

可见光促进偶氮化合物参与的光化学转化

马树超 陈泽乐 宣俊*

(安徽大学化学化工学院 无机-有机杂化功能材料化学安徽省重点实验室 合肥 230601)

摘要 偶氮化合物由于其独特的结构和性质而成为有机合成中不可或缺的一部分。他们不仅可以用作氧化剂,还可作为偶联伙伴参与杂环合成。近年来,由于可见光促进的反应操作简便且条件温和,故而受到越来越多化学工作者的关注。如今,可见光促进偶氮化合物参与化学转化已成为有机合成领域的热点之一,相关的研究报道层出不穷,例如通过偶氮化合物实现酰肼类化合物以及杂环的合成。综述了近年来可见光促进偶氮化合物参与的光化学转化,并对该领域所面临的挑战和机遇进行了探讨和展望。

关键词 偶氮化合物; 可见光; 杂环合成

Visible-Light Promoted Photochemical Transformations of Azo Compounds

Ma, Shuchao Chen, Zele Xuan, Jun*

(Anhui Province Key Laboratory of Chemistry for Inorganic/Organic Hybrid Functionalized Materials, College of Chemistry & Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601)

Abstract Azo compounds are an essential part of organic synthesis due to their unique structures and properties. They serve not only as oxidants but also as coupling partners in heterocycle synthesis. In recent years, visible-light promoted reactions have garnered increasing attention from chemists because of their convenient operation and mild reaction conditions. Nowadays, visible-light promoted chemical transformations involving azo compounds have become one of the hotspots in the field of organic synthesis, and the related research reports are emerging in endlessly. For instance, azo compounds can be used to synthesize hydrazides and heterocycles. A comprehensive review of recent advancements in visible-light promoted photochemical transformations involving azo compound is provided, while the associated challenges and potential opportunities in this field are also discussed.

Keywords azo compound; visible-light; heterocycle synthesis

偶氮化合物是一类含有偶氮基($-N=N-$)的有机化合物,通过偶氮基可以连接两个相同或不同的芳香环,也可以连接其他类型的基团。这种结构赋予了偶氮化合物独特的性质,使其在有机合成^[1]、生物医药^[2]以及食品工业^[3]等领域都有着广泛的应用。其中,偶氮二羧酸酯由于酯基的存在可以参与多种类型的反应。例如偶氮二羧酸酯具有亲电性,可以被亲核试剂进攻发生迈克尔加成^[4]。其次,偶氮二羧酸酯可作为氧化剂,用于氧化醇、肼、硫醇和羟胺等化合物^[5]。除此之外,由偶氮二羧酸酯和三苯基膦反应生成的 Huisgen 两性离子中间体^[6]可与缺电子烯烃、醛酮及亚胺等化合物发生环加成,

为构建氮杂环提供了一种简单有效的方法。相较于偶氮二羧酸酯,偶氮苯类化合物因连有芳环而性质存在差异。一方面,芳环的存在扩展了偶氮苯类化合物的共轭体系,使得其具有更强的吸光性。偶氮苯类化合物能够通过光激发实现顺式和反式异构体之间的转换,广泛用作光响应材料^[7]。另一方面,偶氮基团的存在不仅能提高芳环的反应活性,还能控制反应的位点选择性,从而大大提高了偶氮苯类化合物在有机合成中的应用。例如偶氮苯可在过渡金属催化下与各种偶联伙伴^[8](烯烃、炔烃、醛、重氮酯和叠氮化物等)通过 $C(sp^2)-H$ 官能化构建氮杂环,该策略目前已成为构建相应杂环的有效手

* Corresponding author. E-mail: xuanjun@ahu.edu.cn

Received May 15, 2024; revised July 3, 2024; published online August 16, 2024.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21971001) and the Distinguished Young Research Project of Anhui Higher Education Institution (No. 2023AH020003).

国家自然科学基金(No. 21971001)及安徽省高校杰出青年科研(No. 2023AH020003)资助项目。

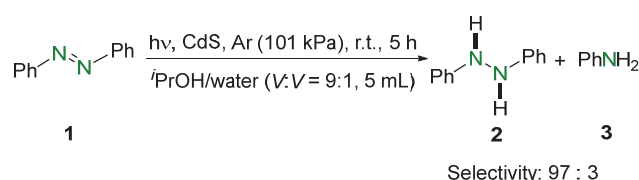
段。

可见光作为一种清洁的可再生能源,具有丰富易得和低碳环保的优点。近年来,人们对环境友好型合成方法的需求日渐增长,因此可见光促进的有机合成反应受到了越来越多的关注^[9]。相较于传统的加热反应,可见光促进的反应操作便捷、易于控制,能在温和的条件下实现化学键的断裂与形成。迄今为止,可见光促进的反应已成为设计和开发多种反应的重要平台,展现出优异的合成价值和应用潜力。

鉴于近期已有综述总结了芳基偶氮苯参与的光化学转化^[10],因此本文主要聚焦可见光促进偶氮二羧酸酯和偶氮苯类化合物参与的光化学转化,并对该领域所面临的挑战以及未来的发展方向进行探讨。

1 N—H 键的构建

氢化偶氮苯是合成药物和染料的重要中间体^[11],在其众多合成方法中,偶氮苯的还原是获得氢化偶氮苯的经典方法之一。2018年,Shiraishi等^[12]报道了在可见光照射下CdS促进的偶氮苯选择性还原加氢反应(Scheme 1)。该反应能够顺利进行的关键在于偶氮苯1会吸附在零价镉物种上,使得其还原电位显著降低,可从异丙醇中获取电子和质子,进而有效地被还原为氢化偶氮苯2。然而,少量副产物苯胺3的生成则是不可避免的。值得一提的是,少量水的加入显著降低了偶氮苯的溶解度,致使偶氮苯在CdS上的吸附性增强,进而提升了偶氮苯的还原活性,加快反应速率。

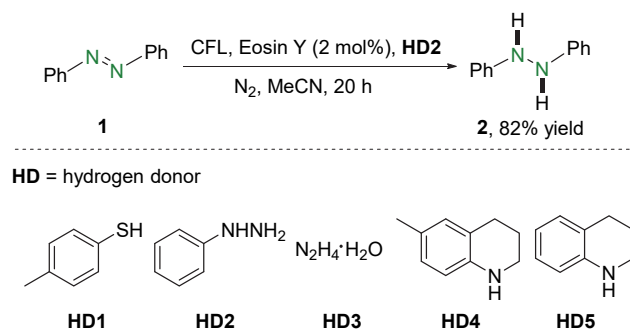


图式1 CdS促进的偶氮苯选择性还原加氢

Scheme 1 CdS-promoted selective reductive hydrogenation of azobenzene

次年,夏春谷和吴立朋等^[13]使用曙红Y作为光催化剂,在不同氢供体的作用下构建N—H键,实现了氢化偶氮苯2的合成。相较于之前报道的方法^[14],他们提出的策略可以有效抑制氢化偶氮苯2的过度还原,避免苯胺的生成(Scheme 2)。

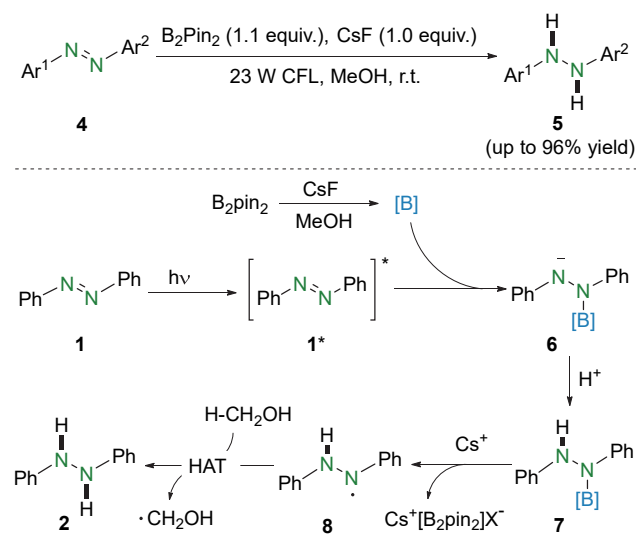
2021年,王喜存和杨靖亚等^[15]报道了将可见光与联硼酸频哪醇酯(B_2Pin_2)结合还原偶氮苯类化合物的策略(Scheme 3)。与之前的报道相比,他们所提出的方法简便高效,并且具有良好的官能团耐受性,多种偶氮苯均能以良好至优异的收率转化为相应的氢化偶氮苯。基于实验结果和相关文献报道,作者提出了可能的反应机



图式2 曙红Y催化的偶氮苯还原加氢

Scheme 2 Eosin Y-catalyzed reductive hydrogenation of azobenzene

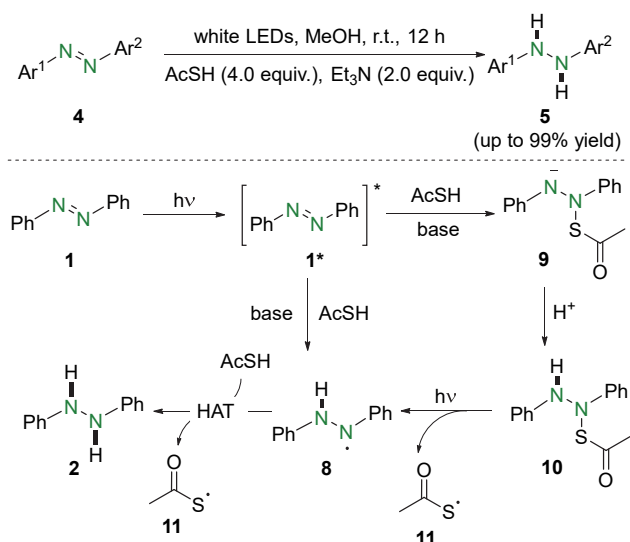
理。在可见光照射下,偶氮苯1到达激发态1*。随后,激发态的偶氮苯1*与原位生成的硼物种作用得到氮阴离子中间体6。之后,氮阴离子6在甲醇的作用下质子化生成硼氢化中间体7,并进一步脱硼得到氮中心自由基8。最后,该自由基中间体8从甲醇中攫取氢原子生成氢化偶氮苯2。



图式3 可见光与联硼酸频哪醇酯结合还原偶氮苯

Scheme 3 Reduction of azobenzenes by visible light combined with B_2Pin_2

2023年,夏远志等^[16]使用硫代乙酸作为还原剂,在可见光照射下实现了偶氮苯类化合物的无金属和无催化剂还原加氢(Scheme 4)。依据实验结果和相关文献,他们提出了一个可能的反应机理。首先,偶氮苯1在可见光的照射下到达激发态1*。随后,激发态的偶氮苯1*在碱的存在下与硫代乙酸作用生成氮阴离子9,并进一步质子化得到中间体10。不稳定的中间体10会在光照下发生N—S键均裂,生成自由基8和11。然而,激发态的偶氮苯也可能在碱的存在下与硫代乙酸作用直接生成自由基中间体8。最后,氮中心自由基8从硫代乙酸中攫取氢原子即可实现氢化偶氮苯2的合成。



图式 4 偶氮苯的无金属和无催化剂还原加氢

Scheme 4 Metal- and catalyst-free reductive hydrogenation of azobenzenes

2 C—N 键的构建

2.1 氢酰化反应

酰肼类化合物普遍存在于天然产物中, 通常具有广泛的生物活性, 如抗菌、抗癌及抗病毒(HIV)等^[17]. 此外, 酰肼类化合物也是杂环合成中非常重要的前驱体^[18].

