

P/N-杂配铜(I)光催化剂介导的可见光催化反应进展

周思成 刘运奎*

(浙江工业大学化学工程学院 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地 杭州 310014)

摘要 自 2008 年以来, 可见光驱动的光催化反应成为有机化学和催化化学的研究热点之一。在众多的光催化反应中, 主流的过渡金属光敏剂主要集中在以钌(II)和铱(III)为代表的贵金属光催化剂上, 但这类金属光催化剂存在中心金属储量少、价格昂贵及毒性较大等缺点。近年来, 以丰产金属铜(I)为中心金属的光催化剂被不断开发, 并在光催化反应中获得逐步应用。特别是基于 P/N 杂配 Cu(I)光催化剂介导的光催化反应受到了化学家的极大关注并迅速发展。该类金属光催化剂具有中心金属储量丰富、价格低廉和毒性较低的优点, 不仅可以替代钌(II)、铱(III)等贵金属光催化剂催化常规的光催化反应, 而且还能实现钌(II)、铱(III)等光催化剂所不能完成的光催化反应, 对于高效构建有机分子多样性发挥了重要作用。根据反应机理的不同, 从单电子转移、铜基光催化剂的双功能催化、双金属协同催化及能量转移四个类型出发, 对 P/N 杂配 Cu(I)光催化剂介导的光催化反应进展进行了综述。最后对该领域所存在的问题和局限性进行了总结, 并对今后的发展方向作了展望。

关键词 可见光; P/N-杂配铜(I)光催化剂; 光催化反应; 丰产金属

Recent Progresses in P/N-Heteroleptic Cu(I)-Photocatalyst-Mediated Visible-Light-Driven Photocatalytic Reactions

Zhou, Sicheng Liu, Yunkui*

(State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014)

Abstract Visible-light-driven photocatalytic reactions have become one of hot research topics in organic chemistry and catalytic chemistry since 2008. Among various photocatalytic reactions, the predominant transition-metal photocatalysts are those photosensitizers based on noble transition-metals, such as Ru(II) and Ir(III) as the central metal. However, this type of transition-metal photocatalysts has several drawbacks associated with their central metals including poor reserves in the earth, high prices and high toxicities. Recently, photocatalysts based on the earth-abundant copper(I) as the central metal have been continuously explored and gradually applied in photocatalytic reactions. In this regard, P/N-heteroleptic Cu(I)-photocatalyst-triggered photocatalytic reactions have specially received great attention and gained rapid development. Such Cu(I)-photocatalysts have advantages of abundant reserves, low prices and low toxicities related to their copper(I) central metal. These photocatalysts not only can replace Ru(II)- and Ir(III)-photocatalysts to trigger conventional photocatalytic reactions, but also can realize some photocatalytic reactions that are hard to be accomplished by Ru(II)- and Ir(III)-based photocatalysts, thus playing an important role in the highly efficient construction of molecular diversities. The recent progress in P/N-heteroleptic Cu(I)-photocatalyst-triggered visible-light-driven photocatalytic reactions is reviewed according to four categories of different reaction mechanisms, namely, single electron transfer, bifunctional catalysis of Cu(I)-photocatalysts, copper/transition metal synergistic catalysis and energy transfer. At the end of this review, the problems and limitations in this field are summarized, and the future research direction of this field is also prospected.

Keywords visible light; P/N-heteroleptic Cu(I) photocatalyst; photocatalytic reaction; earth-abundant metal

自 2008 年以来, 可见光驱动的光催化反应在有机化学和催化化学中获得了迅猛发展^[1]。在光催化反应中,

光催化剂扮演着非常重要的角色。迄今为止, 占主流的过渡金属光催化剂大都集中在以钌(II)和铱(III)为代表

* Corresponding author. E-mail: ykui@zjut.edu.cn

Received June 12, 2024; revised August 8, 2024; published online September 18, 2024.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 22171242) and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (No. LY20B020013).

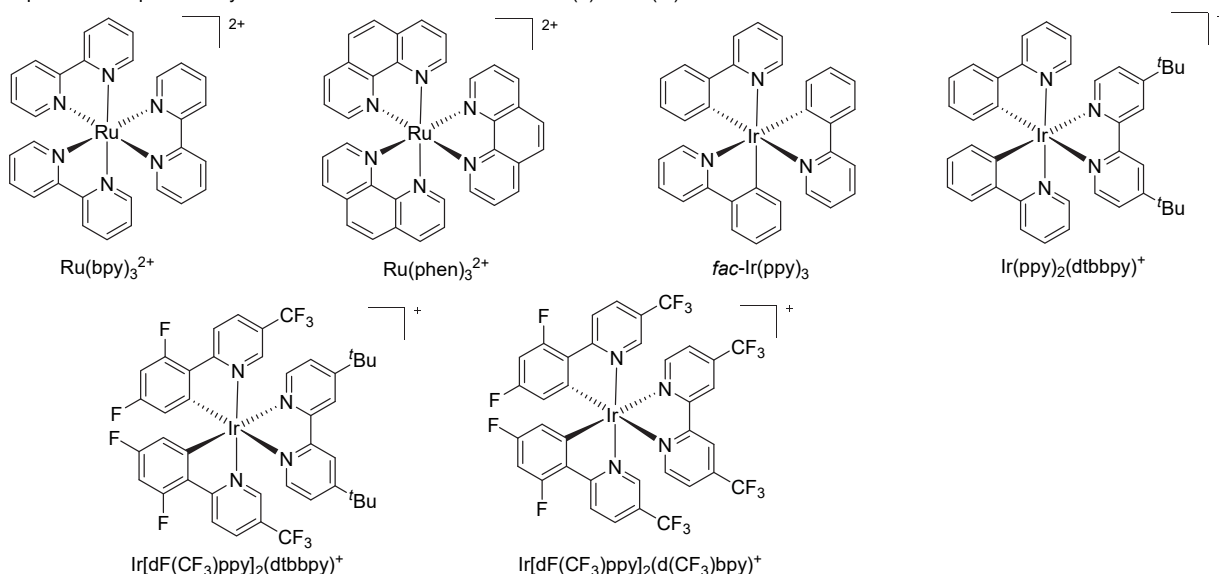
国家自然科学基金(No. 22171242)及浙江省自然科学基金(No. LY20B020013)资助项目。

的贵金属配合物上(图 1, a). 虽然这些贵金属光催化剂有很多的优势, 如在可见光波段有很强的吸收、较长的激发态寿命及合适且可调节的氧化还原电位等, 但也存在中心金属储量少、价格昂贵及毒性高等不足, 从而限制了这些光催化剂的规模化应用. 为弥补以上不足, 同时拓展光催化剂的范围, 化学家试图设计与合成价廉及低毒的有机光催化剂来替代贵金属光催化剂(图 1, b)^[2], 但有机光催化剂普遍存在激发态寿命较短及光学稳定性差等缺陷. 另一方面, 化学家也试图开发基于丰产金属(如铜、铬、铁、钴等)为中心金属的光催化剂^[3]. 其中, 鉴于金属铜具有储量丰富、价格低、毒性小及催化活性高等优点, 铜(I)基光催化剂的开发和应用受到特别的关

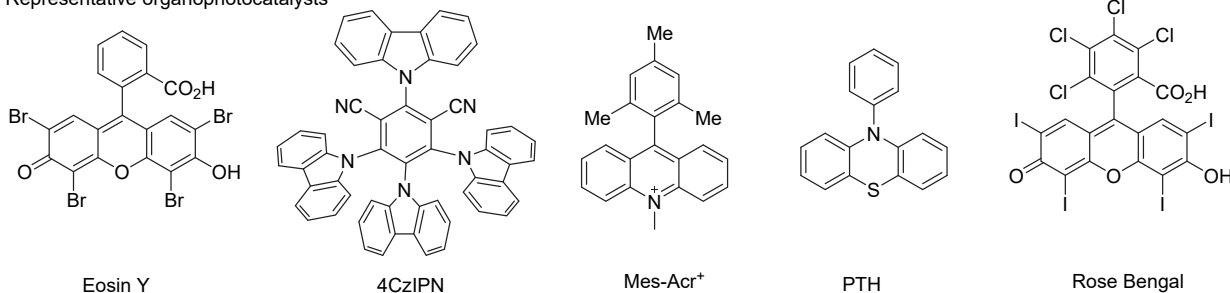
注^[4]. 在 Cu(I)光催化剂的发展过程中, 早期的 Cu(I)基光催化剂主要是一些 N/N 均配的铜(I)配合物(图 1, c). 近年来, P/N 杂配铜(I)光催化剂的开发和应用异军突起(图 1, d, Scheme 1), 在可见光驱动的光催化反应中发挥了重要作用, 取得了很大进展.

