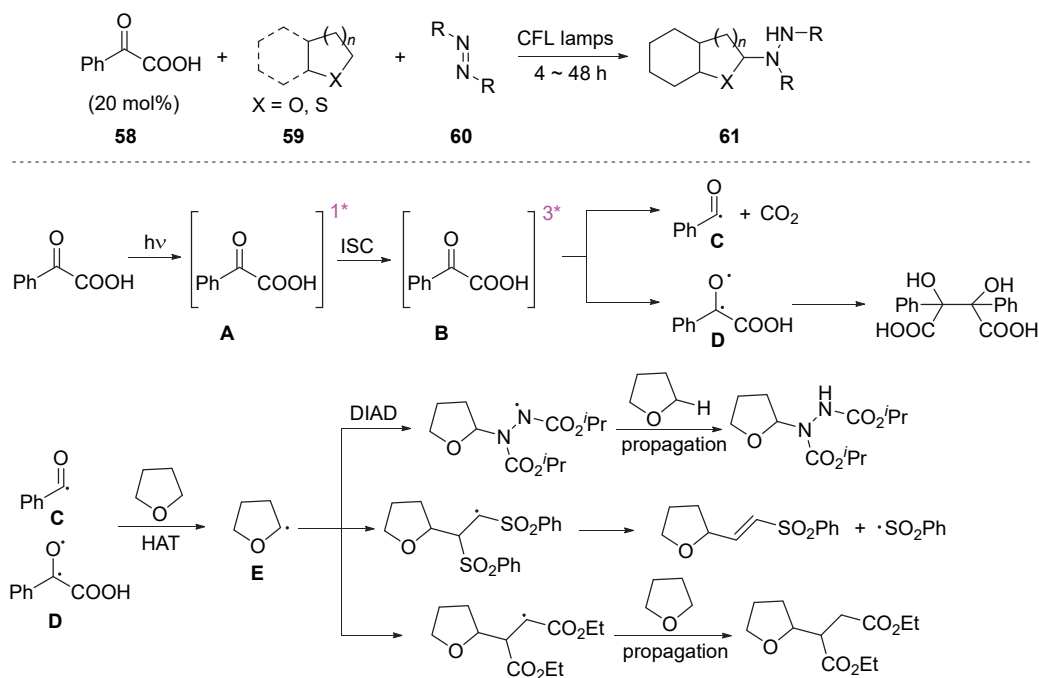
2020年, Kokotos等<sup>[65]</sup>使用了一种实用且高效的杂环 C—H 键活化试剂即苯甲酰甲酸(PhCOCOOH), 在可见光催化下, 不仅可以实现氮、氧杂环  $\alpha$ -位的氨化, 而且还可以实现研究较少的含硫杂环  $\alpha$ -位的氨化(Scheme 26). 该反应具有较高的原子经济性和步骤经济性, 对于各种醚类化合物均能以中等至优异的产率获得目标产物. 作者根据相关文献<sup>[66]</sup>提出了可能的反应机制: 苯甲酰甲酸在光催化下得到单线激发态化合物 **A**, 并通过系间窜越(ISC)到三线激发态化合物 **B**, 然后分解为自由基中间体 **C** 和 **D**. 当 THF 存在时, 自由基中间体 **C** 和 **D** 从四氢呋喃中夺取一个氢原子, 产生自由基 **E**, **E** 再与

各种自由基中间体反应得到目标产物.

2021年, Noël等<sup>[67]</sup>将十聚钨酸盐(TBADT)与自由基极性-交叉反应结合起来, 利用可见光催化四氢呋喃与各种含氮化合物反应, 成功实现了四氢呋喃  $\alpha$ -位的杂芳基化(Scheme 27). 该方法不仅适用于氧杂环的  $\alpha$ -位官能团化, 而且对于研究较少的硫杂环、氮杂环的  $\alpha$ -位官能团化也同样适用, 当底物中同时含有氧原子和硫原子时, 优先进行硫原子  $\alpha$ -位的官能团化. 遗憾的是, 该方法不适用于未活化的脂肪醚. 通过加入自由基抑制剂四甲基哌啶氧化物(TEMPO)后, 反应被抑制, 这一结果表明该反应涉及自由基机理, 作者提出了一种可能的作用机制: 在可见光催化下, 激发态的 TBADT(\*W)与四氢呋喃反应产生自由基中间体 **A**, 随后被 TBHP 氧化形成稳定的亲电碳氧鎓离子 **B**, 最后被杂芳烃捕获得到目标产物 **C**.

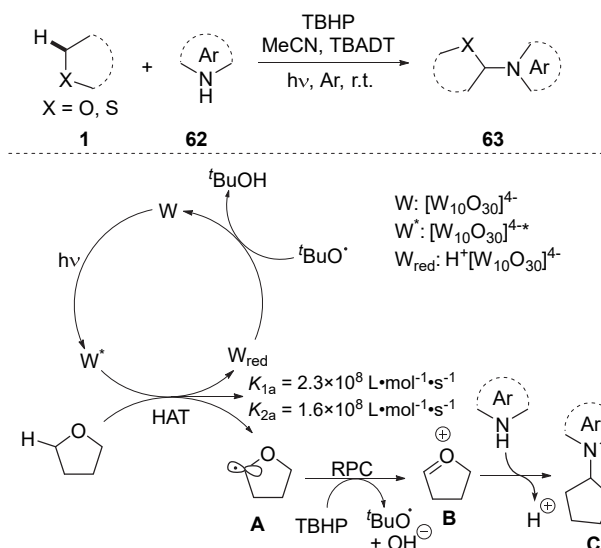
2022年, Roy 和 Chatterjee等<sup>[68]</sup>使用 *N*-溴代丁二酰亚胺(NBS)与四氢呋喃形成EDA复合物(电子给体-受体复合物), 并与重氮化合物反应构建了一系列四氢呋喃氨化产物(Scheme 28). 该方法反应时间短、不需要金属、光催化剂, 也适用于氮杂环和硫杂环的氨化. 在对底物适用范围进行探究时发现, 底物上无论是供电子基团(如 Me 和 MeO)还是吸电子基团(F, Cl, Br 和 CF<sub>3</sub>), 均能以高产率得到相应产物.