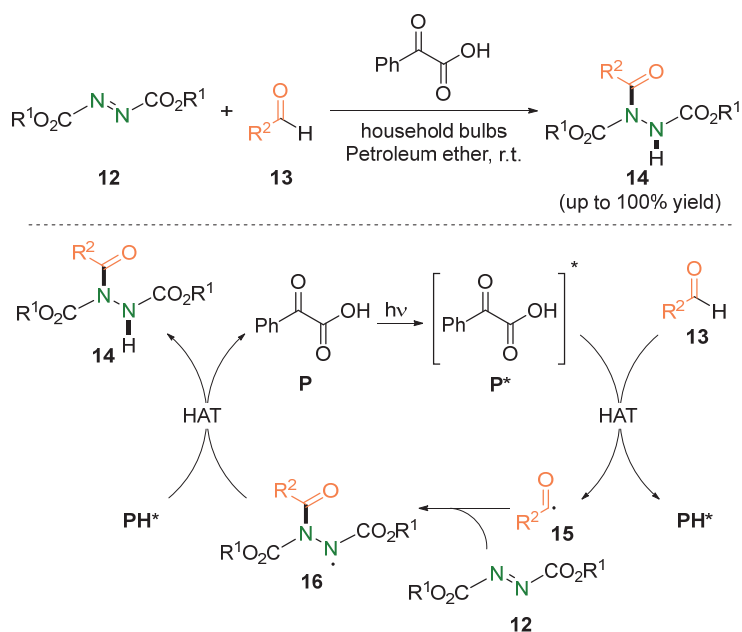
2014 年, Kokotos 等^[19]使用苯甲酰甲酸作为光催化剂, 醛作为酰化试剂, 在室温可见光照射下实现了偶氮二羧酸酯的氢酰化(Scheme 5). 值得一提的是, 多种脂

肪醛和芳香醛都适用于该方法, 并能在短时间内以较高的收率得到对应的酰肼类化合物. 相关的机理研究表明, 首先, 苯甲酰甲酸 **P** 在光照下到达激发态 **P***, 随后从醛 **13** 中攫取氢原子生成酰肼自由基 **15** 和 **PH***. 之后, 自由基中间体 **15** 与偶氮二羧酸酯 **12** 发生自由基加成得到氮中心自由基 **16**. 最后, 该自由基中间体 **16** 与 **PH*** 发生氢原子转移再生催化剂 **P**, 并得到氢酰化产物 **14**.

之后, 他们^[20]于 2017 年报道了可见光照射下石墨片介导的偶氮二甲酸二异丙酯(DIAD)与醛的氢酰化反应(Scheme 6). 值得一提的是, 该策略还可用于酰胺和异羟肟酸的一锅合成.

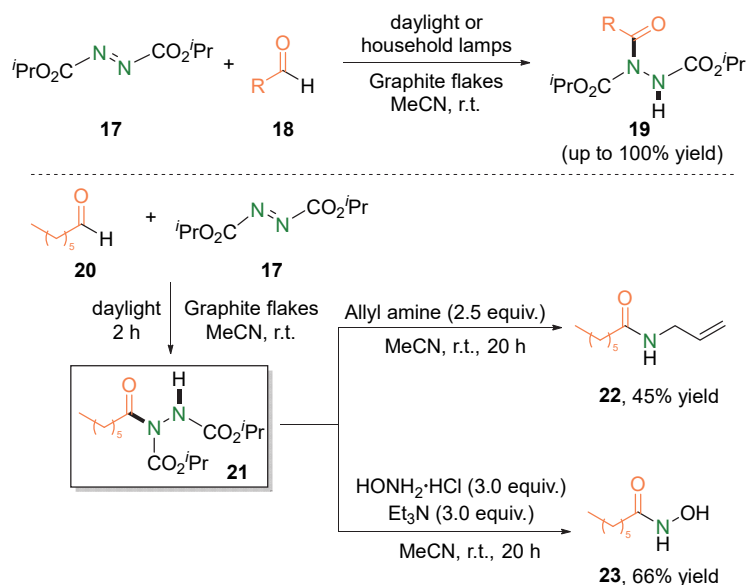
2021 年, 解攀等^[21]使用十钨酸盐(TBADT)作为光催化剂, 以太阳光为光源, 实现了芳香酰肼类化合物的高原子经济性合成(Scheme 7). 基于实验结果和相关文献, 他们提出了一个可能的反应机理. 十钨酸盐[W₁₀O₃₂]⁴⁻首先在光照下到达激发态[W₁₀O₃₂]^{4*-}, 随后从芳香醛 **25** 中攫取氢原子生成 H⁺[W₁₀O₃₂]⁵⁻和酰基自由基 **27**. 之后, 酰基自由基中间体 **27** 与偶氮二甲酸二叔丁酯(DBAD, **24**)发生自由基加成得到氮中心自由基 **28**. 最后, 自由基中间体 **28** 与 H⁺[W₁₀O₃₂]⁵⁻发生氢原子转移得到氢酰化产物 **26**, 同时再生光催化剂完成催化循环.

2023 年, Kokotos 等^[22]报道了可见光加速的偶氮二羧酸酯与醛的氢酰化反应. 他们使用水作为溶剂, 仅在紫光照射下即可在极短的反应时间内(15~210 min), 以优异的收率将多种芳香族醛和脂肪族醛转化成对应的酰肼类化合物.

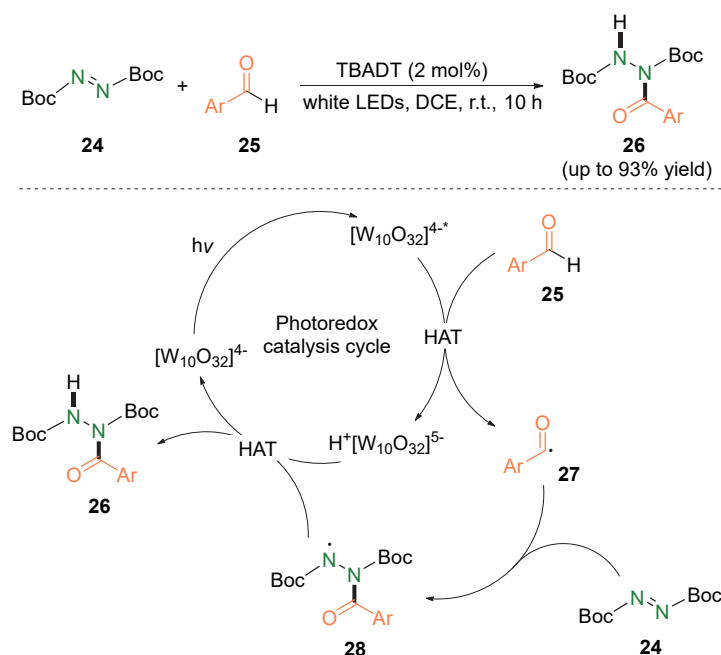


图式 5 苯甲酰甲酸催化偶氮二羧酸酯的氢酰化

Scheme 5 Hydroacylation of dialkyl azodicarboxylates catalyzed by benzoylformic acid



图式 6 石墨片介导偶氮二甲酸二异丙酯的氢酰化
Scheme 6 Graphite flakes-mediated hydroacylation of DIAD

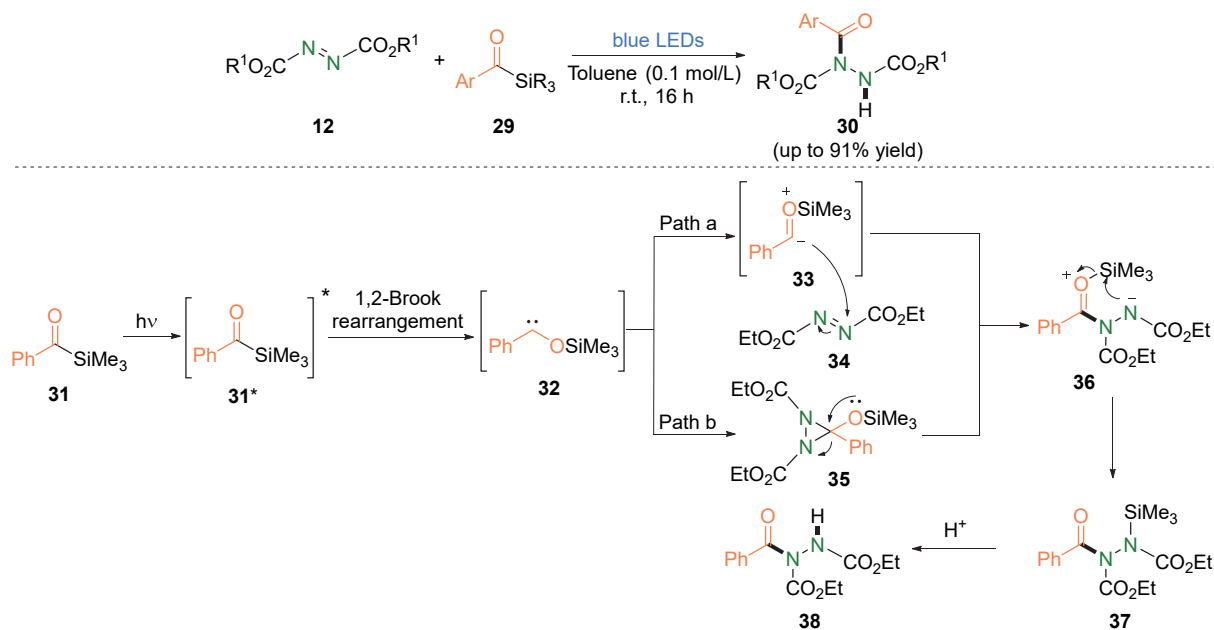


图式 7 十钨酸盐催化偶氮二甲酸二叔丁酯的氢酰化
Scheme 7 TBADT-catalyzed hydroacylation of DBAD

2024 年, Yadagiri 等^[23]报道了偶氮二羧酸酯和酰基硅烷在可见光促进下合成酰肼类化合物的策略(Scheme 8). 基于实验结果和相关文献, 他们提出了可能的反应机理. 首先, 激发态的酰基硅烷 **31*** 发生 1,2-Brook 重排生成硅氧卡宾 **32**. 第一种可能的途径: 硅氧卡宾 **32** 共振成为两性离子对 **33**, 随后进攻偶氮二甲酸二乙酯 (DEAD, **34**) 生成中间体 **36**. 第二种可能的途径: 硅氧卡宾 **32** 与 DEAD 发生 [2+1] 环加成生成三元环中间体 **35**,

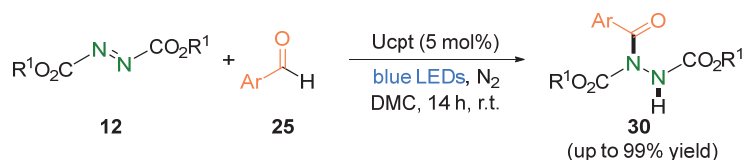
不稳定的中间体 **35** 进而发生开环, 得到中间体 **36**. 接着硅基从氧原子向氮原子迁移生成中间体 **37**. 最后, 随着硅基的离去得到氢酰化产物 **38**.