实际上, P/N 杂配铜(I)光催化剂的研究最早可追溯到 20 世纪 80 年代末. McMillin 课题组^[5]率先合成了一系列单齿膦配体和菲啰啉杂配的铜(I)络合物, 但这类配合物的光激发态性能很差. 直到 2002 年, Walton 和 McMillin 课题组^[6]发现由带有一定位阻的双齿膦配体与菲啰啉配体螯合生成的 Cu(I)光催化剂, 其激发态寿命和荧光量子产率有显著提升, 性能甚至大大优于 N/N 均

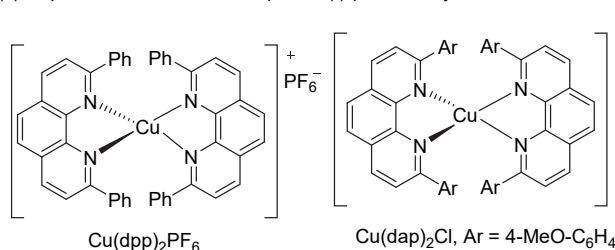
(a) Representative photocatalysts based on noble transition metal Ru(II) and Ir(III)



(b) Representative organophotocatalysts



(c) Representative N/N-homoleptic Cu(I)-photocatalysts



(d) Representative P/N-heteroleptic Cu(I)-photocatalysts

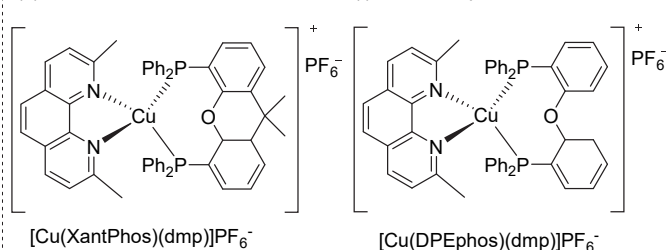
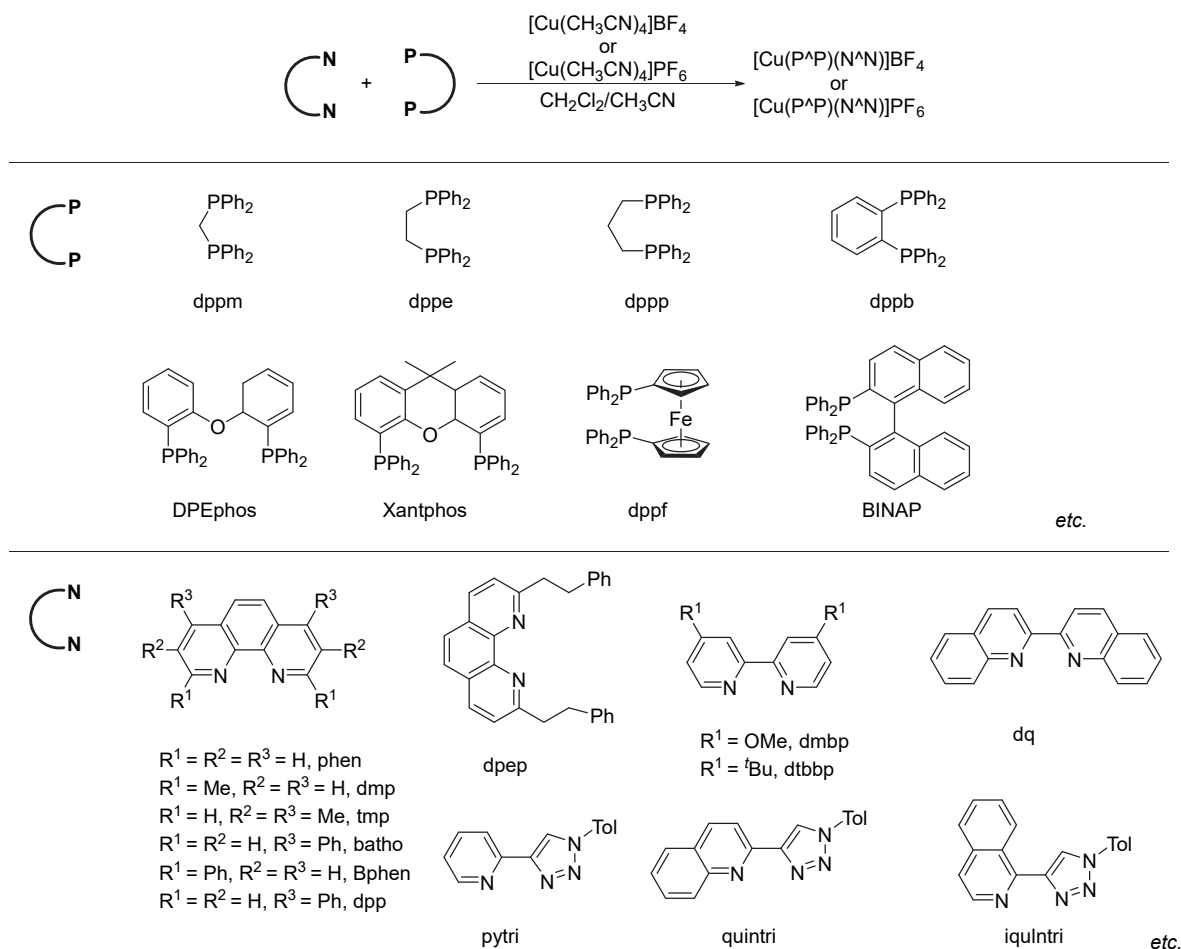


图 1 代表性的光催化剂
Figure 1 Representative photocatalysts



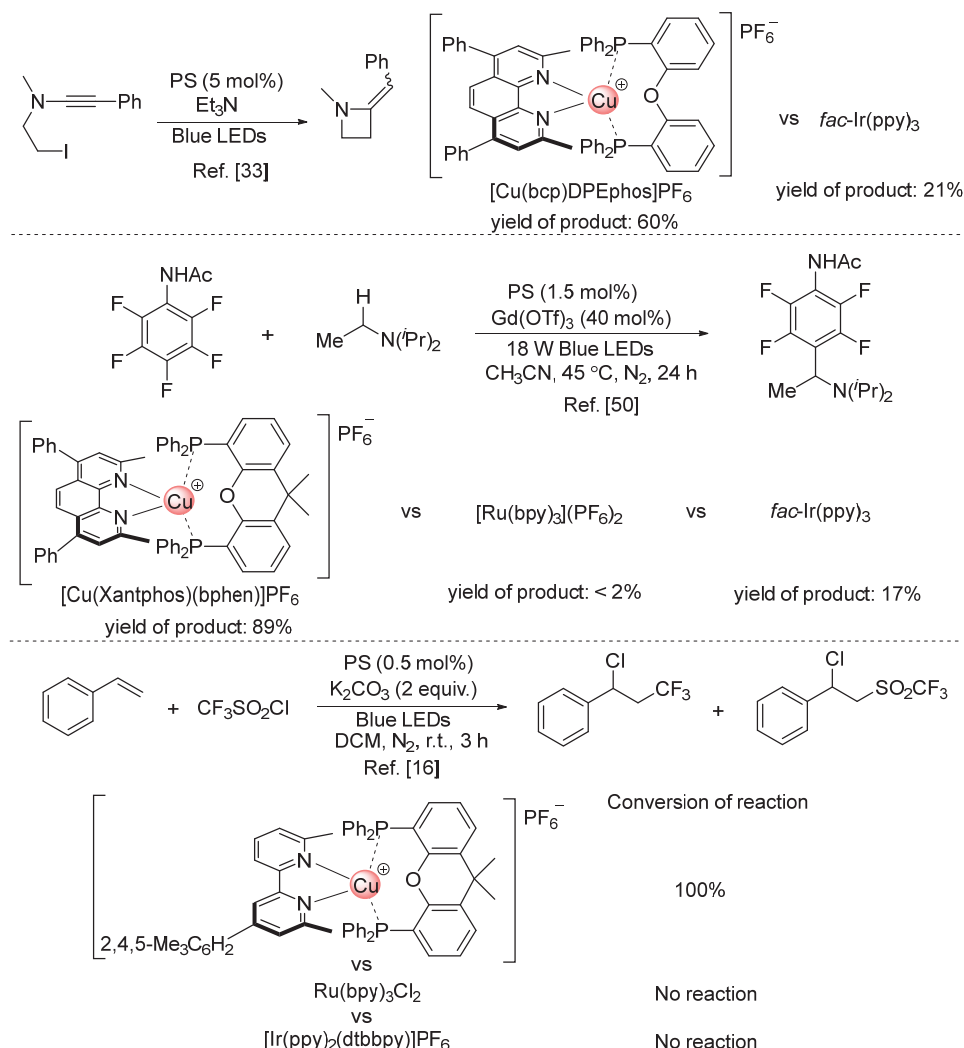
图式 1 P/N-杂配铜(I)光催化剂的制备及部分化合物库
Scheme 1 Synthesis of P/N heteroleptic Cu(I)-photocatalysts and part of compound library