2022年, König 和 Jurberg等<sup>[69]</sup>在可见光介导下, 报道了一种两步合成氨基醇的方法(Scheme 29). 该方法



图式 26 苯甲酰甲酸催化的  $\alpha$ -C—H 键官能团化

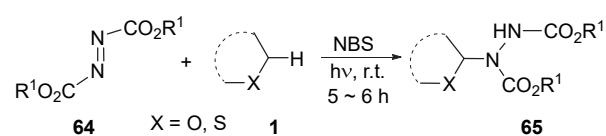
Scheme 26 Benzoylformic acid-catalyzed functionalization of  $\alpha$ -C—H bonds



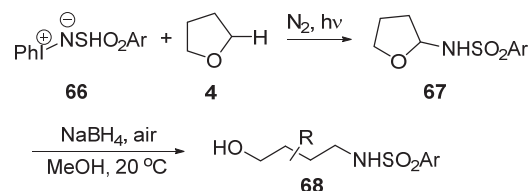
图式 27 十聚钨酸盐介导的 C(sp<sup>3</sup>)-H 键杂芳基化及其反应机制

**Scheme 27** Decatungstate-Mediated C(sp<sup>3</sup>)-H bond Heteroarylation

以各种环醚与亚胺碘酮为底物, 在氮气保护下, 20 °C 反应 20 min 即可得到目标产物, 进一步经过甲醇和硼氢化钠处理能够得到氨基酸。该方法反应条件温和, 底物上不论是带有吸电子取代基还是供电子取代基, 依然能够以中等至优异的产率获得目标产物。



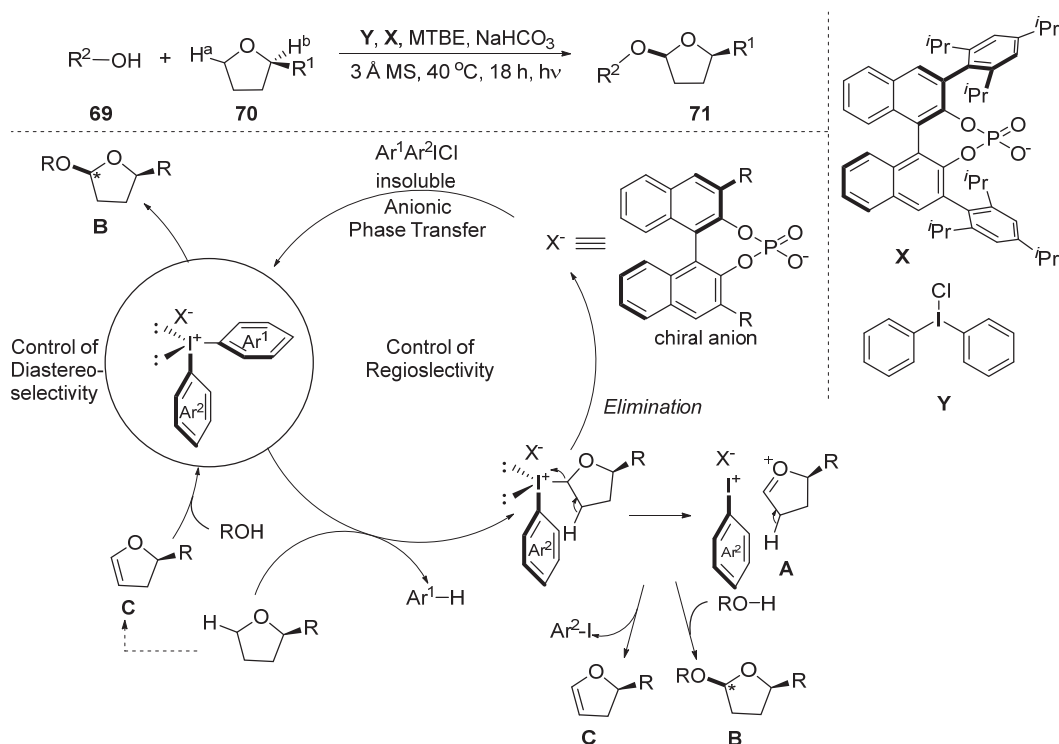
图式 28 EDA 复合物介导的四氢呋喃 α-位氨化反应  
**Scheme 28** EDA complex-mediated α-site amination of tetrahydrofuran



图式 29 可见光促进的环醚与亚胺碘酮的 C-H 氨化反应  
**Scheme 29** Visible light-enhanced C-H amination of cyclic ethers with iminoiodinanes

### 1.3 光催化醚 α-位 C—O 键的构建

2018 年, Toste 等<sup>[70]</sup>通过将具有光化学活性的二芳基碘鎓盐与阴离子相转移催化剂相结合, 在可见光催化下, 实现了环状醚 C(sp<sup>3</sup>)-H 键的缩醛化反应(Scheme 30). 该方法使用醇亲核试剂对吡喃和呋喃的缩醛反应进行立体和区域化学选择性控制, 从而获得了控制外环缩醛碳立体构型的能力。同时, 由于手性磷酸酯的存在, 因此可以选择性地生成反式或顺式缩醛, 该策略也可以

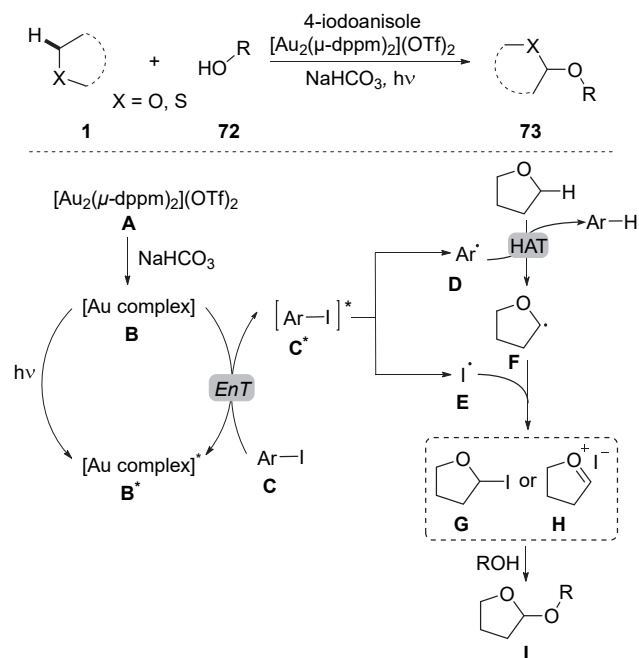


图式 30 光催化 α-C-H 键的缩醛化反应及其反应机理  
**Scheme 30** Photocatalytic α-C-H bond acetalization reaction and its reaction mechanism