前不久, 张志宾、杨国平和明帮铭等^[24]合成了一种新型二维铈酰-有机框架材料 Ucpt, 并将其用作光催化剂, 实现了偶氮二羧酸酯与芳香醛的氢酰化(Scheme 9). 值得一提的是, 该催化剂易于分离, 并且能保持较高的催化活性连续重复使用 7 次.



图式 8 偶氮二羧酸酯与酰基硅烷的氢酰化

Scheme 8 Hydroacylation of dialkyl azodicarboxylates with acylsilanes



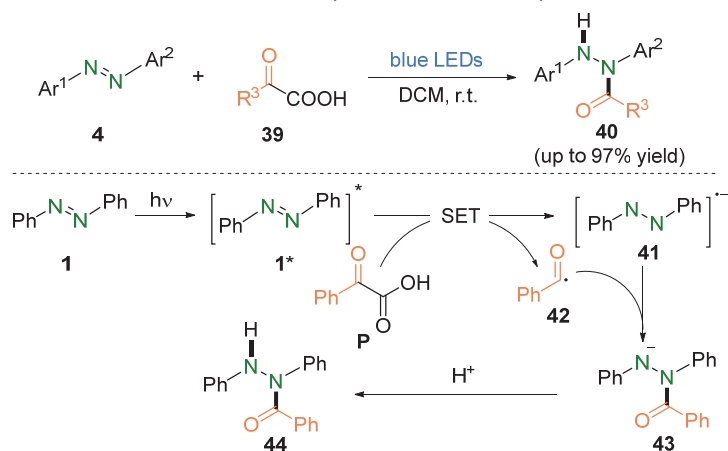
图式 9 UcpT 催化偶氮二羧酸酯的氢酰化

Scheme 9 UcpT-catalyzed hydroacylation of dialkyl azodicarboxylates

除了偶氮二羧酸酯以外, 偶氮苯类化合物同样可以参与酰肼类化合物的合成. 2020 年, 霍聪德和杨靖亚等^[25]报道了可见光介导的偶氮苯类化合物与 α -酮酸的脱羧氢酰化反应(Scheme 10). 该反应成功进行的关键之处在于蓝光能够激发具有光活性的偶氮苯到达激发态. 此外, 该反应无需外加任何催化剂和添加剂, 并且 CO_2 是该反应唯一的副产物. 根据实验结果和相关文献,

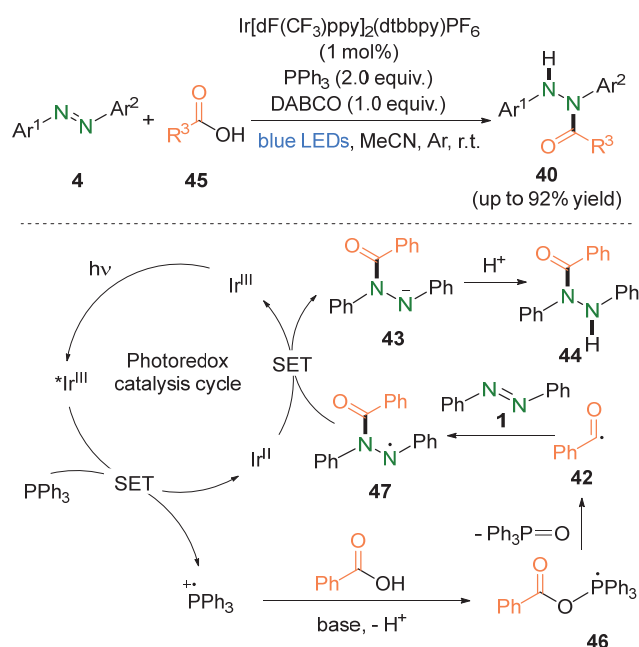
他们认为, 偶氮苯 **1** 首先在光照条件下到达激发态 **1***. 随后, 激发态的偶氮苯 **1*** 与苯甲酰甲酸 **P** 发生单电子转移, 致使苯甲酰甲酸 **P** 氧化脱羧生成酰基自由基 **42**. 之后, 酰基自由基 **42** 会与自由基阴离子 **41** 偶联生成氮阴离子中间体 **43**. 最后, 该阴离子中间体 **43** 再经过一步质子化即可得到偶氮苯的氢酰化产物 **44**.

2024 年, 周红艳和杨靖亚等^[26]摒弃 α -酮酸, 转而使

图式 10 偶氮苯与 α -酮酸的脱羧氢酰化Scheme 10 Decarboxylative hydroacylation of azobenzenes with α -keto acids

用廉价易得的羧酸作为氢酰化试剂, 在光氧化还原催化和三苯基膦介导下实现了偶氮苯类化合物的氢酰化 (Scheme 11).

机理研究和相关文献表明, Ir^{III} 在光照下到达激发态 $\text{Ir}^{\text{III}*}$, 随后被三苯基膦还原猝灭得到 Ir^{II} , 并生成三苯基膦自由基阳离子. 与此同时, 苯甲酸在碱的作用下脱质子生成苯甲酸根, 进而被三苯基膦自由基阳离子捕获得到磷中心自由基 **46**, 再经历一步 β -断裂生成酰基自由基 **42**. 随后, 酰基自由基 **42** 与偶氮苯 **1** 发生自由基加成生成氮中心自由基 **47**. 之后, 自由基中间体 **47** 氧化 Ir^{II} 得到氮阴离子 **43** 并再生 Ir^{III} . 最后, 阴离子中间体 **43** 经过质子化即可得到偶氮苯的氢酰化产物 **44**. 几乎是同一时间, 夏远志等^[27]也报道了类似的偶氮苯氢酰化策略.



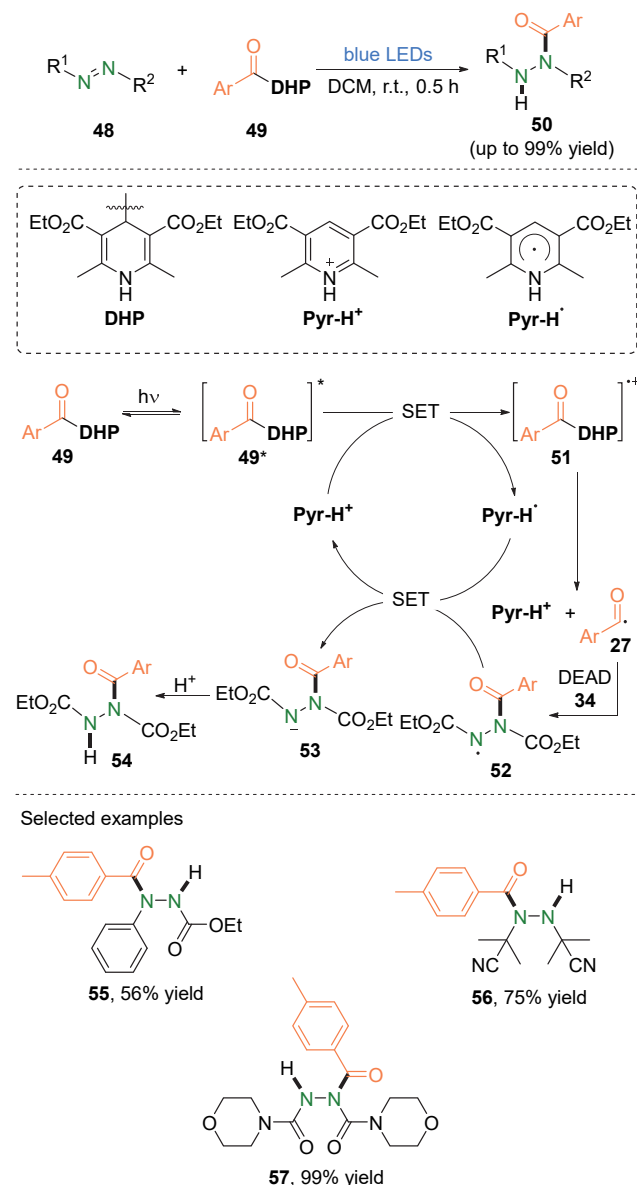
图式 11 三苯基膦介导偶氮苯的氢酰化

Scheme 11 PPh_3 -mediated hydroacylation of azobenzenes

最近, 杜洪光、谭嘉靖和徐坤等^[28]报道了一种无光催化剂条件下可见光介导的偶氮化合物与 4-酰基取代汉斯酯的氢酰化反应 (Scheme 12). 该反应成功的关键之处在于 4-酰基取代汉斯酯不仅作为酰基自由基前体, 而且作为还原剂将氮中心自由基还原为氮阴离子中间体, 以便于后续的质子化. 此外, 该反应具有广泛的底物范围, 例如非对称的偶氮化合物以及广泛用作自由基引发剂的偶氮二异丁腈 (AIBN) 也可以很好地兼容该体系 (**55**~**57**).

作者提出了反应机理为: 首先, 4-酰基取代汉斯酯 **49** 在蓝光的照射下到达激发态 **49***, 随后被单电子氧化成为自由基阳离子 **51**; 之后, 不稳定的自由基阳离子 **51**

发生 C—C 键均裂生成 Pyr-H^+ 和酰基自由基 **27**; 产生的酰基自由基中间体 **27** 则被 DEAD **34** 捕获生成氮中心自由基 **52**; 随后, 自由基中间体 **52** 与 Pyr-H^+ 发生单电子转移生成氮阴离子 **53**, 再经历质子化即可得到氢酰化产物 **54**.



图式 12 偶氮化合物与 4-酰基取代汉斯酯的氢酰化

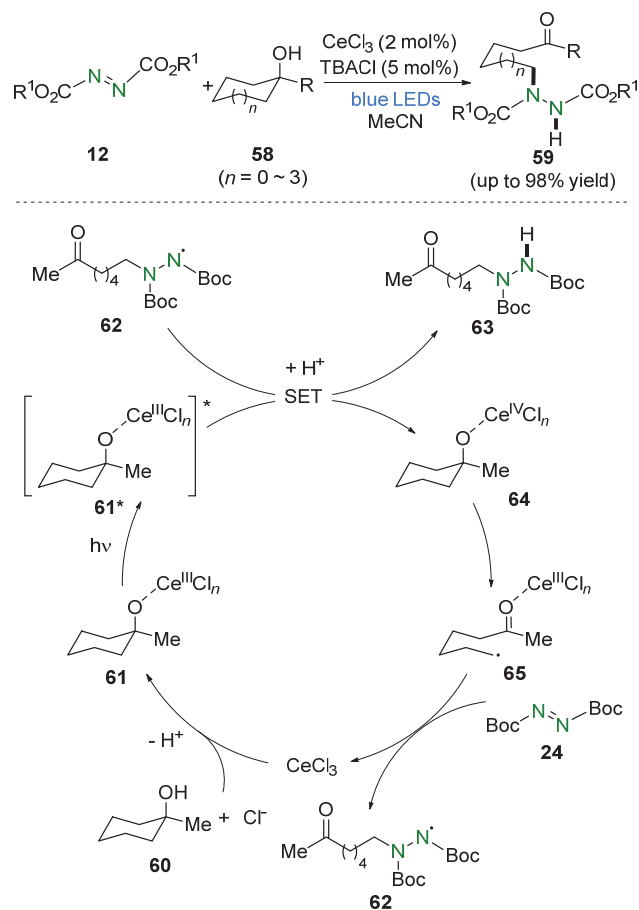
Scheme 12 Hydrogenation of azo compounds with 4-acyl-substituted Hantzsch esters

2.2 氢烷基化反应

烷基自由基是最基本的活性中间体之一, 通常由脂肪族羧酸、硼试剂和卤化物等自由基前体产生, 目前已被广泛应用于有机合成^[29].