配的铜(I)光催化剂, 如双菲啰啉均配的 $\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}$ 。随后, Collins^[7]、Beller^[8]、支志明^[9]和 Evano^[10]等学者的开创性研究证明了 P/N 杂配 Cu(I)光催化剂在光催化有机合成方面有巨大潜力。基于不同电子和立体位阻效应的双膦配体和双氮配体, 可以设计与合成具有相当宽泛激发态或基态电位范围的 P/N 杂配铜(I)光催化剂库 (Scheme 2), 从而为光催化反应条件的优化提供了极大的便利。研究表明, 双氮配体 α -位带有取代基有利于提高 P/N 杂配铜基光敏剂的激发态寿命^[4]。双膦配体和双氮配体带有的给电子基团有利于增加金属铜中心的电子密度, 进而增加铜催化剂的还原能力; 反之, 双膦配体和双氮配体带有的吸电子基团会降低金属铜中心的电子密度, 进而导致铜催化剂氧化能力提高^[4]。关于 P/N 杂配铜光催化剂的相关物理参数(如最大吸收波长、激发态寿命和能量等)和基态、激发态的氧化还原电位, Evano 等^[4d]在最近的一篇综述中做了非常详细的总结。近年来的研究表明, 这类光催化剂不仅可以替代钌(II)、铱(III)等贵金属光催化剂催化常规的光催化反应, 而且还能实现钌(II)、铱(III)等光催化剂所不能完成的光催

化反应, 对于高效构建有机分子多样性发挥了不可替代的作用 (Scheme 3)。本文根据反应机理的不同, 从单电子转移、铜基光催化剂的双功能催化、双金属协同催化及能量转移四个类型出发, 对 P/N 杂配 Cu(I)光催化剂介导的光催化反应进展进行综述。

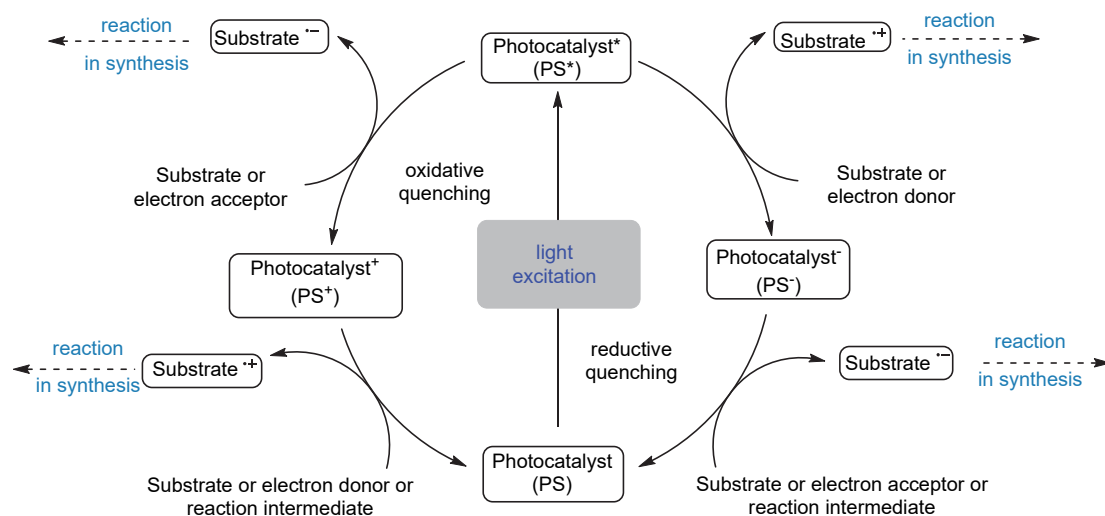
1 基于单电子转移的反应

光催化反应中最为普遍的反应类型是单电子转移 (SET) 反应, P/N 杂配铜基光催化剂介导的光催化反应也不例外。根据光催化剂激发态与底物之间传递电子的方向不同, 单电子转移反应可以分为两种机理模式, 即氧化淬灭循环机理模式和还原淬灭循环机理模式 (Scheme 3)。在氧化淬灭循环机理模式中, 激发态的光催化剂 (PS^*) 作为还原剂首先与氧化性的反应底物发生单电子转移启动光反应, 自身转化为氧化态的光催化剂 (PS^+)。然后, PS^+ 再与反应体系中的还原性底物或中间体发生单电子转移反应, 再生基态光催化剂, 完成催化循环; 而在还原淬灭循环机理模式中, 激发态的光催化剂 (PS^*) 则作为氧化剂首先与还原性的反应底物发生单电



图式 2 P/N 杂配铜(I)光催化剂和传统贵金属光催化剂在若干光催化反应中的表现对比

Scheme 2 Performance of P/N-heteroleptic Cu(I)-photocatalysts versus traditional noble-metal based photocatalysts in several photocatalytic reactions



图式 3 单电子转移的两种机理模式

Scheme 3 Two mechanistic modes of single electron transfer

子转移启动光反应, 自身转化为还原态的光催化剂(PS^-), 然后被反应体系中的氧化性底物或中间体单电子氧化, 再生基态催化剂并完成催化循环. 得益于 P/N 杂配铜(I)光催化剂的氧化还原电位易于通过双磷和双氮配体的电子和立体位阻效应进行调控的优势, 迄今为止, 化学家们已经设计和合成了庞大的包含各种氧化还原电位的铜(I)光催化剂库, 从而为不同机理模式进行的单电子转移反应提供了多样性的选择.

2019 年, Poisson 课题组^[11]报道了在光照射下以及 $[\text{Cu}(\text{DPEphos})(\text{DMEGqu})]\text{PF}_6$ 存在下, 通过单电子转移途径, 将芳基卤(溴、碘)化物与 B_2Pin_2 转化为芳基硼试剂的反应(Scheme 4, a). 2020 年, Fimognari 课题组^[12]以 $[\text{Cu}(\text{BINAP})(\text{dq})]\text{BF}_4$ (**CuPS 2**)为光催化剂, 实现了 N-杂环磺酰胺类化合物的脱磺酰基反应(Scheme 4, b). 有趣的是, 这两种反应无论从氧化淬灭循环还是从还原淬灭循环机理均能实现. 然而, 大多数 P/N 杂配 Cu(I)光催化剂介导的单电子转移反应只能经历其中一种催化循环模式. 下面将分别从氧化淬灭和还原淬灭循环模式出发, 对相关研究进行归类综述.

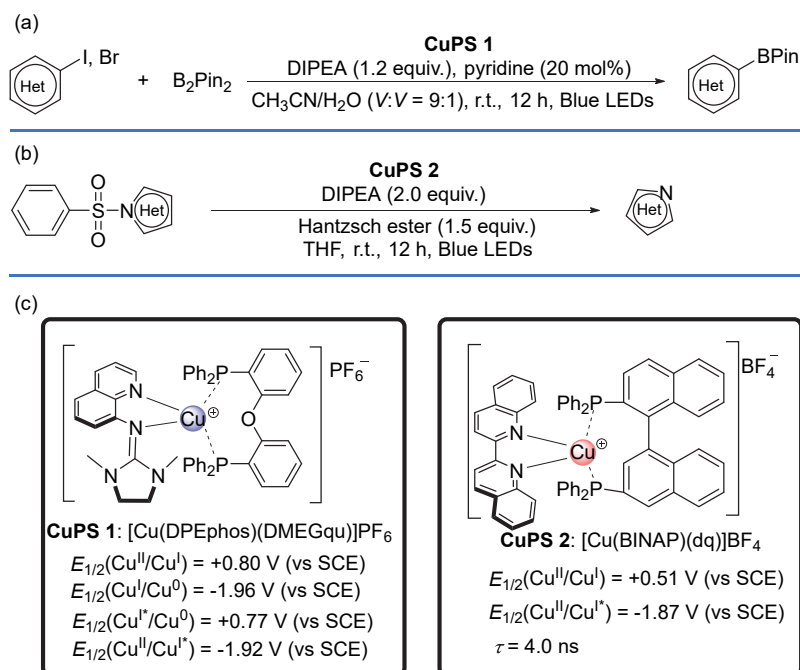
1.1 基于氧化淬灭循环机理的单电子转移反应

2012 年, Collins 课题组^[7]报道了一种以 I_2 作为氧化剂, 通过 P/N 杂配的铜(I)光催化剂催化 1,2-二(2-萘基)乙烯的分子内环化合成螺烯类化合物的反应(Scheme 5). 他们在筛选一系列双磷与双氮配体后, 确定了 Xantphos 和 dmp 是最优的配体组合. 与传统合成螺烯的

方法相比, 该方法通过引入 P/N 杂配铜(I)光敏剂, 克服了必须使用紫外光的弊端, 而且副产物少, 目标产物的产率更高. 此外, 该反应体系通过连续流的方式, 可以实现克级规模合成螺烯, 具有很好的应用前景.