用于控制涉及该类试剂的自由基介导的不对称转化。通过自由基捕获实验以及相关文献报道<sup>[71]</sup>, 提出了两种可能的作用机制: 一种是醇直接捕获最初形成的离子对氧鎓中间体 **A** 得到产物 **B**; 另一种是将 **A** 转化为二氢呋喃 **C**, 二氢呋喃 **C** 经过酸介导转化为 **B**。

2020 年, Hashmi 等<sup>[72]</sup>开发了一种四氢噻吩、吡咯烷以及醚类化合物与各种醇的 C(sp<sup>3</sup>)-H 脱氢交叉偶联反应。即以 [Au<sub>2</sub>(μ-dppm)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub> 为催化剂、4-碘苯甲醚为前体, 在蓝光照射下以优异的产率获得了各种缩醛化合物 (Scheme 31)。该方法适用于各种伯醇、仲醇, 不论是脂肪醚还是芳香醚, 依然能够以优异的产率获得目标产物, 对于具有手性中心的醇类也不会导致消旋化产物的生成。该方法为天然产物和药物分子的后期修饰提供了一条新的策略, 具有广阔的应用前景。作者提出了一个可能的反应机理: 化合物 **A** 与 NaHCO<sub>3</sub> 形成金配合物 **B**。B 在蓝光照射下可得到激发态的 B\*。然后, 碘苯 **C** 与 B\* 通过能量转移过程 (EnT) 转化为其激发态 C\*, 随后发生均裂, 生成芳基自由基 **D** 和碘自由基 **E**。随后, 芳基自由基 **D** 通过 HAT 过程从四氢呋喃 α-位夺取一个氢原子生成一个四氢呋喃自由基 **F**。随后, 自由基 **F** 与碘自由基 **E** 发生自由基-自由基偶联生成 2-碘四氢呋喃 **G**。它也可能被氧化成碳氧鎓离子 **H**。最后 **G** 与醇发生反应得到目标产物 **I**。

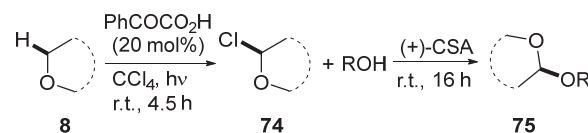


图式 31 金催化杂环化合物的 α-位烷氧化反应

Scheme 31 Gold-catalyzed α-site alkane oxidation of heterocyclic compounds

2022 年, Kokotos 等<sup>[73]</sup>开发了一种温和、无金属催化、操作简便的含氧杂环 C—H 键缩醛化反应 (Scheme

32)。该方法以苯乙醛酸作光催化剂、四氯化碳为溶剂, 利用光催化四氢呋喃与各种醇通过自由基偶联反应生成了各种缩醛衍生物。该反应对于具有烯烃、炔烃、酰胺、酯、醚、卤素以及胺的醇类化合物均具有较好的耐受性, 在日光下或者家用型灯泡照射下能够以优异的产率获得目标产物。

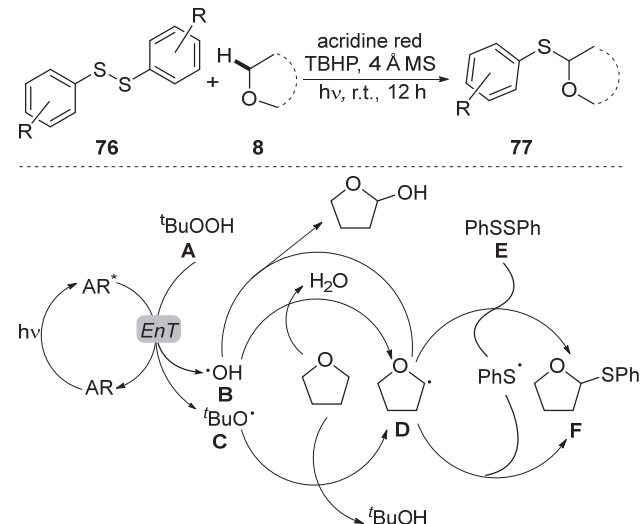


图式 32 光催化醚 α-位烷氧化反应

Scheme 32 Photocatalytic oxidation of ether α-positions

#### 1.4 光催化氧/硫醚 α-位 C—S 键的构建

2016 年, 李品华和王磊等<sup>[74]</sup>开发了一种光催化醚类化合物与二芳基二硫醚的直接硫醇化反应 (Scheme 33)。该方法以 TBHP 为氧化剂、以易降解的吡啶红为光催化剂、以简单易得的二芳基二硫醚为前体, 在室温下实现了四氢呋喃 α-芳基硫醚的合成。该方法适用于各种对称醚以及不对称醚, 对于不对称醚而言能够以优异的产率得到其同分异构体。此外, 该方法不会受到邻位基团空间位阻的影响, 即便是带有两个邻位基团也依然能够以优异的产率获得目标产物。作者根据自由基抑制实验、KIE 实验提出了一个可能的反应机理: 首先, 吡啶红 (AR) 在绿光 LED 照射下转变为其激发态 AR\*。然后, 形成的 AR\* 与过氧化叔丁醇 **A** 通过能量转移产生羟基自由基 **B** 和叔丁氧基自由基 **C**, 同时 AR\* 被还原成基态 AR。随后, **B** 或 **C** 从四氢呋喃的 α-位夺取一个氢原子,

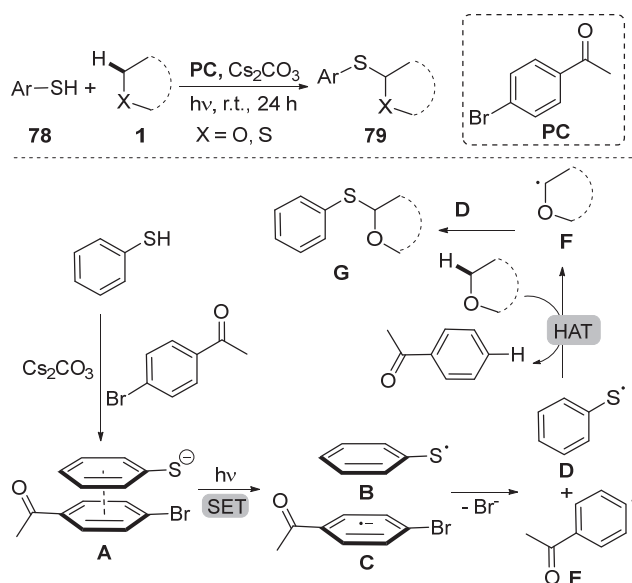


图式 33 光催化芳基硫醚衍生物的合成及其反应机制

Scheme 33 Synthesis of photocatalytic tetrahydrofuran α-aryl thioether and its reaction mechanism