2016 年, 左智伟等^[30]使用多种环醇作为烷基自由基前体, 在三氯化铈的催化作用下得到了偶氮二羧酸酯的氢烷基化产物 (Scheme 13). 基于实验结果, 他们提出

了一个可能的反应机理. 首先, 由三氯化铈和 1-甲基环己醇 **60** 形成的配合物 **61** 在光照下到达激发态 **61***, 随后与氮中心自由基 **62** 发生单电子转移生成四价铈配合物 **64**. 由于四价铈的强氧化性, 使得四价铈配合物 **64** 中 C—C 键均裂产生碳中心自由基 **65**. 该自由基中间体 **65** 进而与 DBAD **24** 发生自由基加成生成氮中心自由基 **62**, 同时再生三氯化铈完成催化循环.

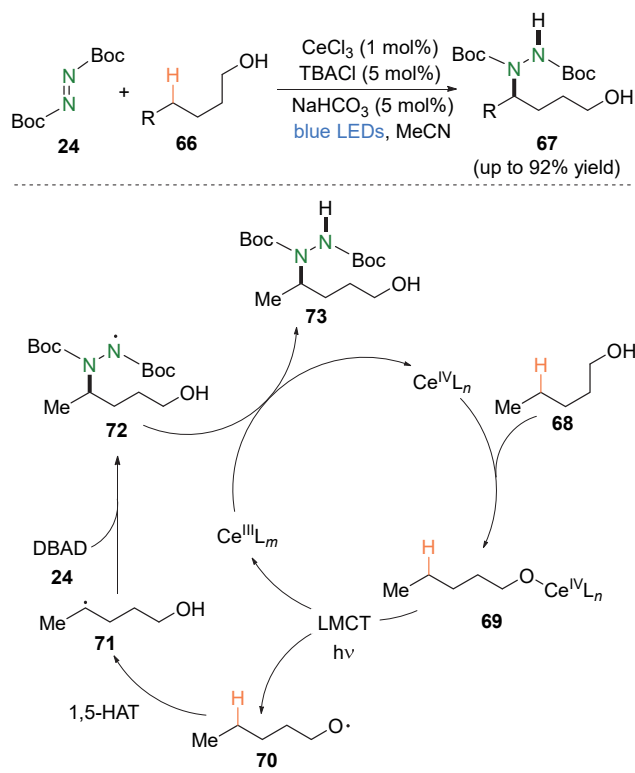


图式 13 三氯化铈催化偶氮二羧酸酯的氢烷基化

Scheme 13 Hydroalkylation of dialkyl azodicarboxylates catalyzed by CeCl_3

在前期工作的基础上, 他们进一步深入探索铈配合物在可见光催化中的应用. 他们^[31]于 2018 年发现四价铈和醇形成的配合物 **69** 能在蓝光照射下, 通过配体到金属的电荷转移(LMCT)促进 $\text{Ce}^{\text{IV}}-\text{O}$ 配位键均裂, 在温和反应条件下产生高活性的烷氧基自由基 **70**. 所产生的烷氧基自由基 **70** 再通过 1,5-氢迁移产生烷基自由基 **71**, 进而被 DBAD **24** 捕获实现氢烷基化(Scheme 14).

2021 年, 李洋和曾荣等^[32]使用更加丰富廉价的 FeCl_3 作为光催化剂, 同样实现了偶氮二羧酸酯的氢烷基化. 次年, 胡鹏等^[33]也报道了类似的反应. 相较于之前的报道, 他们提出的策略不仅适用于伯醇, 而且适用于一系列链状和环状的仲醇、叔醇.



图式 14 通过配体到金属的电荷转移实现偶氮二羧酸二叔丁酯的氢烷基化

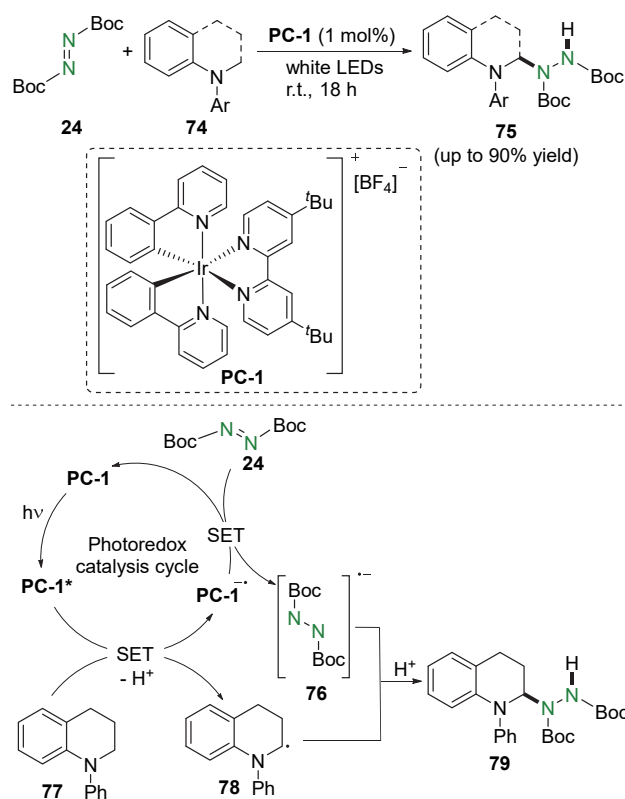
Scheme 14 Hydroalkylation of DBAD by LMCT

在烷基自由基中, α -氢烷基自由基因其活性高和易获得等优点一直以来受到化学工作者的广泛关注^[34].

2012 年, Nishibayashi 等^[35]使用苯并环胺作为 α -氢烷基自由基前体, 在可见光照射下实现了 DBAD 的氢烷基化(Scheme 15). 机理研究表明, 光催化剂 **PC-1** 在光照下到达激发态 **PC-1***, 随后被 1-苯基-1,2,3,4-四氢喹啉 **77** 还原猝灭并产生 α -氢烷基自由基 **78**. 与此同时, DBAD **24** 被 **PC-1*** 还原生成自由基阴离子 **76**. 最后, 自由基阴离子 **76** 与 α -氢烷基自由基 **78** 偶联, 再经过一步质子化得到氢烷基化产物 **79**.

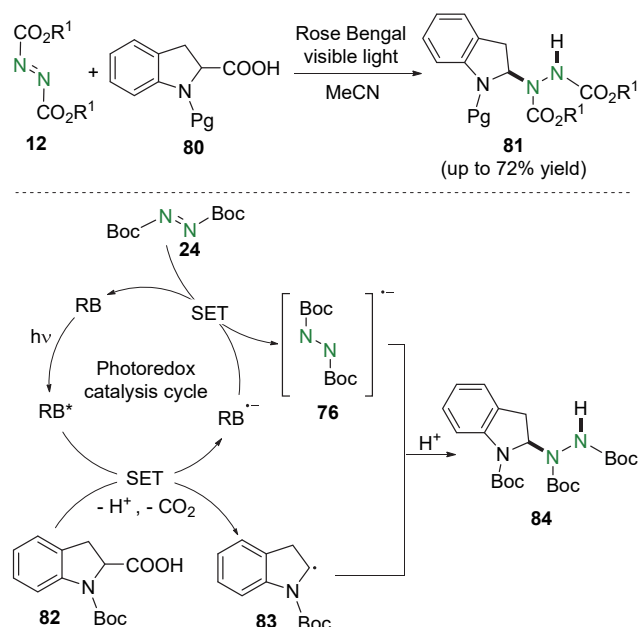
2016 年, 何延红和官智等^[36]报道了一种可见光介导的偶氮二羧酸酯与 N -取代吡啶-2-羧酸的脱羧氢烷基化反应(Scheme 16). 他们以有机染料孟加拉玫瑰红(RB)作为光催化剂, 在温和的条件下产生 α -氢烷基自由基, 实现了偶氮二羧酸酯的氢烷基化.

值得一提的是, 该反应还可以拓展到其他含 α -氧原子和 N -Boc-四氢异喹啉羧酸的环状体系. 机理研究和相关文献表明, RB 在可见光照射下到达激发态 **RB***, 随后被 N -Boc-吡啶-2-羧酸 **82** 还原猝灭并产生 α -氢烷基自由基 **83**. 同时, DBAD **24** 被 **RB*** 还原生成自由基阴离子 **76**. 最后, 自由基阴离子 **76** 与 α -氢烷基自由基偶联 **83**, 再经过质子化生成氢烷基化产物 **84**.



图式 15 苯并环胺作为 α -氨基烷基自由基前体实现偶氮二甲酸二叔丁酯的氢烷基化

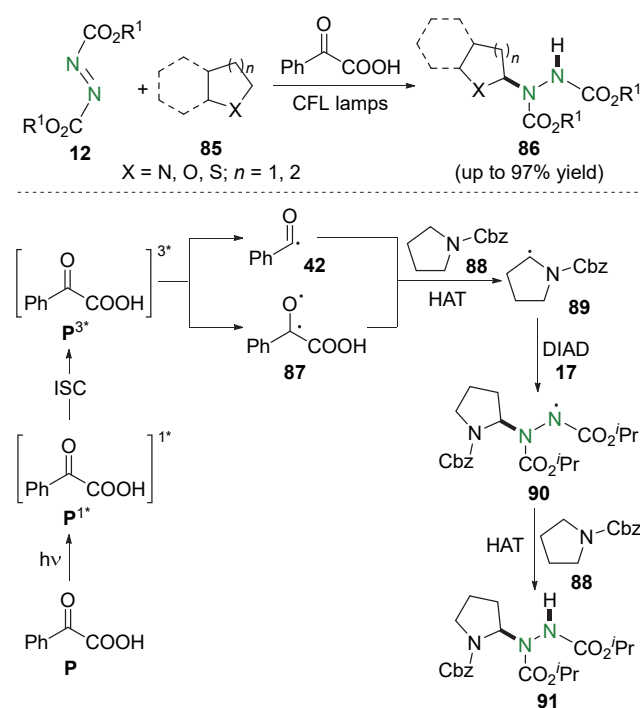
Scheme 15 Hydroalkylation of DBAD using benzocyclic amines as α -aminoalkyl radical precursors



图式 16 N -取代吲哚-2-羧酸作为 α -氨基烷基自由基前体实现偶氮二羧酸酯的氢烷基化

Scheme 16 Hydroalkylation of dialkyl azodicarboxylates using N -substituted indole-2-carboxylic acid as α -aminoalkyl radical precursors

2020 年, Kokotos 等^[37]使用苯甲酰甲酸作为光催化剂, 在家用灯或太阳光的照射下合成了偶氮二羧酸酯的氢烷基化产物(Scheme 17). 值得一提的是, 该策略不仅适用于氮杂环, 而且适用于氧杂环和硫杂环. 相关的机理研究表明, 苯甲酰甲酸 **P** 在光照下到达单线态 **P**^{1*}, 并通过系间窜越(ISC)到三线态 **P**^{3*}, 随后产生自由基中间体 **42** 和 **87**. 之后, 自由基中间体 **42** 和 **87** 从 N -保护四氢吡咯 **88** 中攫取氢原子, 产生 α -氨基烷基自由基 **89**. 该自由基中间体 **89** 则会被 DIAD **17** 捕获, 生成氮中心自由基 **90**. 最后, 自由基中间体 **90** 与 N -保护四氢吡咯 **88** 发生氢原子转移得到目标产物 **91** 并再生 α -氨基烷基自由基 **89**.