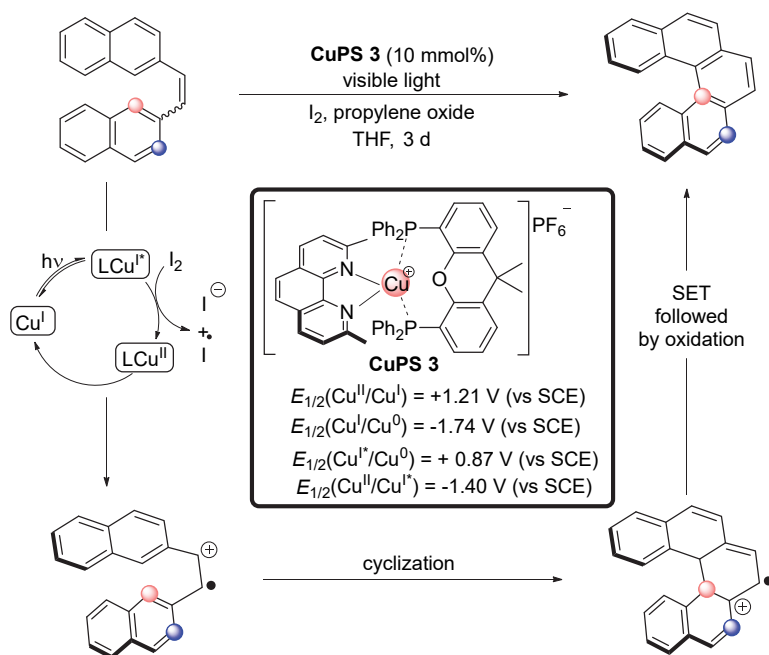
2013 年, Collins 课题组^[13]又发展了一种以 $[\text{Cu}(\text{Xantphos})(\text{dmp})]\text{PF}_6$ 为光敏剂, 通过连续流的方式, 有效地催化三芳基胺发生分子内氧化环化, 合成咪唑类化合物的方法(Scheme 6). 该方法通过使用连续流动条件大大加快了反应速率. 遗憾的是, 该方法仅适用于富电子的三芳基胺和 N-烷基取代的二芳基胺; 当使用非对称的三芳基胺作为反应底物时, 只能得到多种异构体的混合物. 该反应可能的反应机理如下: 激发态 $^*\text{Cu}(\text{I})$ 与 I_2 相互作用产生 $\text{Cu}(\text{II})$ 和碘自由基, 接着 $\text{Cu}(\text{II})$ 通过单电子转移从三芳基叔胺 **1** 上攫取一个电子, 从而产生三芳基胺自由基正离子 **2**; 自由基正离子 **2** 的自由基可能离域至芳环, 形成自由基正离子 **3** 或 **4**; 随后发生分子内自由基环化得到中间体 **5**, **5** 被碘自由基或氧气氧化即可得到目标产物 **6**.

随后, Collins 课题组又相继设计与合成了两类不同类型的 P/N 杂配络合物, 并以其为光敏剂开发了几个新反应. 2018 年, 该课题组^[14]在紫光照射以及 $[\text{Cu}(\text{BINAP})(\text{tmp})]\text{BF}_4$ 存在下, 通过连续流的反应方式, 实现了由芳基羧酸合成 1,3-二羰基化合物(Scheme 7, a)及由烷基醇合成烷基溴代物(Scheme 7, b). 接着, 该课题组^[15]通过调控双氮配体结构进而开发出新的铜基光催化剂($[\text{Cu}$ -



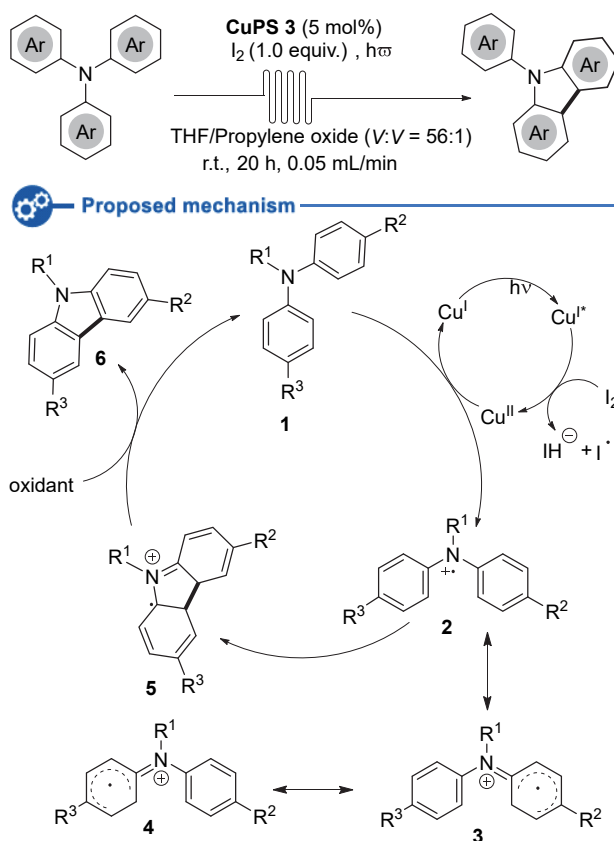
图式 4 P/N-杂配铜(I)光催化剂催化的芳卤的硼化反应和磺酰胺的脱磺反应

Scheme 4 Borylation of aryl halides and desulfonation of sulfonamides catalyzed by P/N-heteroleptic Cu(I)-photocatalysts



图式 5 通过 P/N 杂配 Cu(I) 光催化剂合成 [5] 螺烯

Scheme 5 Synthesis of [5]helicene through P/N-heteroleptic Cu(I)-photocatalyst

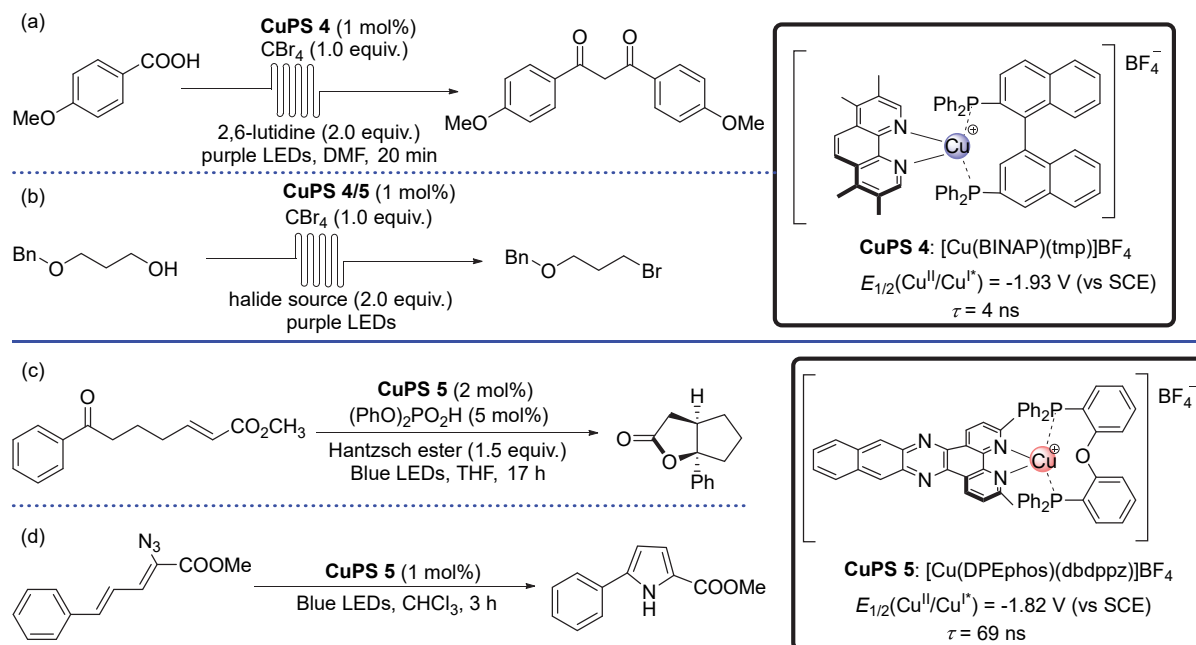


图式 6 P/N 杂配 Cu(I) 光催化剂促进三芳基胺合成咔唑

Scheme 6 P/N heteroleptic Cu(I)-photocatalyst-catalyzed synthesis of carbazoles from triarylamines

(DPEphos)(dbdppz)]BF₄). 在该光催化剂的作用下, 通过光氧化还原成功地构建了环戊烷[b]并呋喃-2-酮类化合物

物(Scheme 7, c)以及 5-苯基-1*H*-吡咯-2-羧酸甲酯类化合物(Scheme 7, d).