得到碳自由基中间体 **D**。得到的 **D** 与二苯基二硫醚 **E** 反应得到目标产物 **F** 和一个苯硫基自由基。另一方面, 苯硫基自由基也能被碳自由基中间体 **D** 捕获得到目标产物 **F**。

2021 年, Akiyama 等<sup>[75]</sup>将单电子转移与氢原子转移结合起来, 以碳酸铯为碱, 利用可见光催化实现了硫醇与氧醚的自由基偶联反应(Scheme 34)。该反应不需要过渡金属、强氧化剂以及光敏剂, 而使用对溴苯乙酮与硫醇形成电荷转移(EDA)复合物来促进反应的进行, 为光催化醚  $\alpha$ -位 C—S 键的构建提供了一种更加绿色的合成策略。作者根据 KIE 实验, 观察到有微量的 4-氘代苯乙酮生成, 表明了是由芳基自由基从四氢呋喃  $\alpha$ -位中夺取了一个氢原子。自由基抑制实验表明了该反应可能经历一个自由历程, 作者根据相关文献<sup>[76]</sup>提出了一个可能的反应机制: 首先, 在  $\pi$ - $\pi$  键的相互作用下, 硫醇盐与 4-溴苯乙酮形成 EDA 复合物 **A**。随后在可见光照射下通过单电子转移产生一个硫自由基 **B** 以及芳基溴自由基阴离子 **C**。然后, 芳基溴自由基阴离子 **C** 失去一个溴阴离子生成苯硫自由基中间体 **D** 和苯乙酮自由基 **E**, 随后 **E** 通过氢原子转移从烷烃中夺取一个氢原子, 生成烷基自由基 **F**。最后, 烷基自由基 **F** 与硫芳基自由基中间体 **D** 发生反应得到目标产物 **G**。

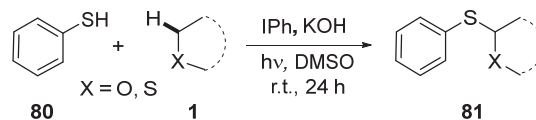


图式 34 EDA 复合物介导的醚的  $\alpha$ -C—S 键的构建及其反应机制

**Scheme 34** Construction of  $\alpha$ -C—S bonds of photocatalytic heterocyclic compounds and their reaction mechanisms

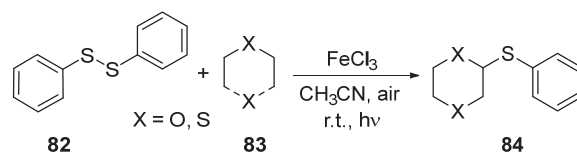
同年, 夏成峰等<sup>[77]</sup>报道了一种在可见光介导下利用碘苯与苯硫酚形成 EDA 复合物实现醚类化合物硫醇化的反应(Scheme 35)。该反应条件温和, 操作简便, 不

需要光催化剂, 不仅适用于氧杂环, 同时适用于各种硫杂环以及氮杂环  $\alpha$ -C—S 键的构建。值得注意的是, 该方法能够用于合成一种选择性的 CRT<sub>h</sub>2 受体硫代苯并咪唑, 并且能够以中等至优异的产率得到目标产物。



图式 35 光催化醚类化合物  $\alpha$ -C—S 键的构建  
**Scheme 35** Synthesis of photocatalytic thiol derivatives

2022 年, Laulhé 等<sup>[78]</sup>以廉价易得的  $\text{FeCl}_3$  为原料, 在可见光催化下, 通过电子从配体到金属的转移过程(LMCT)实现了酰胺、酰胺衍生物以及醚类化合物的 C—H 键硫化反应(Scheme 36)。该反应在室温下即可进行, 对于具有 Boc 或甲磺酰基保护的胺、腈、卤素以及磺酰胺, 依然具有较好的耐受性。当底物为线性醚或环醚时依然能够以中等至优异的产率获得目标产物。值得注意的是, 当底物为 2-甲基四氢呋喃时, 也能以中等的产率得到两个非对映异构体。



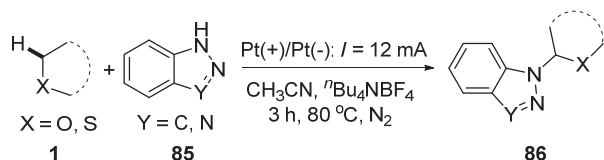
图式 36 光催化经 LMCT 过程的醚类化合物  $\alpha$ -C—S 键的构建

**Scheme 36** Photocatalytic construction of  $\alpha$ -C—S bonds of ethers via LMCT process

## 2 电催化氧/硫醚 $\alpha$ -位官能团化

2017 年, 雷爱文等<sup>[79]</sup>开发了一种电催化醚类与各种氮类化合物的 C—H、N—H 交叉偶联反应。该方法不需要任何过渡金属以及氧化剂催化, 以铂作正、负极,  $\text{CH}_3\text{CN}$  为溶剂, 四丁基四氟硼酸铵( $\text{tBu}_4\text{NBF}_4$ )为电解质, 通过分子间氧化得到了一系列醚  $\alpha$ -位氮化产物(Scheme 37)。该方法适用于各种氧杂环、硫杂环、氮杂环  $\alpha$ -C—N 键的构建, 对各种苄基和烯丙基的  $\alpha$ -C( $\text{sp}^3$ )-H 键也具有良好的耐受性。此外, 克级反应也能够以 64% 的产率获得目标产物, 进一步证明了该方法在大规模制备中的可行性。

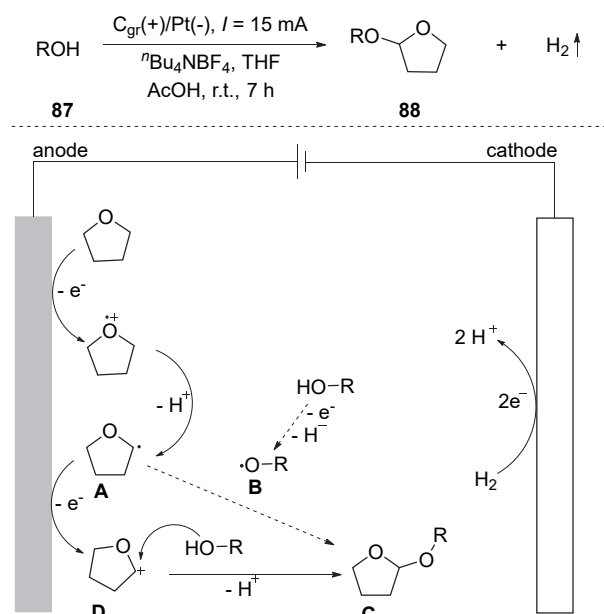
2021 年, Patureau 等<sup>[80]</sup>利用电催化实现了四氢呋喃与各种醇的 C—H/O—H 交叉脱氢偶联反应(Scheme 38)。该方法可用于羟基的电化学脱氢保护, 并且氢气是唯一的副产物。当底物为各种芳香醇时, 即便是碳链末端带有苯酚的芳香醇, 依旧能够与四氢呋喃发生反应, 且产