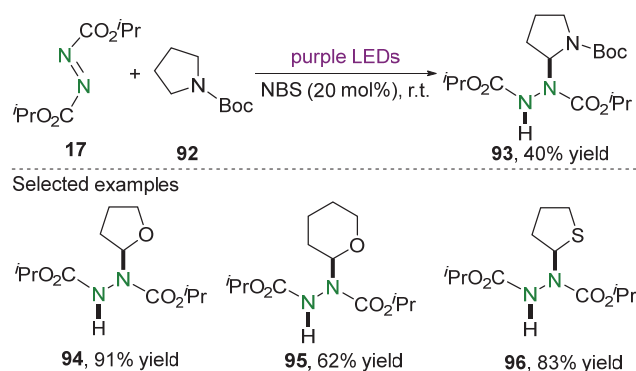


图式 17 四氢吡咯衍生物作为 α -氨基烷基自由基前体实现偶氮二羧酸酯的氢烷基化

Scheme 17 Hydroalkylation of dialkyl azodicarboxylates using tetrahydropyrrole derivatives as α -aminoalkyl radical precursors

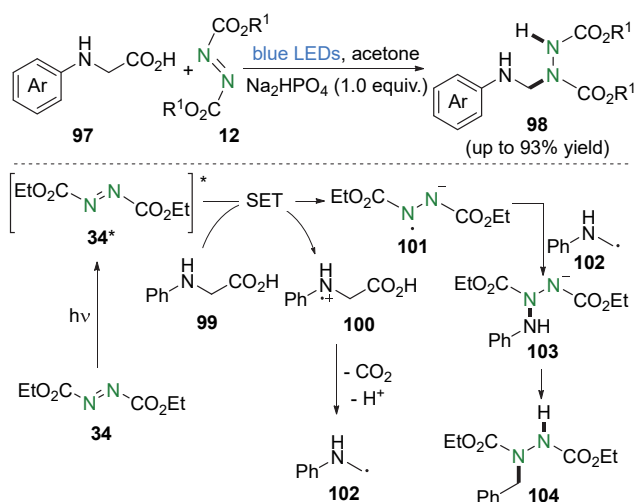
2022 年, Chatterjee 等^[38]发展了一种合成偶氮二羧酸酯氢烷基化产物的新方法(Scheme 18). 他们利用 N -Boc-四氢吡咯与 N -溴代丁二酰亚胺(NBS)形成电子给体-受体(EDA)复合物, 在可见光照射下产生 α -氨基烷基自由基, 进而被偶氮二羧酸酯捕获以实现其氢烷基化. 此外, 该方法对于氧杂环和硫杂环也同样适用.

同年, 张霄等^[39]开发了一种可见光促进的偶氮二羧酸酯与甘氨酸衍生物的氢烷基化策略(Scheme 19). 该策略无需外加催化剂, 即可在温和的条件下以中等到良好的收率得到一系列氢烷基化产物. 基于机理研究结

图式 18 通过构建 EDA 复合物产生 α -氨基烷基自由基

Scheme 18 Generation of α -aminoalkyl radicals by construction of EDA complexes

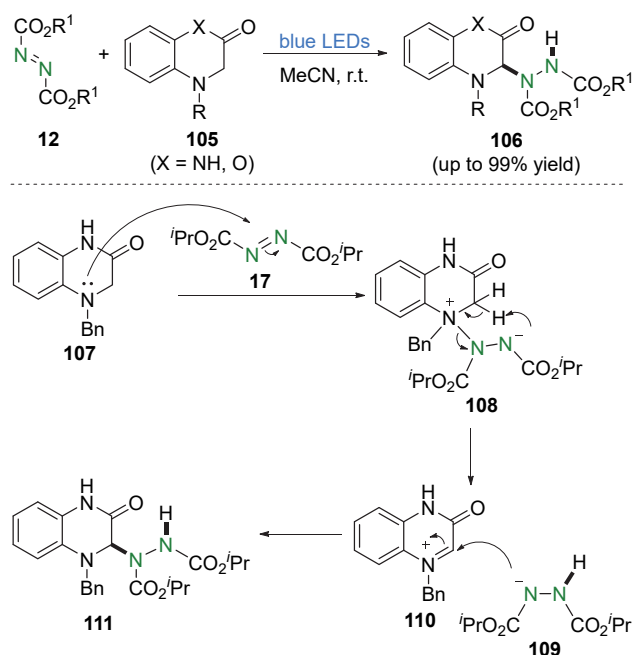
果, 他们提出在可见光照射下, DEAD **34** 到达激发态 **34***, 进而与苯甘氨酸 **99** 发生单电子转移生成自由基阳离子 **100** 和自由基阴离子 **101**. 自由基阳离子 **100** 随后发生脱羧生成 α -氨基烷基自由基 **102**, 再与自由基阴离子 **101** 偶联形成氮阴离子 **103**. 最后, 该阴离子中间体 **103** 经过一步质子化即可生成氢烷基化产物 **104**.

图式 19 甘氨酸衍生物作为 α -氨基烷基自由基前体实现偶氮二羧酸酯的氢烷基化

Scheme 19 Hydroalkylation of dialkyl azodicarboxylates using glycine derivatives as α -aminoalkyl radical precursors

除了自由基途径之外, 离子途径也是一种获得氢烷基化产物的有效方法. 2021 年, Vila 和 Pedro 等^[40]报道了可见光加速的偶氮二羧酸酯与喹喔啉酮和苯并噁嗪酮衍生物的氢烷基化反应(Scheme 20). 该反应无需外加任何金属和光催化剂, 即可在温和的条件下以很高的收率得到氢烷基化产物.

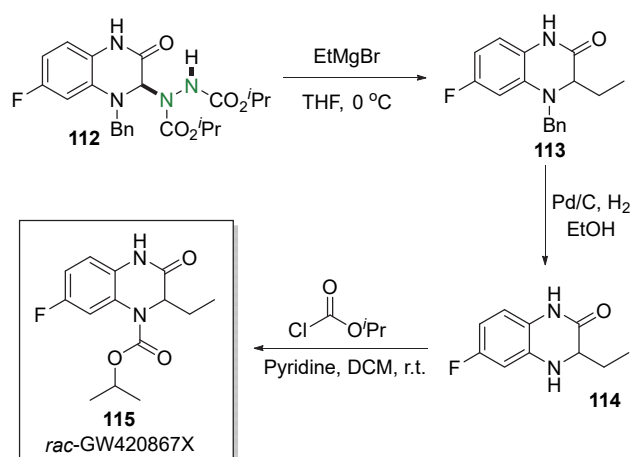
依据实验结果, 他们提出了一个可能的反应机理. 首先, DIAD **17** 在蓝光的照射下被活化. 之后, 喹喔啉酮 **107** 与 DIAD **17** 发生亲核加成生成两性离子中间体 **108**, 并随后产生亚胺离子 **110** 和氮阴离子 **109**. 最后,



图式 20 偶氮二羧酸酯与喹喔啉酮和苯并噁嗪酮衍生物的氢烷基化

Scheme 20 Hydroalkylation of dialkyl azodicarboxylates with quinoxalinone and benzoxazinone derivatives

通过氮阴离子 **109** 对亚胺离子 **110** 的亲核进攻得到氢烷基化产物 **111**. 值得一提的是, 该方法已被成功应用于生物活性化合物 *rac*-GW420867X (**115**) 的简洁合成 (Scheme 21).

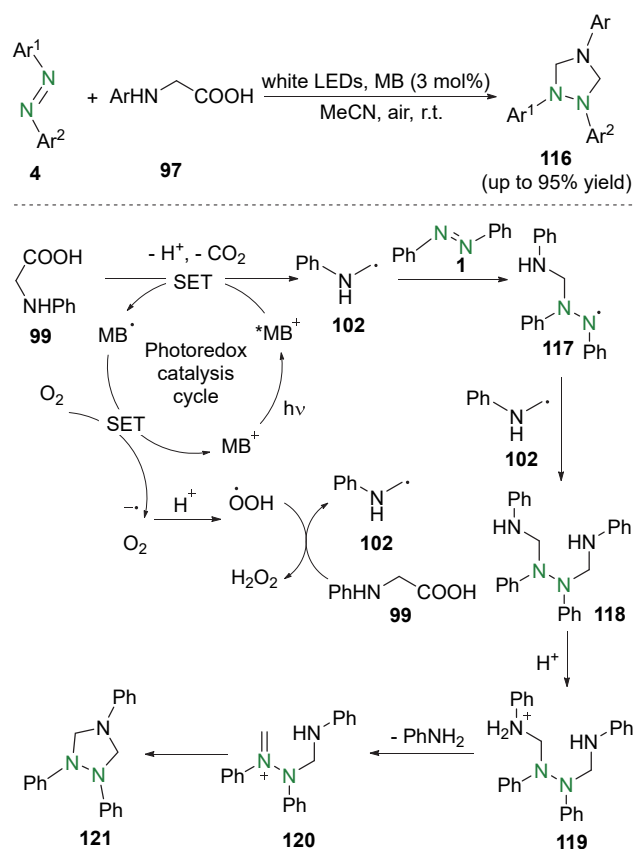
图式 21 *rac*-GW420867X 的简洁合成

Scheme 21 Simple synthesis of *rac*-GW420867X

2.3 环化反应

氮杂环化合物在医药领域发挥着至关重要的作用^[41], 其中具有 1,2,4-三唑啉骨架的化合物也表现出重要的药物活性^[42]. 因此, 开发构建 1,2,4-三唑啉骨架的有效策略意义重大.

2021 年, 周红艳和杨靖亚等^[43]报道了可见光驱动的偶氮苯类化合物与甘氨酸衍生物的脱羧加成环化反应(Scheme 22). 他们使用市售的亚甲基蓝作为光催化剂, 在室温下以较高的收率实现了 1,2,4-三唑啉衍生物的合成. 值得一提的是, 该工作中合成了此前难以有效合成的 1,2-二芳基型 1,2,4-三唑啉. 机理研究和文献报道表明, 亚甲基蓝(MB⁺)在可见光的照射下到达激发态 *MB⁺, 然后与苯甘氨酸 **99** 发生单电子转移, 生成 α -氨基烷基自由基 **102** 和亚甲基蓝自由基 MB[•]; 随后, 自由基中间体 **102** 与偶氮苯 **1** 发生自由基加成生成氮中心自由基 **117**, 该自由基中间体 **117** 再与另一分子 α -氨基烷基自由基 **102** 偶联生成中间体 **118**. 之后, 该中间体 **118** 经过质子化再脱去一分子苯胺得到氨基阳离子 **120**. 最后, 氨基阳离子 **120** 经历分子内环化以及去质子化即可得到环化产物 **121**.