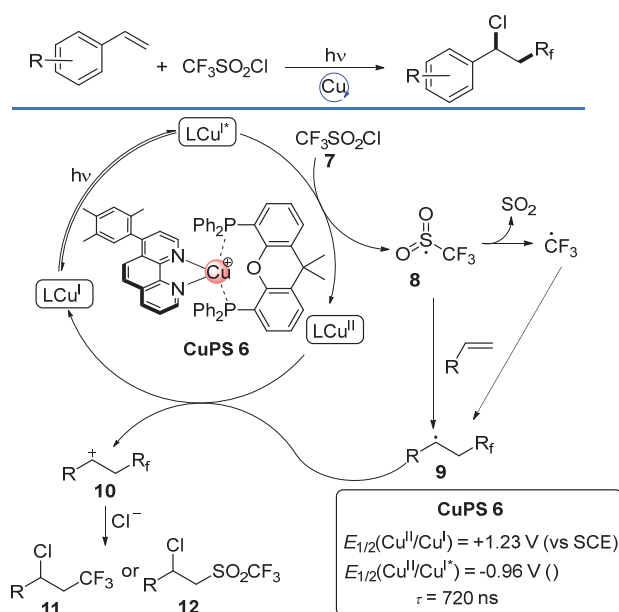


图式 7 P/N-杂配铜(I)光催化剂催化合成 1,3-二酮、烷基溴、环戊烷[b]呋喃-2-酮及 5-苯基-1*H*-吡咯-2-羧酸甲酯类化合物
Scheme 7 P/N-heteroleptic Cu(I)-photocatalyst-catalyzed synthesis of 1,3-diketones, alkyl bromides, cyclopenta[b]furan-2-ones and methyl 5-phenyl-1*H*-pyrrole-2-carboxylates

2018 年, 胡喜乐课题组^[16]开发出一种 4,6-二取代-2,2'-联吡啶与 Xantphos 配位的铜基络合物(Scheme 8), 与广泛使用的 N/N 均配铜(I)催化剂 $[\text{Cu}(\text{dap})_2]\text{Cl}$ ^[17-19]相比, 该络合物表现出更长的激发态寿命和更高的 $\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(\text{II})$ 电势。其催化苯乙烯的氯化三氟甲基化反应尤为有效, 实现了光催化条件下苯乙烯的氯化三氟甲基化反应。作者提出了可能的反应机理: 三氟甲烷磺酰氯 **7** 通过单电子转移过程从 P/N 杂配 Cu(I)光敏剂上攫取一个电子, 从而得到自由基 **8** 及自由基 **8** 脱去 SO_2 后的三氟甲基自由基; 随后, 两者与末端烯烃发生自由基加成生成相应的中间体 **9**, 然后自由基 **9** 被 $\text{Cu}(\text{II})$ 单电子氧化得到正离子物种 **10**; 最后, 正离子 **10** 与反应体系中的游离氯负离子结合, 最终形成双官能化产物 **11** 或 **12**。

2018 年, 许兆青课题组^[20]报道了 P/N 杂配 Cu(I)络合物为光催化剂催化的甘氨酸及多肽中甘氨酸残基 $\text{C}_\alpha\text{-H}$ 键的烷基化反应, 合成了非天然 α -氨基酸。该反应具有条件温和、官能团普适性好以及产率良好等优点。此外, 通过简单的操作, α -烷基化的非天然氨基酸可以直接用于制备基于多肽的生物活性分子, 例如胶原三肽的类似物。

2019 年, 段伟良课题组^[21]报道了在铜基光催化剂 $[\text{Cu}(\text{Xantphos})(\text{dmp})]\text{BF}_4$ 存在和光照下, 通过光氧化还原过程实现 *N*-烷氧基邻苯二甲酰亚胺与氨基酸酯或氨基酸的交叉偶联反应(Scheme 9)。该反应通过加入不同的添加剂, 如联苯酚磷酸酯(BNDHP)或者三乙烯二胺(DABCO), 从而可以实现反应途径的调控, 选择性地



图式 8 P/N 杂配 Cu(I)光催化剂催化的烯烃的氯化三氟甲基化反应

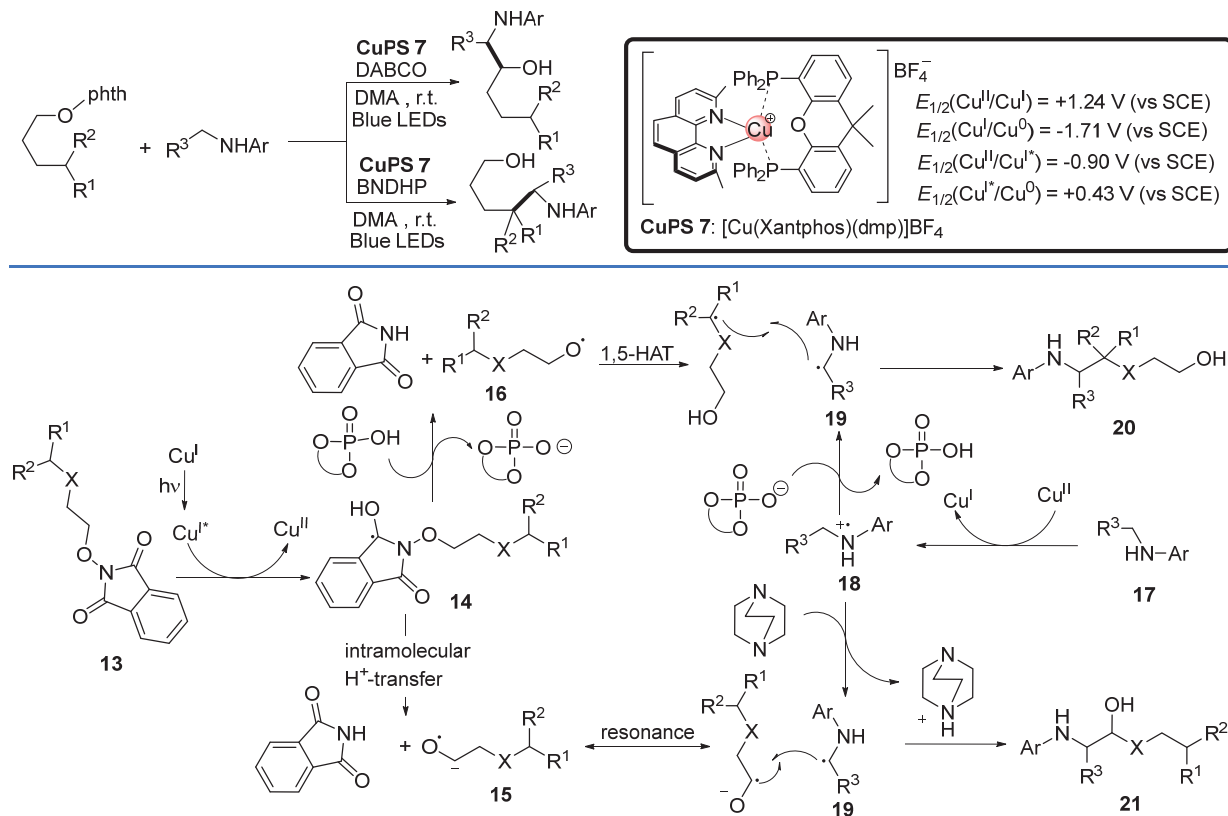
Scheme 8 P/N-heteroleptic Cu(I)-photocatalyst-catalyzed chlorotrifluoromethylation of olefins

得到不同的产物。作者提出了可能的反应机理, *N*-烷氧基邻苯二甲酰亚胺 **13** 与 P/N 杂配 Cu(I)光催化剂发生单电子转移反应生成 **14**。随后, 反应因外部添加剂的不同而经历两种不同的路径, 最后得到两种不同的产物。其一, 在 BNDHP 的参与下主要生成氧基自由基物种 **16**, 经分子内 1,5-氢迁移产生碳基自由基, 并与反应体系产

生的 α -胺基自由基 **19** 偶联, 最后生成伯醇类产物 **20**. 其二, 在 DABCO 参与下主要生成自由基负离子物种 **15**, 然后与反应体系中形成的 α -胺基自由基 **19** 偶联, 形成最终产物 **21**.