图式 37 电催化二氮唑/三氮唑类衍生物的合成

**Scheme 37** Electrocatalytic synthesis of diazole/triazole derivatives

率中等至优异。遗憾的是,当底物为脂肪族羟基时,仅有微量的产物产生。作者提出了一个可能的反应机理:首先,四氢呋喃发生单电子氧化,随后失去一个质子产生一个碳自由基中间体 **A**。这个碳自由基中间体 **A** 可能与烷氧自由基 **B** 发生反应得到目标产物 **C**; 此外,碳自由基中间体也有可能失去一个电子得到碳正离子 **D**,然后再与醇类化合物发生偶联反应并失去一个氢离子得到目标产物 **C**。

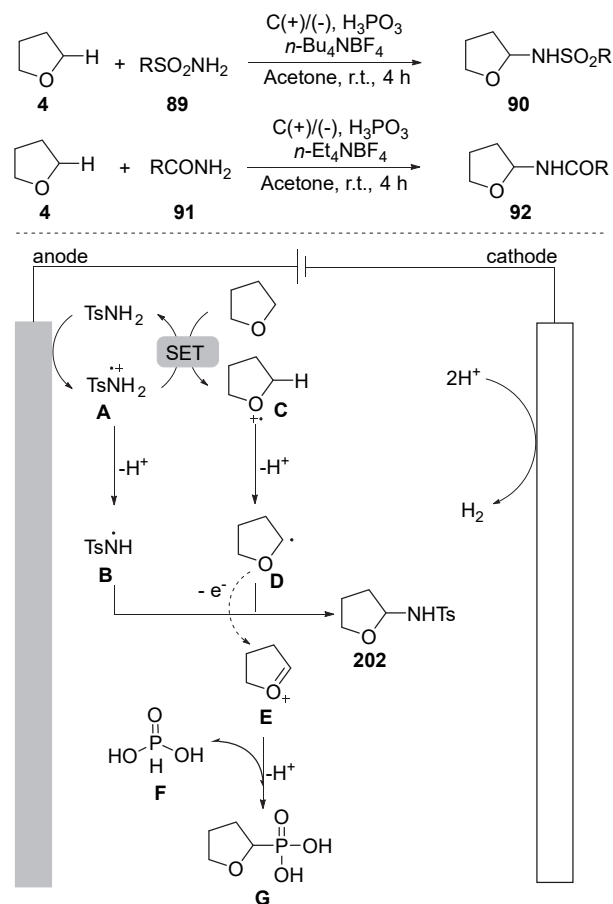


图式 38 电催化缩醛衍生物的合成及其反应机制

**Scheme 38** Synthesis of electrocatalytic acetal derivatives and their reaction mechanism

2023 年,汪清民等<sup>[81]</sup>在电化学条件下,以丙酮为溶剂,四丁基四氟硼酸或四乙基四氟硼酸胺为电解质,利用亚磷酸辅助,实现了四氢呋喃  $\alpha$ -位氨化、磺酰化反应(Scheme 39)。该反应底物范围广,不需要额外的氧化剂及过渡金属催化,在室温下即可发生反应,反应时间短。此外,当底物为克量级反应时,该反应依然能够以 77% 的产率获得目标产物,证明了该方法在大规模有机合成中的潜在应用。作者根据 KIE 实验,自由基捕获实验,竞争实验乙基循环伏安法等提出了一个可能的反应机理:首先,磺胺类化合物在阳极氧化形成相应的自由基阳离子 **A**,随后去质子化生成自由基中间体 **B**。同时,

THF 被阳离子中间体氧化成自由基阳离子 **C**,其去质子化产生自由基中间体 **D**。此外, **D** 也可以失去一个电子得到阳离子产物 **E**,并被亚磷酸 **F** 氧化得到化合物 **G**。**B** 和 **D** 交叉偶联得到四氢呋喃  $\alpha$ -位磺酰胺化产物 **H**。同时,质子在阴极被还原产生氢气。

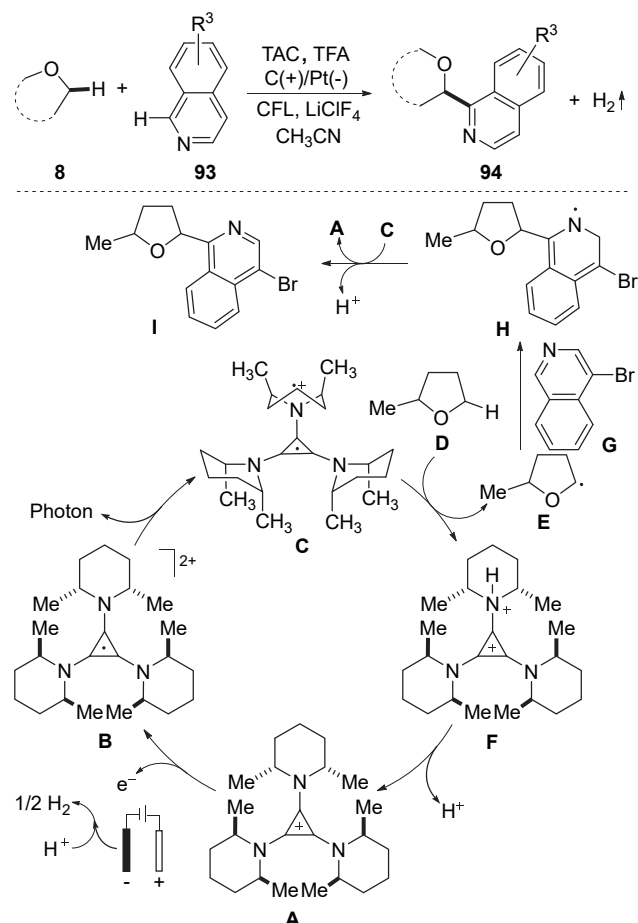
图式 39 亚磷酸辅助的磺胺类和酰胺类电化学  $\alpha$ -四氢呋喃化反应