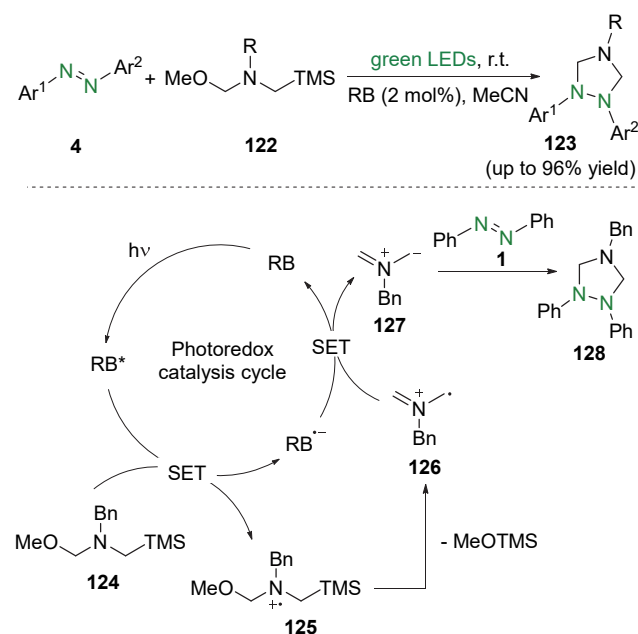


图式 22 偶氮苯与甘氨酸衍生物的脱羧加成环化

Scheme 22 Decarboxylative addition cyclization of azobenzenes with glycine derivatives

之后, 他们^[44]于 2023 年报道了可见光介导的偶氮苯类化合物与亚甲基叶立德的 1,3-偶极环加成反应(Scheme 23). 机理验证实验结果表明, 该反应与先前报道的反应在机理上完全不同. 他们以 RB 作为光催化剂, *N*-(甲氧基甲基)-*N*-(三甲基硅基甲基)苯胺(**124**)作为

叶立德前体, 在反应过程中原位产生亚甲基叶立德 **127**, 进而与偶氮苯 **1** 发生 1,3-偶极环加成, 实现了 1,2,4-三唑啉衍生物 **128** 的合成.



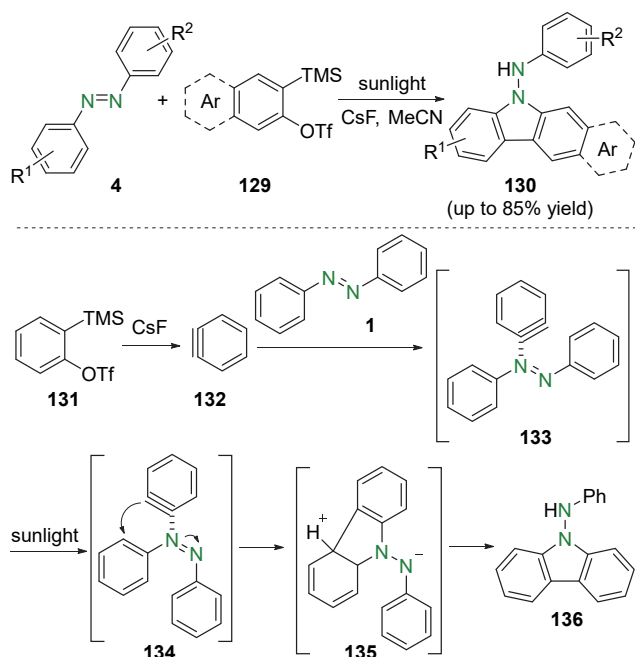
图式 23 偶氮苯与亚甲基叶立德的 1,3-偶极环加成

Scheme 23 1,3-Dipolar cycloaddition of azobenzenes with azomethine ylides

唑啉骨架由于具有多种生物上和合成上的应用而在有机合成中受到广泛关注^[45]. 2021 年, 王磊和李洪基等^[46]报道了一种阳光介导的偶氮苯类化合物与苯炔的 [3+2] 环加成反应, 在室温下高效制备唑啉衍生物. 该反应无需外加催化剂, 并且有着良好的官能团容忍性(Scheme 24).

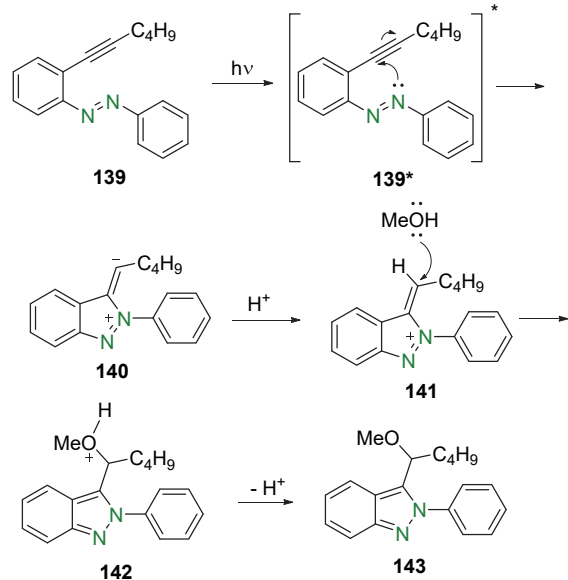
根据理论计算和实验研究的结果, 他们提出了一个可能的反应机理. 首先, 2-(三甲基硅)苯基三氟甲烷磺酸盐(**131**)在氟化铯的作用下原位生成苯炔 **132**, 然后与偶氮苯 **1** 反应生成中间体 **133**. 该中间体 **133** 在阳光的照射下转变为中间体 **134**. 随后, 中间体 **134** 经过分子内环化生成五元中间体 **135**. 最后, 中间体 **135** 在微量水的作用下脱质子芳构化, 同时质子化生成最终产物 **136**.

2*H*-唑啉是天然活性分子和药物中的常见结构单元^[47]. 最近, Merino 等^[48]报道了在没有金属和光催化剂的情况下, 仅通过蓝光照射即可实现 2*H*-唑啉衍生物的合成(Scheme 25). 值得一提的是, 该反应具有完美的原子经济性且底物范围广泛. 机理研究表明, 快基偶氮苯 **139** 在可见光的照射下到达激发态 **139***. 随后, 氮原子进攻炔基部分并经过一步质子化得到阳离子中间体 **141**. 最后, 甲醇进攻碳碳双键, 再经历一步去质子化即可得到 2*H*-唑啉衍生物 **143**.



图式 24 偶氮苯与苯炔的[3+2]环加成

Scheme 24 [3+2] cycloaddition of azobenzenes with benzynes

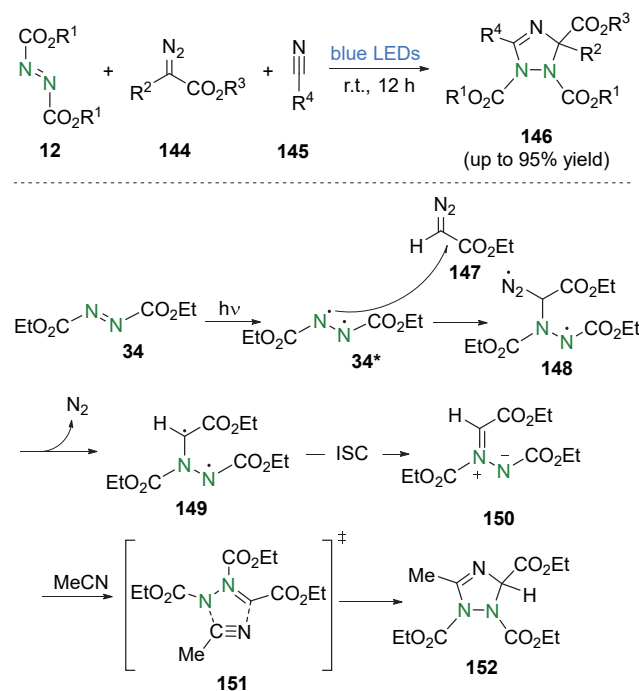


图式 25 无金属、无催化剂下实现 2H-吡唑衍生物的合成

Scheme 25 Synthesis of 2H-indazole derivatives achieved in metal-free and catalyst-free conditions

基于课题组前期在可见光促进重氮转化反应的研究基础^[49], 我们^[50]于 2022 年报道了偶氮二羧酸酯、重氮烷烃与腈类化合物在可见光照射下的三组分反应, 在温和的条件下合成了 1,2,4-三氮唑类化合物(Scheme 26).

实验研究和理论计算的结果表明, DEAD **34** 在蓝光的照射下到达三重态 **34***, 进而与重氮乙酸乙酯 **147** 进行自由基加成, 随后脱去氮气生成双自由基中间体 **149**. 之后, 该双自由基中间体 **149** 通过 ISC 形成更稳定的叶立德中间体 **150**. 最后, 该叶立德中间体 **150** 与乙腈发生 [3+2] 环加成生成 1,2,4-三氮唑衍生物 **152**.



图式 26 偶氮二羧酸酯、重氮烷烃与腈类化合物的三组分反应

Scheme 26 Three-component reactions of dialkyl azodicarboxylates, diazoalkanes and nitriles

3 其他化学键的构建

3.1 C—C 键的构建

2016 年, 王磊等^[51]采取钯催化与可见光光氧化还原催化相结合的方法, 无需外加化学计量的氧化剂, 在温和的反应条件下构建了碳-碳键, 实现了一系列芳基酮的合成(Scheme 27).

基于实验结果和相关文献报道, 作者提出了一个可能的反应机理. 首先, 光催化剂 **PC-2** 在光照下到达激发态 **PC-2***, 随后被氧气猝灭生成 **PC-2'** 和 $O_2^{\cdot-}$. **PC-2'** 进而与苯甲酰甲酸 **P** 发生单电子转移生成苯甲酰甲酸自由基阳离子 **P^{•+}**, 并再生光催化剂 **PC-2**, 完成光氧化还原催化循环. 之后, 苯甲酰甲酸自由基阳离子 **P^{•+}** 脱羧生成酰基自由基 **42**. 另一方面, 偶氮苯 **1** 上偶氮基邻位 C—H 键被 $Pd(TFA)_2$ 活化生成中间体 **154**. 随后捕获酰基自由基 **42** 生成中间体 **155**. 之后, 中间体 **155** 发生还原消除得到目标产物 **156**, 同时生成 Pd^I . 最后, $O_2^{\cdot-}$

氧化 Pd^I 得到 Pd(TFA)₂ 完成钯催化循环。

3.2 N—B 键的构建

2019 年, 林振阳和 Yamashita 等^[52]报道了可见光诱导的偶氮苯与四芳基二硼烷的二硼化反应。该策略无需外加催化剂, 仅在甲苯中就能实现氮-硼键的构建 (Scheme 28)。