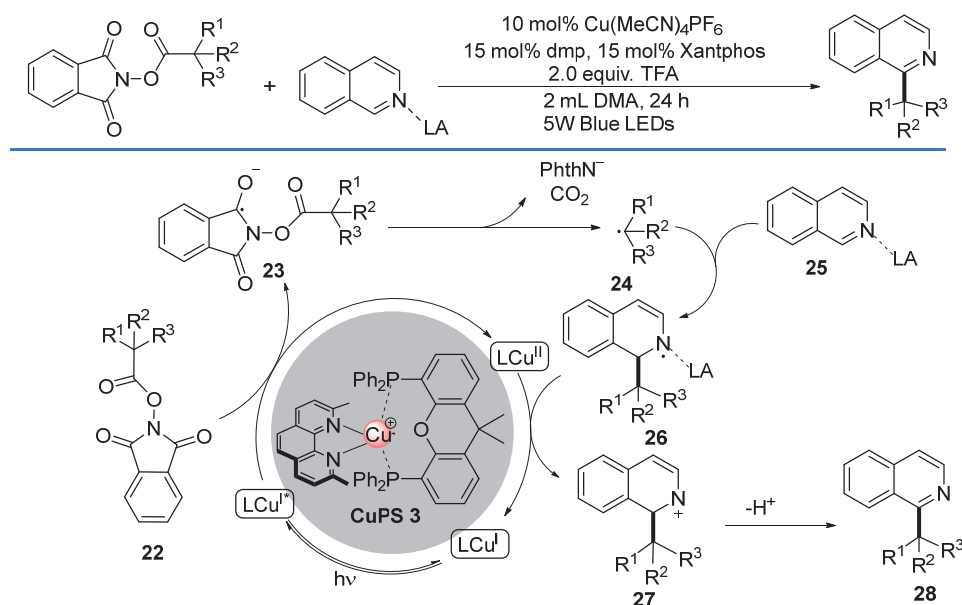
2019 年, 汪清民课题组^[22]报道了以 P/N 杂配 Cu(I)

络合物为光催化剂, 通过可见光诱导催化 *N*-(酰氧基)邻苯二甲酰亚胺酯(NHPI 酯)经裂解脱羧产生烷基自由基, 并与 *N*-芳烃进行偶联的 Minsci 反应(Scheme 10). 该反应能够使各种 NHPI 酯脱羧, 并与异喹啉、喹啉、吡啶、



图式 9 P/N 杂配铜(I)光催化剂催化 *N*-烷氧基邻苯二甲酰亚胺的选择性 C(sp³)-H 键功能化反应

Scheme 9 P/N-heteroleptic Cu(I)-photocatalyst-catalyzed chemoselective functionalization of C(sp³)-H bonds of *N*-alkoxyphthalimides



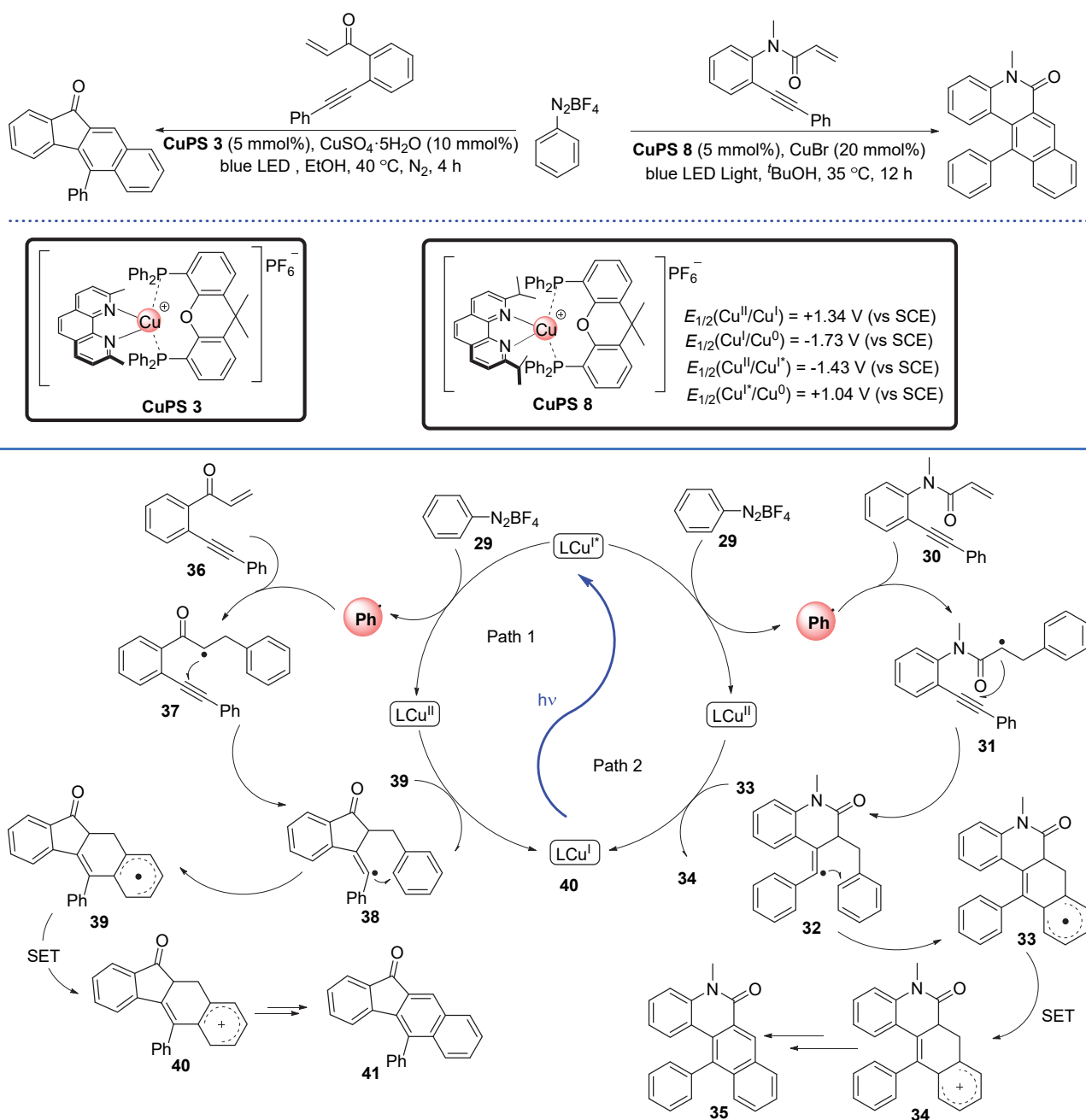
图式 10 P/N 杂配铜(I)光催化剂催化 NHPI 酯与氮杂芳烃的 Minsci 自由基偶联反应

Scheme 10 P/N-heteroleptic Cu(I)-photocatalyst-catalyzed Minsci radical coupling reaction between NHPI esters and azaarenes

嘧啶、喹唑啉、酞嗪、菲啶和哒嗪进行偶联。作者提出了可能的反应机理: NHPI 酯 **22** 通过单电子转移过程从 P/N 杂配 Cu(I) 光催化剂上攫取一个电子, 从而转化为自由基负离子 **23**, 接着发生 β -裂解和脱羧过程, 生成烷基自由基 **24**; 随后, 烷基自由基 **24** 与氮杂芳烃 **25** 发生典型的 Minsci 自由基偶联反应, 经一系列转化最终生成 $N\alpha$ -烷基取代的氮杂环芳烃 **28**。

2023 年, 刘运奎课题组^[23-24]开发了一种以 P/N 杂配 Cu(I) 络合物为光敏剂, 以芳基重氮盐为自由基前体, 以 1, n -烯炔($n=6$ 或 7) 为自由基受体, 在光诱导下经多米诺

串联反应来构建稠环芳烃的方法(Scheme 11)。该方法具有反应条件温和、选择性高及底物普适性好等优点。机理研究表明, 反应首先由激发态 Cu(I)^* 与苯基重氮盐经氧化淬灭机理启动反应, 产生苯基自由基和 Cu(II) 物种。然后发生苯基自由基对 1, n -烯炔的自由基加成和自由基接力环化, 形成自由基中间体 **33** ($n=7$) 或者 **39** ($n=6$), 最后 **33** 或者 **39** 经单电子氧化/脱氢芳构化得到目标产物。在该反应中, 净的结果是芳基自由基既充当了自由基供给体, 又充当了自由基接受体。



图式 11 P/N 杂配 Cu(I) 光催化剂介导的 1, n -烯炔的多米诺自由环化反应
 Scheme 11 P/N-heteroleptic Cu(I)-photocatalyst-triggered domino radical cyclization of 1, n -enynes