**Scheme 39** Phosphorous acid-assisted electrochemical  $\alpha$ -tetrahydrofuranation of sulfonamides and amides

### 3 光电协同催化氧/硫醚 $\alpha$ -位官能团化

2020 年, Lambert 等<sup>[82]</sup>将光催化与电催化结合起来,在无化学氧化剂的条件下以三氨基环丙烯离子(TAC)为催化剂,实现了醚  $\alpha$ -C—C 键的构建(Scheme 40)。该反应适用于各种环醚和脂肪醚,对异喹啉、烯烃、炔烃、吡啶和嘌呤均具有较好的耐受性,能够以较高的区域选择性获得目标产物。值得注意的是,醚官能团化过程中的自由基中间体比底物更容易氧化,而光电催化与电催化相比避免了对底物的多次氧化,因此使得该反应能够更加顺利地进行。作者提出了一个可能的反应机理: TAC 双阳离子 **A** 发生电化学氧化(EOX=1.26 V vs. SCE)生成自由基阳离子 **B**。然后在可见光照射下生成氨

基自由基阳离子中间体 **C**，随后从醚类化合物 **D** 中夺取一个氢原子生成碳自由基中间体 **E**，同时生成质子化的 TAC 阳离子 **F**。**E** 生成后可与异喹啉衍生物 **G** 反应生成自由基中间体 **H**，随后发生第二次氧化，并且失去质子得到产物 **I**。同时，TAC 阳离子 **F** 去质子化得到 TAC 催化剂 **A**，从而完成催化循环。

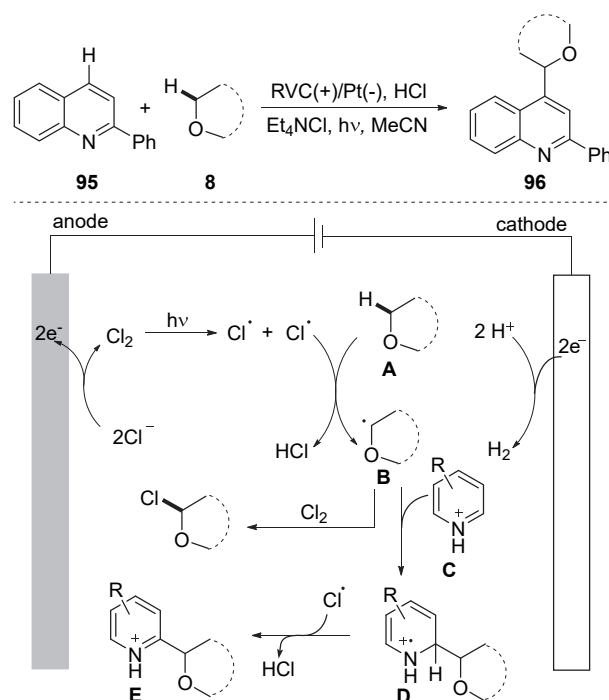


图式 40 光/电协同催化异喹啉衍生物的合成

**Scheme 40** Photo/electric synergistic catalytic synthesis of isoquinoline derivatives

2020 年, 徐海超等<sup>[83]</sup>报道了一种光电协同催化杂芳烃与各种醚的脱氢交叉偶联反应(Scheme 41). 该方法不需要任何金属催化剂或化学氧化剂, 以网状玻璃碳(RVC)为正极、铂为负极, 以四丁基氯化铵为电解质, 乙腈为溶剂, 在可见光介导下实现了各种杂芳烃的烷基化反应. 该反应通过  $\text{Cl}^-$  在阳极氧化生成了  $\text{Cl}_2$  而避免了使用危险的  $\text{Cl}_2$ , 随后在光照下均裂产生两个氯自由基, 从  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—H}$  中夺取了一个氢原子, 从而减少了不必要的烷基氯化物的形成. 作者提出了一个可能的反应机制: 首先,  $\text{Cl}^-$  在阳极氧化产生  $\text{Cl}_2$ , 随后在光催化下均裂生成氯自由基. 氯自由基与化合物 **A** 反应生成一个碳自由基 **B**, 该碳自由基 **B** 可以与质子化的 N-杂环芳烃化

合物 **C** 反应产生一个自由基阳离子中间体 **D**, 然后与 Cl 自由基反应得到目标产物 **E**. 而 C—C 交叉耦合过程中产生的氢离子会在阴极被还原, 从而生成  $H_2$ .



图式 41 光/电协同催化喹啉衍生物的合成

**Scheme 41** Photo/electric synergistic catalytic synthesis of quinoline derivatives

## 4 结论与展望

以四氢呋喃/噻吩为例,对近年来可见光/电催化醚的 $\alpha$ -位官能团化进行了分类总结,并对部分机理进行了详细的阐述,包括 $\alpha$ -位C—C、C—O、C—N、C—S键的构建,这对于使用该类反应进行有机合成研究具有重要意义.上述合成策略表明,通过光/电催化构建含有四氢呋喃、噻吩环的复杂化合物更为高效,同时具有良好的原子经济性、化学选择性、区域选择性和对映选择性等.这一类反应不仅对环境友好,而且克服了传统反应需要金属催化、反应温度高等缺点,使得光/电催化构建醚 $\alpha$ -位碳杂键显示出巨大的合成潜力以及广阔的应用前景.

尽管光/电催化策略已经取得了重大进展,但是在该研究领域中还存在着一些挑战性的问题,例如,光催化虽然大多数反应条件比较温和,但在某些情况下使用的光催化剂较为昂贵;而电催化虽然不需要氧化剂以及还原剂,但是应用于醚  $\alpha$ -位官能团化较为困难,同时面临着部分电极材料昂贵、电解质种类少等缺点;因而继续寻找合适的、廉价绿色的催化体系来进一步拓宽醚类化合物  $\alpha$ -位官能团化也将成为化学家新的研究方向.此外,目前光/电催化构建碳杂键的反应大多集中在 C—C