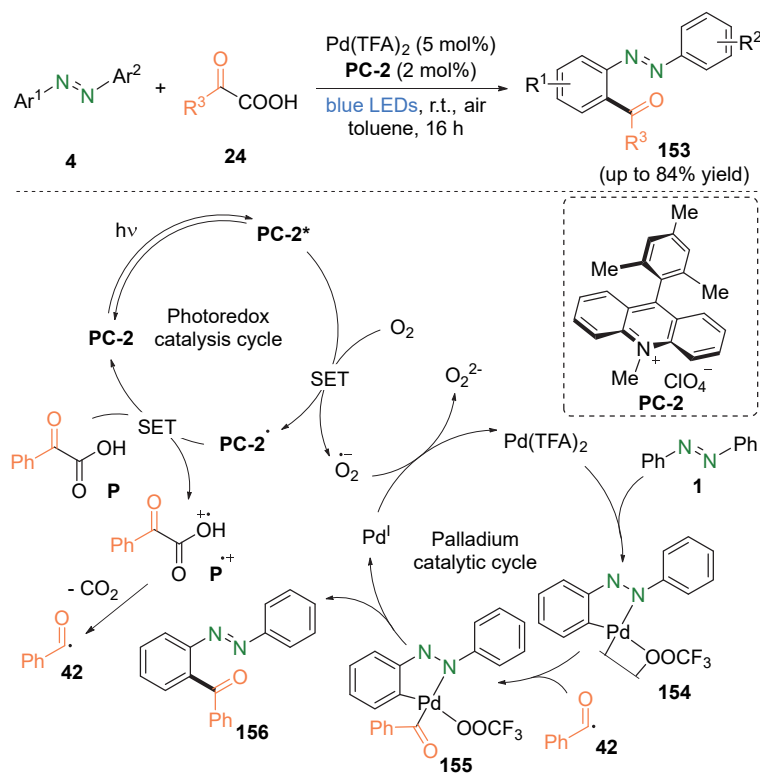
3.3 N—P 键的构建

2022 年, 周红艳和杨靖亚等^[53]报道了可见光驱动的偶氮苯类化合物与二芳基膦氧化物的氢磷化反应 (Scheme 29)。值得注意的是, 该反应能够顺利进行的关键之处在于反式偶氮苯会在可见光驱动下异构成为顺式偶氮苯。此外, 该策略不需要任何光催化剂, 即可在温和的反应条件下构建氮-磷键。基于实验结果和相关文献报道, 他们提出了如 Scheme 29 所示的反应机理。首先, 反式偶氮苯 **1** 在可见光照射下经历光异构化得到

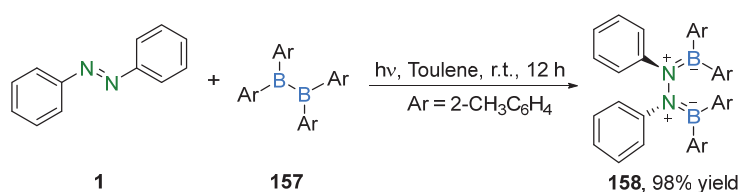
顺式偶氮苯 **161**。与此同时, 二苯基氧膦 **162** 互变异构成为三价膦 **163**, 并在碱的作用下脱质子生成阴离子中间体 **164**。随后, 阴离子中间体 **164** 进攻顺式偶氮苯 **161** 再经历一步质子化即可得到氢磷化产物 **168**。该反应另一种可能的途径为: 偶氮苯 **1** 首先在光照下到达激发态 **1***, 随后与二苯基氧膦 **162** 的互变异构体三价膦 **163** 发生单电子转移, 生成偶氮苯自由基阴离子 **41** 以及自由基阳离子 **165**。之后, 自由基阳离子 **165** 在碱的作用下脱质子生成磷中心自由基 **166**, 进而与偶氮苯自由基阴离子 **41** 偶联得到氮阴离子 **167**。最后, 氮阴离子中间体 **167** 再经过质子化即可得到氢磷化产物 **168**。

3.4 N—N 键的构建

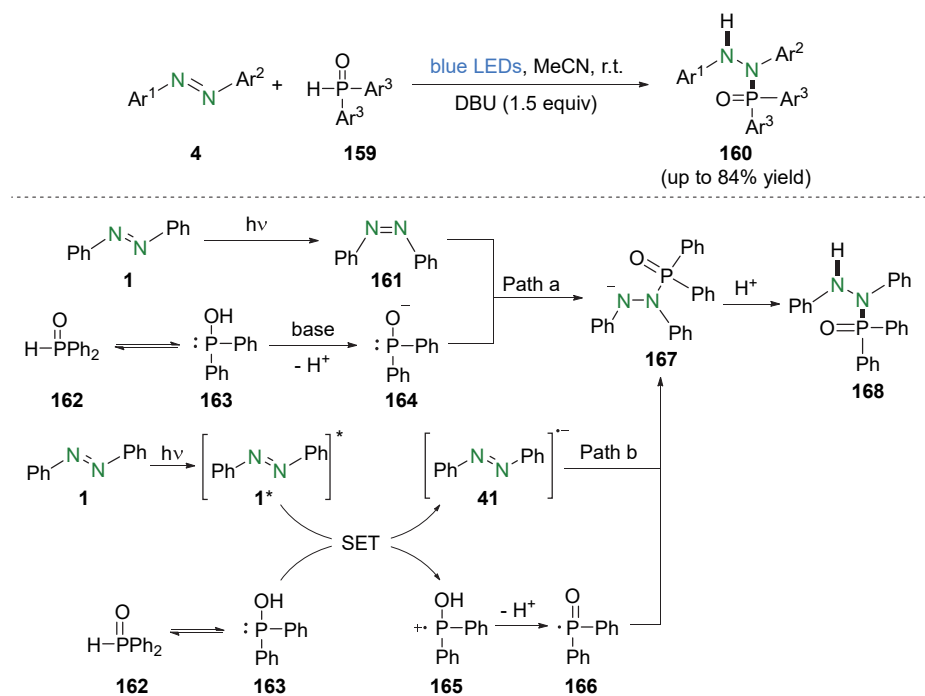
最近, 夏鹏举等^[54]使用多种脲酯双官能化试剂作为烷基/苯基/磺酰基和亚胺自由基的来源, 实现了可见光照射下偶氮二羧酸酯的双官能化 (Scheme 30, a)。值得



图式 27 偶氮苯与 α -酮酸的 C—H 酰化反应
Scheme 27 C—H acylation of azobenzenes with α -keto acids

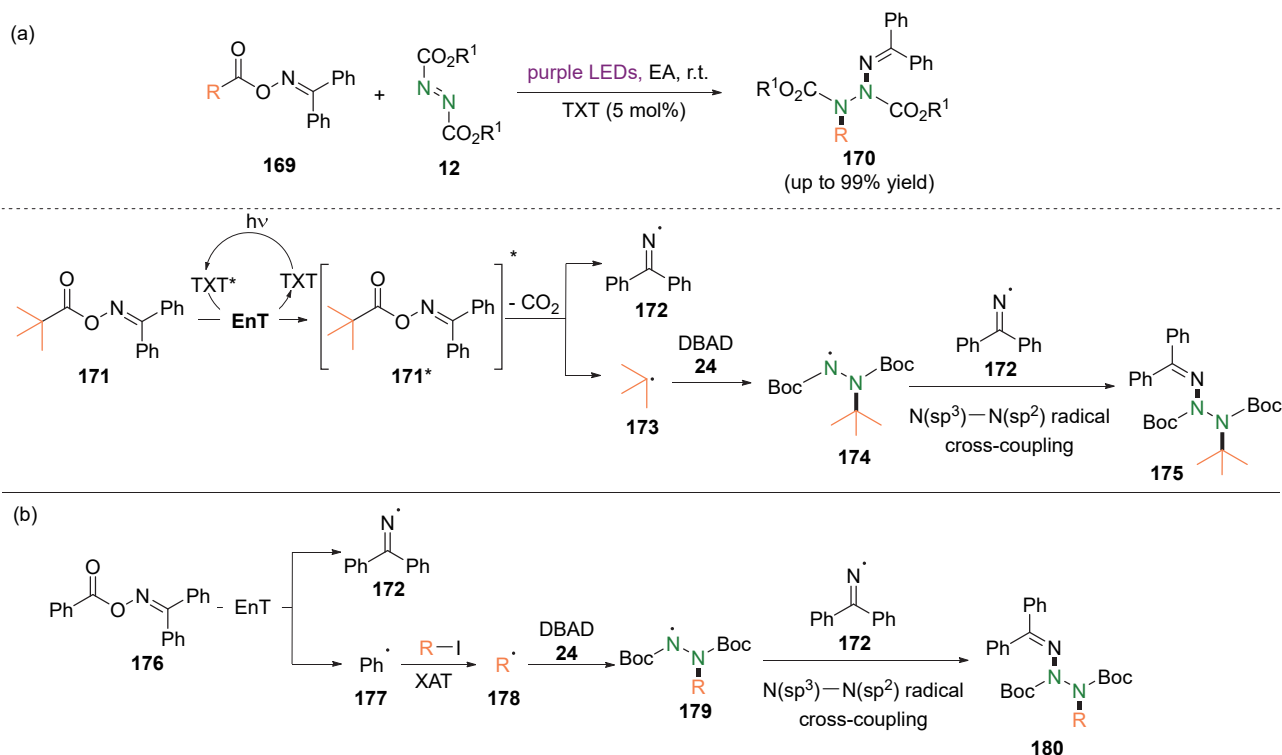


图式 28 偶氮苯与四芳基二硼烷的二硼化反应
Scheme 28 Diboronation of azobenzenes with tetraaryl diborane



图式 29 偶氮苯与二芳基膦氧化物的氢磷化

Scheme 29 Hydrophosphorylation of azobenzenes with diarylphosphine oxides



图式 30 偶氮二羧酸酯的双官能化

Scheme 30 Difunctionalization of dialkyl azodicarboxylates

一提的是, 氮-氮键的构建依赖于肟自由基和亚胺自由基之间罕见的 $N(sp^3)-N(sp^2)$ 自由基偶联. 依据实验结果和相关文献报道, 他们提出了一个可能的反应机理.