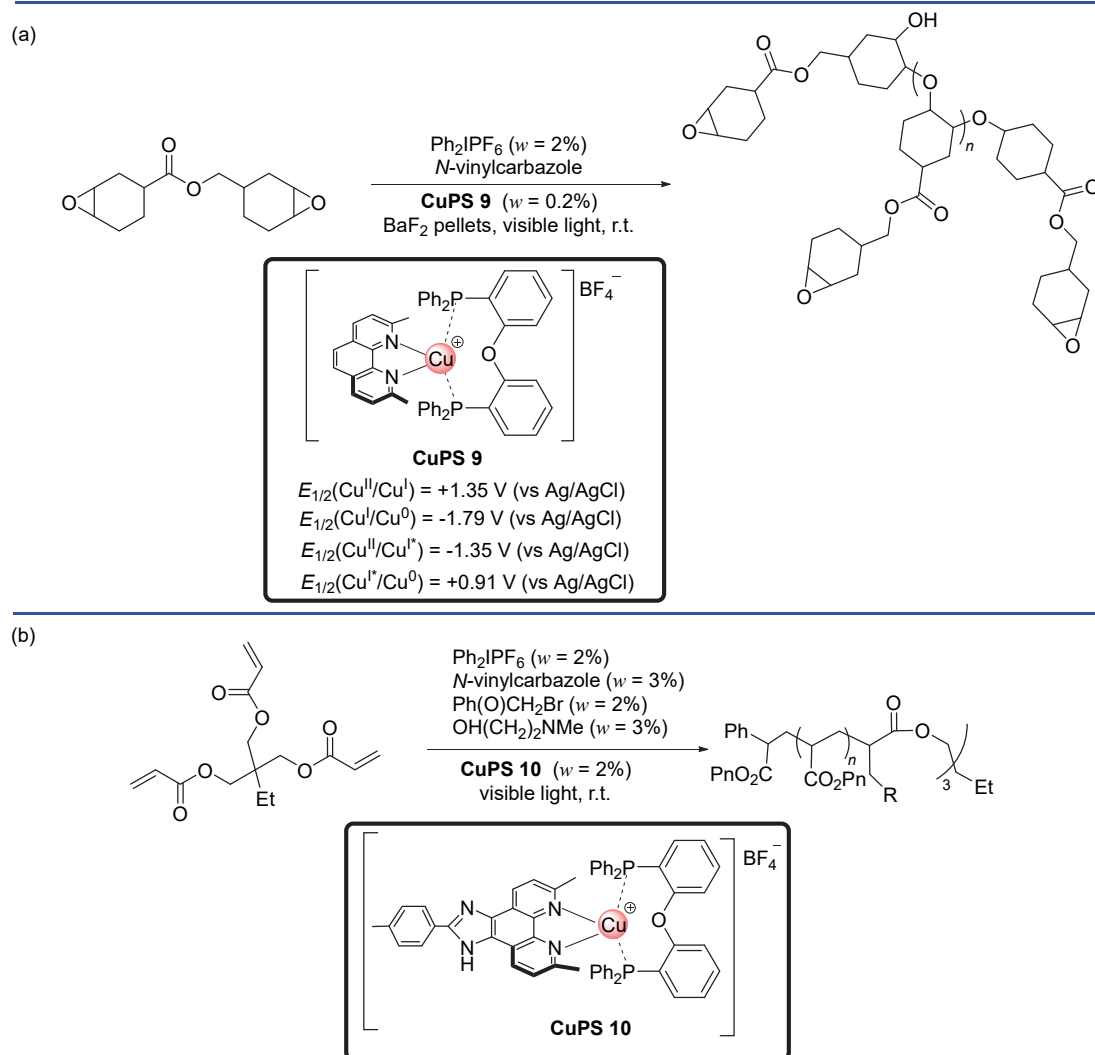
P/N 杂配 Cu(I)铜基光催化剂介导的氧化淬灭循环模式不仅能参与有机小分子的构建,也能用于多聚物的合成中(Scheme 12). Lalevée 课题组^[25-26]报道了在可见光诱导下,以 P/N 杂配的 Cu(I)络合物作为催化剂,以六氟磷酸二苯基碘鎓盐为自由基前体,与 *N*-乙烯基咔唑相互作用产生正离子活性物种,进而引发 3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己基甲酸酯的正离子聚合反应(Scheme 12, a). 此外,在类似的反应条件下,也可实现丙烷三丙烯酸酯的原子转移自由基聚合(ATRP)反应(Scheme 12, b).

1.2 基于还原淬灭循环机理的单电子转移反应

P/N-杂配铜(I)光催化剂除了能够广泛地参与氧化淬灭循环机理启动的单电子转移反应之外,同样在还原淬灭机理启动的自由基反应方面也取得了很大进展.

2015 年,支志明课题组^[9]设计了一类含有菲啉和单阴离子邻碳硼烷二膦配体的 P/N 杂配 Cu(I)络合物.

这些铜(I)络合物在可见光范围内表现出强烈的吸收,激发态寿命达到微秒级. 其中,菲啉配体的 2,9-位带有甲基的 Cu(I)络合物能够在可见光照条件下有效地催化四氢异喹啉与硝基烷烃之间的交叉脱氢偶联反应(Scheme 13, a). 在硫酸亚铁的参与下该光催化剂同样能够实现四氢异喹啉与吲哚之间的氧化脱氢偶联反应,在该反应中氧气充当了实际的氧化剂(Scheme 13, b). 作者提出了可能的反应机理: 激发态的 Cu(I)*通过单电子转移过程攫取四氢异喹啉 **42** 的一个电子,从而生成四氢异喹啉自由基阳离子 **43**, 启动还原淬灭循环; 然后,氧气接收 Cu(0)给予的电子转化为超氧自由基负离子,接着其与自由基阳离子 **43** 反应得到中间体 **45**; **45** 在质子的辅助下脱除一分子过氧化氢转化为正离子物种 **46**, 随后分别与硝基烷烃或吲哚进行偶联. 另外,正离子物种 **46** 也可能直接由 α -胺基自由基 **42** 与激发态的 Cu(I)* 经单电子氧化而得到.