和 C—N 键, 而 C—O、C—S、C—Se 键的构建相对较少, 因此, 构建温和、高效且简明的 C—O、C—S、C—Se 键的方法还需要化学家的进一步探索。

## References

- [1] Dong, G.-B.; Liu, P.; Yu, X.; Kevlishvili, I.; Lyu, H. *Science* **2021**, 372, 175.
- [2] Qin, Y.; Zhu, L.-H.; Luo, S.-Z. *Chem. Rev.* **2017**, 117, 9433.
- [3] Wang, Z.-C.; Li, Zhen.-J.; Sun, K. *Chin. Chem. Lett.* **2023**, 34, 108045.
- [4] Saleem, M.; Kim, H. J.; Ali, M. S.; Lee, Y. S. *Nat. Prod. Rep.* **2005**, 22, 696.
- [5] Faul, M. M.; Huff, B. E. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2407.
- [6] Jeffrey, J. L.; Terrett, J. A.; MacMillan, D. W. C. *Science* **2015**, 349, 1532.
- [7] Esswein, A. J.; Nocera, D. G. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4022.
- [8] Wan, M.; Meng, Z.-L.; Lou, H.-X.; Liu, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 13845.
- [9] Wang, G.; Xin, X.-D. Wang, Z.-H.; Lu, G.; Ma, Y.-D.; Liu, L. *Nat. Commun.* **2019**, 10, 559.
- [10] Morton, C. M.; Zhu, Q.-L.; Ripberger, H.; Troian-Gautier, L.; Toa, Z. S. D.; Knowles, R. R.; Alexanian, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 13253.
- [11] Mammoli, V.; Bonifazi, A.; Del Bello, F.; Diamanti, E.; Giannella, M.; Hudson, A. L.; Mattioli, L.; Perfumi, M.; Piergentili, A.; Quaglia, W.; Titomanlio, F.; Pignini, M. *Bioorg. Med. Chem.* **2012**, 20, 2259.
- [12] (a) Wencel-Delord, J.; Glorius, F. *Nat. Chem.* **2013**, 5, 369.  
(b) Paolillo, J. M.; Duke, A. D.; Gogarnoiu, E. S.; Wise, D. E.; Parasram, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 2794.
- [13] Noisier, A. F. M.; Brimble, M. A. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 8775.
- [14] Wang, X.-Y.; Luo, N.-C.; Wang, F. *Chin. J. Chem.* **2022**, 40, 1492.
- [15] Guo, X.-X.; Gu, D.-W.; Wu, Z.-X.; Zhang, W.-B. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 1622.
- [16] Du, W.; Gu, Q.-S.; Li, Z.-L.; Yang, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 1130.
- [17] Song, R.-J.; Tu, Y.-Q.; Zhu, D.-Y.; Zhang, F.-M.; Wang, S.-H. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 749.
- [18] Yang, Y.; Cho, I.; Qi, X.-T.; Liu, P.; Arnold, F. H. *Nat. Chem.* **2019**, 11, 987.
- [19] Cui, H.-B.; Xie, L.-Z.; Wan, N.-W.; He, Q.; Li, Z.; Chen, Y.-Z. *Green Chem.* **2019**, 21, 4324.
- [20] Alwaseem, H.; Giovani, S.; Crotti, M.; Welle, K.; Jordan, C. T.; Ghaemmagham, S.; Fasan, R. *ACS Cent. Sci.* **2021**, 7, 841.
- [21] Wang, X.; Meng, J.-P.; Zhao, D.-Y.; Tang, S.; Sun, K.; *Chin. Chem. Lett.* **2023**, 34, 107736.
- [22] Deshidi, R.; Rizvi, M. A.; Shah, B. A. *RSC Adv.* **2015**, 5, 90521.
- [23] Qin, W.-J.; Li, Y.; Yu, X.-X.; Deng, W.-P. *Tetrahedron* **2015**, 71, 1182.
- [24] (a) Sun, K.; Zhao, D.-Y.; Li, Q.-X.; Ni, S.-F.; Zheng, G.-F.; Zhang, Q. *Sci. China Chem.* **2023**, doi:10.1007/s11426-023-1622-1.  
(b) Gao, C.; Xiong, Y.-J. *Chin. J. Chem.* **2022**, 40, 153.
- [25] Kalthoff, F. S.; James, M. J.; Teders, M.; Pitzer, L.; Glorius, F. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47, 7190.
- [26] Qin, Q.; Jiang, H.; Hu, Z.-T.; Ren, D.-A.; Yu, S.-Y. *Chem. Rec.* **2017**, 17, 754.
- [27] Ravelli, D.; Protti, S.; Fagnoni, M. *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49, 2232.
- [28] Sperry, J. B.; Wright, D. L. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 605.
- [29] Takacs, J. M.; Jiang, X.-T. *Curr. Org. Chem.* **2003**, 7, 369.
- [30] Guo, S.-R.; Kumar, P. S.; Yang, M.-H. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, 359, 2.
- [31] Sun, K.; Lei, J.; Liu, Y.-J.; Liu, B.; Chen, N. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, 362, 3709.
- [32] (a) Yu, W.-J.; Wang, S.-C.; He, M.; Jiang, Z.; Yu, Y.; Lan, J.-P.; Luo, J.; Wang, P.-J.; Qi, X.-T.; Wang, T.; Lei, A.-W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 135, e202219166.  
(b) Chen, M.-X.; Liu, Y.; Song, T.-W.; Wei, R.-L.; Zhuang, X.-D.; Yang, Y.-Y.; Liang, H.-W. *Chin. J. Chem.* **2022**, 40, 2161.
- [33] Yan, H.; Hou, Z.-W.; Xu, H.-C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 4592.
- [34] Lai, X.-L.; Shu, X.-M.; Song, J.; Xu, H.-C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 10626.
- [35] Koeller, J.; Gandeepan, P.; Ackermann, L. *Synthesis* **2019**, 51, 1284.
- [36] Fan, X.-Z.; Rong, J.-W.; Wu, H.-L.; Zhou, Q.; Deng, H.-P.; Tan, J.-D.; Xue, C.-W.; Wu, L.-Z.; Tao, H.-R.; Wu, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 8514.
- [37] Qiao, J.; Song, Z.-Q.; Huang, C.; Ci, R.-N.; Liu, Z.; Chen, B.; Tung, C.-G.; W, L.-Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 27201.
- [38] Pulcinella, A.; Bonciolini, S.; Lukas, F.; Sorato, A.; Noël, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 135, e202215374.
- [39] Liu, Z.-H.; Wang, H.-W.; Sivaguru, P.; Nolan, S. P.; Song, Q.-M.; Yu, W.-J.; Jiang, X.-J.; Anderson, E. A.; Bi, X.-H. *Nat. Commun.* **2022**, 13, 1674.
- [40] Feng, S.-B.; Xie, X.-G.; Zang, W.-W.; Liu, L.; Zhong, Z.-Z.; Xu, D.-Y.; She, X.-G. *Org. Lett.* **2016**, 18, 3846.
- [41] Heitz, D. R.; Tellis, J. C.; Molander, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 12715.
- [42] Kamijo, S.; Takao, G.; Kamijo, K.; Hirota, M.; Tao, K.; Murafuji, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 9695.
- [43] Ryu, I.; Niguma, T.; Minakata, S.; Komatsu, M.; Hadida, S.; Curran, D. P. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 7883.
- [44] Deng, H.-P.; Fan, X.-Z.; Chen, Z.-H.; Xu, Q.-H.; Wu, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 139, 13579.
- [45] Zhang, M.; Zhao, Y.; Chen, W.-Z. *Synthesis* **2017**, 49, 1342.
- [46] Go, S. Y.; Lee, G. S.; Hong, S. H. *Org. Lett.* **2018**, 20, 4691.
- [47] Song, Z.-Q.; Liu, Z.; Gan, Q.-C.; Lei, T.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. *Org. Lett.* **2020**, 22, 832.
- [48] Singsardar, M.; Laru, S.; Mondal, S.; Hajra, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 84, 4543.
- [49] Kibriya, G.; Bagdi, A. K.; Hajra, A. *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 10619.
- [50] Wan, Z.-J.; Yuan, X.-F.; Luo, J. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, 18, 3258.
- [51] Jiang, S.; Tian, X.-J.; Feng, S.-Y.; Li, S.-J.; Li, Z.-W.; Lu, C.-H.; Li, C.-J.; Liu, W.-D. *Org. Lett.* **2021**, 23, 692.
- [52] Zhang, K.; Qiao, L.; Xie, J.-W.; Lin, Z.-W.; Li, H.-J.; Lv, P.; Wang, Y.-G. *J. Org. Chem.* **2021**, 86, 9552.
- [53] Jin, C.; Yan, Z.-Y.; Sun, B.; Yang, J. *Org. Lett.* **2019**, 21, 2064.
- [54] Tan, Y.-S.; Kun, W.-X.; Han, Y.-P.; Zhang, Y.-C.; Zhang, H.-Y.; Zhao, J.-Q. *J. Org. Chem.* **2022**, 87, 8551.
- [55] Hua, H.-L.; Wang, G.-P.; Cheng, J.-L.; Liang, Y.-M.; Zhao, J.-H. *Asian J. Org. Chem.* **2022**, 11, e202100726.
- [56] Cao, C.-L.; Zhang, G.-X.; Xue, F.; Deng, H.-P. *Org. Chem. Front.* **2022**, 9, 959.
- [57] Dey, J.; Paul, S.; Bhakat, M.; Guin, J. *Org. Lett.* **2022**, 24, 8047.
- [58] Zhang, L.; Pfund, B.; Wenger, O. S.; Hu, X.-L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202202649.
- [59] Xu, S.; Ping, Y.-Y.; Li, W.; Guo, H.-Y.; Su, Y.-Y.; Li, Z.-Y.; Wang, M.-Y.; Kong, W.-Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 5231.
- [60] Wang, M.; Xie, X.-F.; Liu, J.; Wang, L. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 1534.
- [61] Adak, T.; Hoffmann, M.; Witzel, S.; Rudolph, M.; Dreuw, A.; Hashmi, A. S. K. *Chem.-Eur. J.* **2020**, 26, 15573.
- [62] Zhang, L.-L.; Yi, H.; Wang, J.; Lei, A.-W. *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 10704.
- [63] Rodina, L. L.; Azarova, X. V.; Medvedev, J. J.; Semenov, D. V. Nikolaev, A. *Beilstein J. Org. Chem.* **2018**, 14, 2250.
- [64] Guerra, D. H.; Hlavačková, A.; Pranthaisong, C.; Vespoli, I.; Pohl, R.; Slanina, T.; Jahn, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 12440.
- [65] Papadopoulos, G. N.; Kokotou, M. G.; Spiliopoulou, N.; Nikitas, N. F.; Voutyritsa, E.; Tzaras, D. I.; Kaplaneris, N.; Kokotos, C. G. *ChemSusChem* **2020**, 13, 5934.
- [66] Ryu, I.; Tani, A.; Fukuyama, T.; Ravelli, D.; Montanaro, S.; Fagnoni, M. *Org. Lett.* **2013**, 15, 2554.
- [67] Wan, T.; Capaldo, L.; Laudadio, G.; Nyuchev, A. V.; Rincón, J. A.;