首先, 双官能化试剂 **171** 通过与激发态的噻吨酮发生能量转移到达激发态 **171***. 随后, 激发态的双官能化试剂 **171*** 发生 $N-O$ 键均裂并脱羧, 得到叔丁基自由基 **173**

和亚胺自由基 **172**。之后,叔丁基自由基 **173** 被 DBAD **24** 捕获,生成肼自由基 **174**。最后,肼自由基 **174** 和亚胺自由基 **172** 之间发生自由基交叉偶联生成双官能化产物 **175**。

在这之后不久,他们进一步发展了该双官能化试剂的用途(Scheme 30, b)^[55]。他们向反应体系中额外添加一组分的烷基碘化物,通过结合能量转移和卤原子转移实现了偶氮二羧酸酯的 1,2-亚胺烷基化。相较于之前的报道,该策略在一定程度上拓宽了底物范围。

4 总结与展望

综上所述,本文总结了近年来可见光促进偶氮化合物参与的光化学转化。主要包括 N—H 键、C—N 键以及其他类型化学键的构建。尽管该领域已经取得了较大的进展,但是仍存在着一些挑战性的问题。例如,大多数的方法不适用于非对称的偶氮化合物;其次,相较于偶氮二羧酸酯,偶氮苯类化合物的光化学转化较为欠缺,而且更具挑战;再次,目前已报道的方法大多集中在构建 N—H 和 C—N 键,而其他类型化学键的构建则相对较少;最后,对偶氮化合物进行双官能化的反应类型还有待进一步深入研究。

总之,在可见光促进偶氮化合物参与化学转化这个领域仍存在许多挑战和机遇。相信通过有机工作者们的持续努力,该领域定会蓬勃发展,更多新颖的反应将会在不久的将来陆续出现。

References

- [1] Merino, E. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3835.
- [2] Lee, S. H.; Moroz, E.; Castagner, B.; Leroux, J.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12868.
- [3] Amin, K. A.; Abdel Hameid, H.; Abd Elsttar, A. H. *Food Chem. Toxicol.* **2010**, *48*, 2994.
- [4] Usman, M.; Zhang, X.-W.; Wu, D.; Guan, Z.-H.; Liu, W.-B. *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 1905.
- [5] Cao, H. T.; Grée, R. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 1493.
- [6] Huisgen, R.; Brunn, E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1969**, *8*, 513.
- [7] (a) Hugel, T.; Holland, N. B.; Cattani, A.; Moroder, L.; Seitz, M.; Gaub, H. E. *Science* **2002**, *296*, 1103.
(b) Li, Y.; Xue, B.; Yang, J.; Jiang, J.; Liu, J.; Zhou, Y.; Zhang, J.; Wu, M.; Yuan, Y.; Zhu, Z.; Wang, Z. J.; Chen, Y.; Harabuchi, Y.; Nakajima, T.; Wang, W.; Maeda, S.; Gong, J. P.; Cao, Y. *Nat. Chem.* **2024**, *16*, 446.
- [8] Mishra, N. K.; Park, J.; Oh, H.; Han, S. H.; Kim, I. S. *Tetrahedron* **2018**, *74*, 6769.
- [9] (a) Xuan, J.; Xiao, W.-J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 6828.
(b) Yu, X.-Y.; Zhao, Q.-Q.; Chen, J.; Xiao, W.-J.; Chen, J.-R. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 1066.
(c) Bellotti, P.; Huang, H.-M.; Faber, T.; Glorius, F. *Chem. Rev.* **2023**, *123*, 4237.
(d) Chan, A. Y.; Perry, I. B.; Bissonnette, N. B.; Buksh, B. F.; Edwards, G. A.; Frye, L. I.; Garry, O. L.; Lavagnino, M. N.; Li, B. X.; Liang, Y.; Mao, E.; Millet, A.; Oakley, J. V.; Reed, N. L.; Sakai, H. A.; Seath, C. P.; MacMillan, D. W. C. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 1485.
(e) Xie, Z.-Y.; Xuan, J. *Chem. Commun.* **2024**, *60*, 2125.
- [10] Chawla, R.; Singh, A. K.; Dutta, P. K. *Org. Biomol. Chem.* **2024**, *22*, 869.
- [11] (a) Karwa, S. L.; Rajadhyaksha, R. A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, *27*, 21.
(b) Kutterer, K. M. K.; Davis, J. M.; Singh, G.; Yang, Y.; Hu, W.; Severin, A.; Rasmussen, B. A.; Krishnamurthy, G.; Failli, A.; Katz, A. H. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, *15*, 2527.
- [12] Shiraishi, Y.; Katayama, M.; Hashimoto, M.; Hirai, T. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 452.
- [13] Wang, X.; Wang, X.; Xia, C.; Wu, L. *Green Chem.* **2019**, *21*, 4189.
- [14] (a) Ke, X.; Sarina, S.; Zhao, J.; Zhang, X.; Chang, J.; Zhu, H. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3509.
(b) Ke, X.; Zhang, X.; Zhao, J.; Sarina, S.; Barry, J.; Zhu, H. *Green Chem.* **2013**, *15*, 236.
- [15] Song, M.; Zhou, H.; Wang, G.; Ma, B.; Jiang, Y.; Yang, J.; Huo, C.; Wang, X.-C. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 4804.
- [16] Li, Q.; Luo, Y.; Chen, J.; Xia, Y. *J. Org. Chem.* **2023**, *88*, 2443.
- [17] (a) Raja, A.; Lebbos, J.; Kirkpatrick, P. *Nat. Rev. Drug Discovery* **2003**, *2*, 857.
(b) Narang, R.; Narasimhan, B.; Sharma, S. *Curr. Med. Chem.* **2012**, *19*, 569.
(c) Kumar, P.; Narasimhan, B. *Mini-Rev. Med. Chem.* **2013**, *13*, 971.
- [18] Majumdar, P.; Pati, A.; Patra, M.; Behera, R. K.; Behera, A. K. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 2942.
- [19] Papadopoulos, G. N.; Limnios, D.; Kokotos, C. G. *Chem.-Eur. J.* **2014**, *20*, 13811.
- [20] Koutoulogenis, G. S.; Kokotou, M. G.; Voutyritsa, E.; Limnios, D.; Kokotos, C. G. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1760.
- [21] Xie, P.; Shi, S.; Hu, X.; Xue, C.; Du, D. *ChemistrySelect* **2021**, *6*, 3922.
- [22] Stini, N. A.; Poursaitidis, E. T.; Nikitas, N. F.; Kartsinis, M.; Spiliopoulou, N.; Ananida-Dasenaki, P.; Kokotos, C. G. *Org. Biomol. Chem.* **2023**, *21*, 1284.
- [23] Saleem, M.; Ratwan, A.; Yamini, P.; Yadagiri, D. *Org. Lett.* **2024**, *26*, 2039.
- [24] Chen, L.; Tan, K.-X.; Zheng, Z.-J.; Lin, X.-L.; Ming, B.-M.; Zhang, Z.-B.; Yang, G.-P. *Eur. J. Org. Chem.* **2024**, *27*, e202400001.
- [25] Yang, J.; Song, M.; Zhou, H.; Wang, G.; Ma, B.; Qi, Y.; Huo, C. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 8407.
- [26] Yang, J.; Wang, C.; Huang, B.; Zhou, H.; Li, J.; Liu, X. *Org. Lett.* **2024**, *26*, 498.
- [27] Li, Q.; Chen, J.; Luo, Y.; Xia, Y. *Org. Lett.* **2024**, *26*, 1517.
- [28] Liu, L.; Wang, J.; Feng, X.; Xu, K.; Liu, W.; Peng, X.; Du, H.; Tan, J. *Chin. J. Chem.* **2024**, *42*, 1230.
- [29] (a) Proctor, R. S. J.; Davis, H. J.; Phipps, R. J. *Science* **2018**, *360*, 419.
(b) Liu, W.; Liu, P.; Lv, L.; Li, C.-J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 13499.
(c) Spinnato, D.; Schweitzer-Chaput, B.; Goti, G.; Ošeka, M.; Melchiorre, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 9485.
- [30] Guo, J.-J.; Hu, A.; Chen, Y.; Sun, J.; Tang, H.; Zuo, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 15319.
- [31] Hu, A.; Guo, J.-J.; Pan, H.; Tang, H.; Gao, Z.; Zuo, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1612.
- [32] Xiong, N.; Li, Y.; Zeng, R. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 8968.
- [33] Jue, Z.; Huang, Y.; Qian, J.; Hu, P. *ChemSusChem* **2022**, *15*, e202201241.
- [34] Shi, L.; Xia, W. J. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7687.
- [35] Miyake, Y.; Nakajima, K.; Nishibayashi, Y. *Chem.-Eur. J.* **2012**, *18*, 16473.
- [36] Zhang, M.-J.; Schroeder, G. M.; He, Y.-H.; Guan, Z. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 96693.
- [37] 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.
- [38] Roy, S.; Chatterjee, I. *ACS Org. Inorg. Au* **2022**, *2*, 306.
- [39] Zhou, C.; Huang, X.; Hu, Y.; Wu, J.; Zheng, Y.; Zhang, X. *New J. Chem.* **2022**, *46*, 465.

- [40] Rostoll-Berenguer, J.; Capella-Argente, M.; Blay, G.; Pedro, J. R.; Vila, C. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 6250.
- [41] (a) Vitaku, E.; Smith, D. T.; Njardarson, J. T. *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 10257.
(b) Das, P.; Delost, M. D.; Qureshi, M. H.; Smith, D. T.; Njardarson, J. T. *J. Med. Chem.* **2019**, *62*, 4265.
(c) Heravi, M. M.; Zadsirjan, V. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 44247.
- [42] (a) Cho, W.; Koo, J. Y.; Park, Y.; Oh, K.; Lee, S.; Song, J.-S.; Bae, M. A.; Lim, D.; Lee, D.-S.; Park, S. B. *J. Med. Chem.* **2017**, *60*, 170.
(b) Pohjala, L.; Alakurtti, S.; Ahola, T.; Yli-Kauhaluoma, J.; Tammela, P. *J. Nat. Prod.* **2009**, *72*, 1917.
- [43] Yang, J.; Song, M.; Zhou, H.; Qi, Y.; Ma, B.; Wang, X.-C. *Green Chem.* **2021**, *23*, 5806.
- [44] Yang, J.; Ma, W.; Wang, S.; Li, J.; Zhou, H. *Adv. Synth. Catal.* **2023**, *365*, 4303.
- [45] Munawar, S.; Zahoor, A. F.; Mansha, A.; Bokhari, T. H.; Irfan, A. *RSC Adv.* **2024**, *14*, 2929.
- [46] Zhang, W.; Bu, J.; Wang, L.; Li, P.; Li, H. *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 5045.
- [47] Mal, S.; Malik, U.; Mahapatra, M.; Mishra, A.; Pal, D.; Paidisetty, S. K. *Drug Dev. Res.* **2022**, *83*, 1469.
- [48] Mañas, C.; Merino, E. *Org. Lett.* **2024**, *26*, 1868.
- [49] (a) Cai, B.-G.; Luo, S.-S.; Li, L.; Li, L.; Xuan, J.; Xiao, W.-J. *CCS Chem.* **2020**, *2*, 2764.
(b) Cheng, X.; Cai, B.-G.; Mao, H.; Lu, J.; Li, L.; Wang, K.; Xuan, J. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 4109.
(c) Chen, Z.-L.; Empel, C.; Wang, K.; Wu, P.-P.; Cai, B.-G.; Li, L.; Koenigs, R. M.; Xuan, J. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 2232.
(d) Ye, H.-B.; Zhou, X.-Y.; Li, L.; He, X.-K.; Xuan, J. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 6018.
- [50] Cai, B.-G.; Bao, Y.-P.; Pei, C.; Li, Q.; Li, L.; Koenigs, R. M.; Xuan, J. *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 13141.
- [51] Xu, N.; Li, P.; Xie, Z.; Wang, L. *Chem.-Eur. J.* **2016**, *22*, 2236.
- [52] Katsuma, Y.; Wu, L.; Lin, Z.; Akiyama, S.; Yamashita, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 317.
- [53] Yang, J.; Wang, C.; Zhou, H.; Kong, Q.; Ma, W. *Adv. Synth. Catal.* **2022**, *364*, 4275.
- [54] Jiang, Y.-S.; Li, S.-S.; Luo, X.-L.; Chen, L.-N.; Chen, D.-N.; Xia, P.-J. *Org. Lett.* **2023**, *25*, 6671.
- [55] Li, S.-S.; Jiang, Y.-S.; Chen, L.-N.; Chen, D.-N.; Luo, X.-L.; Pan, C.-X.; Xia, P.-J. *Org. Lett.* **2023**, *25*, 7009.

(Zhao, C.)