- García-Losada, P.; Mateos, C.; Frederick, M. O.; Nuço, M.; Noël, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 17893.
- [68] Roy, S.; Chatterjee, I. *ACS Org. Inorg. Au.* **2022**, *2*, 306.
- [69] Jurberg, I. D.; Nome, R. A.; Crespi, S.; Atvars, T. D. Z.; König, B. *Adv. Synth. Catal.* **2022**, *364*, 4061.
- [70] Ye, B.-H.; Zhao, J.; Zhao, K.; Mekenna, J. M.; Toste, F. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 8350.
- [71] Coric, I.; Muller, S.; List, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17370.
- [72] Si, X.-J.; Zhang, L.-M.; Wu, Z.-Z.; Rudolph, M.; Asiri, A. M.; Hashmi, A. S. K. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 584.
- [73] Spiliopoulou, N.; Koutoulougenis, G. S.; Kokotos, C. G. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2022**, *21*, 687.
- [74] Zhu, X.-J.; Xie, X.-Y.; Li, P.-H.; Guo, J.-Q.; Wang, L. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 1546.
- [75] Uchikura, T.; Hara, Y.; Tsubono, K.; Akiyama, T.; *ACS Org. Inorg. Au.* **2021**, *1*, 23.
- [76] Liu, B.; Lim, C.-H.; Miyake, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13616.
- [77] Li, T.; Liang, K.-J.; Tang, J.-Y.; Ding, Y.-Z.; Xia, C.-F. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 15655.
- [78] Niu, B.; Sachidanandan, K.; Cooke, M. V.; Casey, T. E.; Lauthé, S. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 4524.
- [79] Wu, J.-W.; Zhou, Y.; Zhou, Y.-C.; Chiang, C. W.; Lei, A.-W. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 8320.
- [80] Huang, R.-L.; Yu, C.-J.; Patureau, F. W. *ChemElectroChem* **2021**, *8*, 3943.
- [81] Wang, Z.; Liu, Y.-X.; Song, H.-J.; Wang, Q.-M. *Green Chem.* **2023**, *25*, 1970.
- [82] Huang, H.; Strater, Z. M.; Lambert, T. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 1698.
- [83] Xu, P.; Chen, P.-Y.; Xu, H.-C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 14275.

(Li, L.)