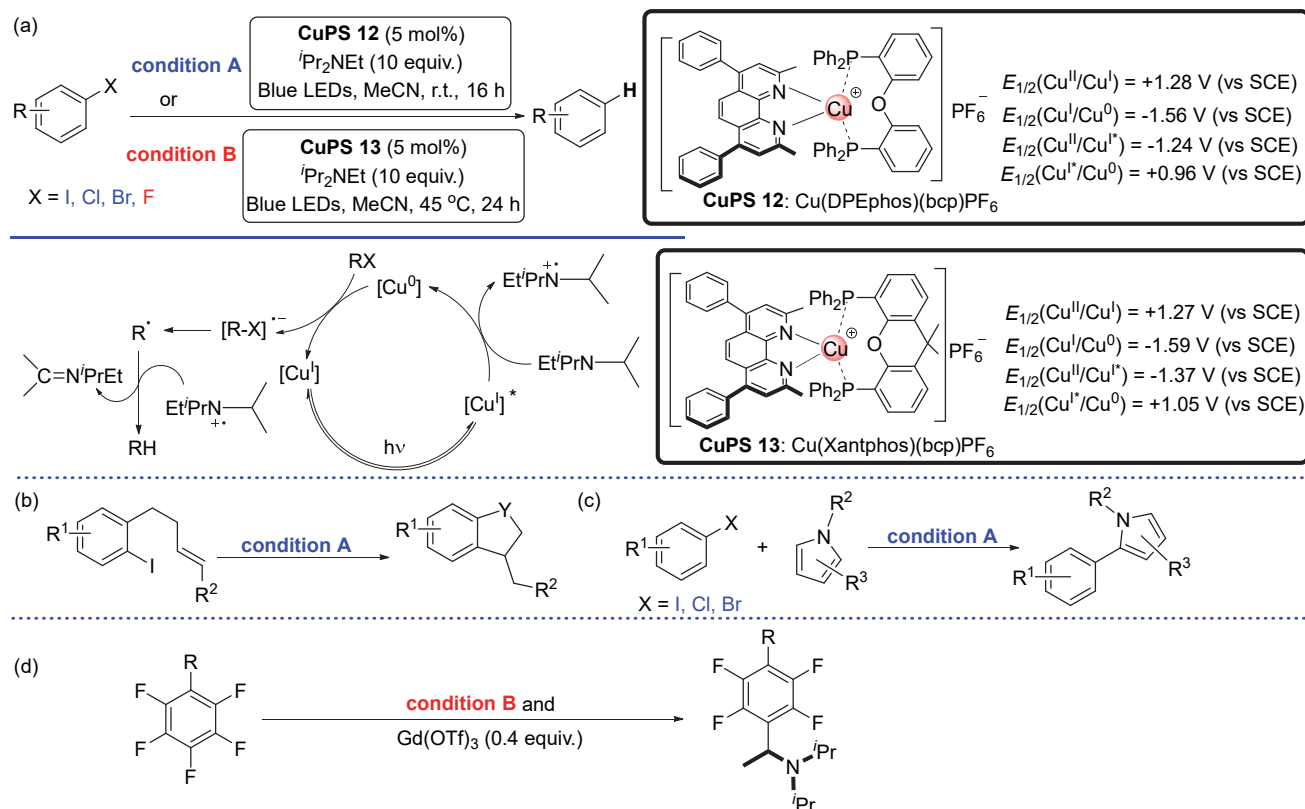
图式 12 P/N 杂配 Cu(I)光催化剂介导的聚合反应

Scheme 12 P/N-heteroleptic Cu(I)-photocatalyst-triggered polymerization reaction



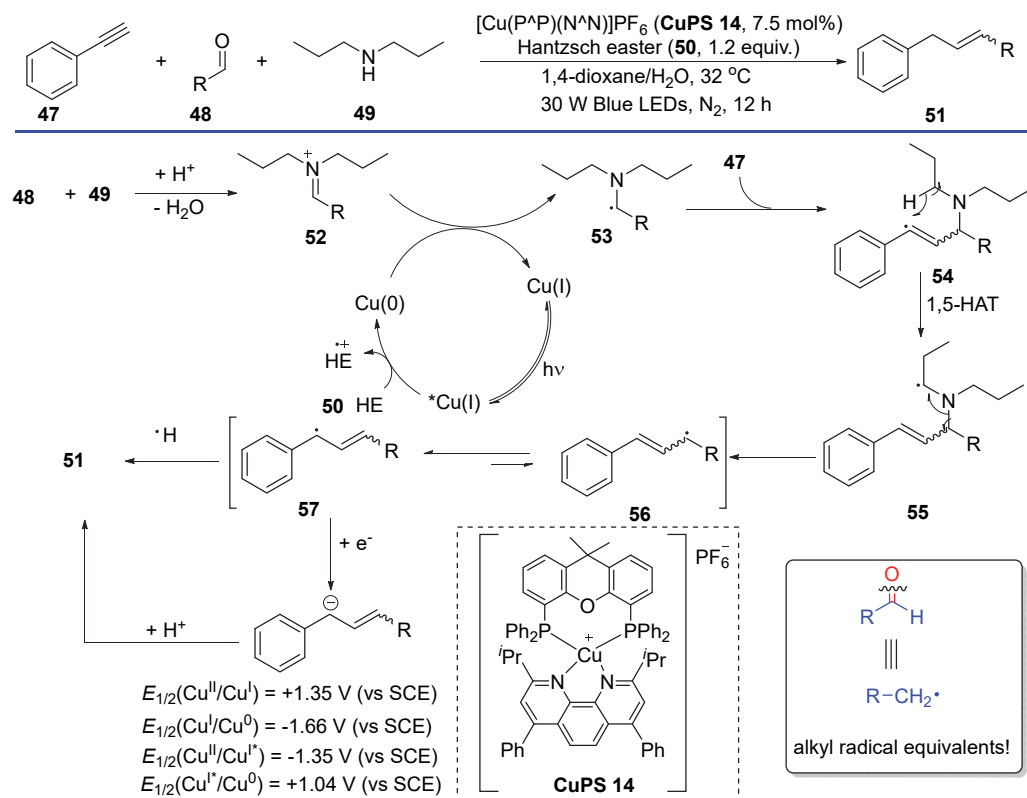
2017 年, Evano 课题组^[10]以 Cu(DPEphos)(bcp)PF₆ 为光催化剂, 成功地实现了芳基碘或芳基溴的还原脱卤反应(Scheme 14, a), 并首次明确地提出了还原淬灭循环的机理. 隔年, Bissember 课题组^[27]以 Cu(Xantphos)-(bcp)PF₆ 为光催化剂, 在 45 °C 下成功地实现了芳基氟的还原脱氟, 填补了芳基氟还原脱氟反应的空白(Scheme 14, a). 这两例反应均涉及还原淬灭机理启动反应, 即首先由激发态的 Cu(I)*与二异丙基乙基胺发生单电子转移生成还原性的 Cu(0)和胺基自由基正离子物种, 随后强还原性的 Cu(0)将芳基碘(溴、氟)还原为芳基自由基, 芳基自由基通过氢原子转移(HAT)从胺基自由基正离子得到一个氢原子, 从而生成目标产物. 通过芳基自由基关键中间体, 既可以经过分子内自由基环化反应简洁地合成吡啶(Y=N)、二氢苯并呋喃(Y=O)以及二氢茚衍生物(Y=CH₂) (Scheme 14, b), 还能以吡咯类化合物作为芳基自由基的接受体, 从而构建 2-芳基取代的吡咯类衍生物(Scheme 14, c). 此外, 芳基自由基在添加剂 Gd(OTf)₃催化下, 能与 α -胺基自由基偶联生成芳基叔胺

自 2020 以来, 刘运奎课题组^[28-30]相继开发了一系列基于 P/N 杂配铜(I)光催化剂催化的涉及还原淬灭机理启动的光催化反应. 在这些反应中, P/N 杂配铜(I)光催化剂表现出了独特的反应性能, 而传统的贵金属光催化剂在这些反应中并没有展示很好的催化活性. 例如, 2020 年, 他们^[28]以 P/N 杂配 Cu(I)光敏剂为光催化剂, 炔烃、胺以及烷基醛为底物, 实现了光催化的炔和醛脱氧偶联反应(Scheme 15). 在该反应中, 醛类化合物在胺类化合物的辅助下成为一种还原脱氧型烷基自由基等当体. 通过一系列的机理实验提出了可靠的机理过程. 首先, 在光照条件下铜光催化剂吸收光能形成激发态 Cu(I)*, 紧接着 Cu(I)*与汉斯酯发生单电子转移, 生成 Cu(0)和汉斯酯自由基正离子, 随后, 汉斯酯自由基正离子释放质子, 促使醛和胺发生脱水缩合, 生成亚胺正离子 **52**, 亚胺正离子被 Cu(0)还原生成 α -胺基自由基 **53**, 随后与炔烃发生自由基加成得到烯基自由基中间体 **54**, 接着发生分子内 1,5-氢迁移得到自由基中间体 **55**, 中



图式 14 P/N 杂配 Cu(I) 光催化剂催化有机卤化物的光还原脱卤反应

Scheme 14 P/N-heteroleptic Cu(I)-photocatalyst catalyzed photoreductive dehalogenation of organic halides



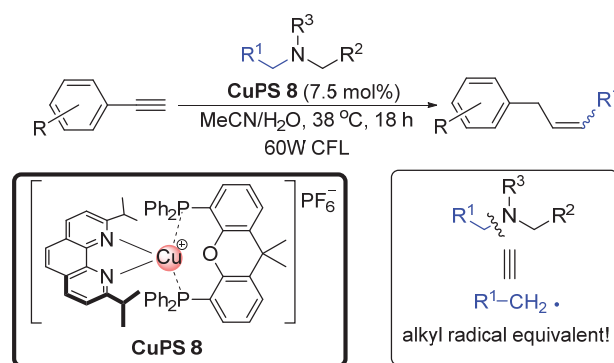
图式 15 P/N 杂配铜(I)光催化剂催化芳香炔烃与烷基醛的脱氧偶联反应

Scheme 15 P/N-heteroleptic Cu(I)-photocatalyst-catalyzed deoxygenative cross coupling between aromatic alkynes and alkyl aldehydes

中间体 **55** 中 C—N 键发生均裂, 生成烯丙基自由基 **56**, 异构化后生成更为稳定的烯丙位苄基自由基 **57**。最后出现两种可能途径: 第一种苄基自由基直接与汉斯酯发生氢迁移得到目标产物, 另一种则是先被 Cu(0) 还原成苄基负离子, 然后从体系中得到一个氢质子生成目标产物。该反应体系温和, 采用廉价的铜配合物作为光催化剂, 炔和醛皆是廉价易得的原料, 同时底物的普适性也很高, 是一种很好的由醛构建烯烃的途径。

同年, 刘运奎课题组^[29]在遵循上述反应机理的基础上, 直接利用叔胺在可见光条件下与 P/N 杂配 Cu(I) 光催化剂作用现场产生 α -胺基自由基, 进而与芳炔反应, 同样也实现了烯丙基芳烃的合成 (Scheme 16)。在该反应中, 叔胺被作为脱胺型烷基自由基等当体。该反应也经历了原位生成 α -胺基自由基中间体、1,5-氢转移、C—N 键断裂以及烯丙基自由基异构化等过程。

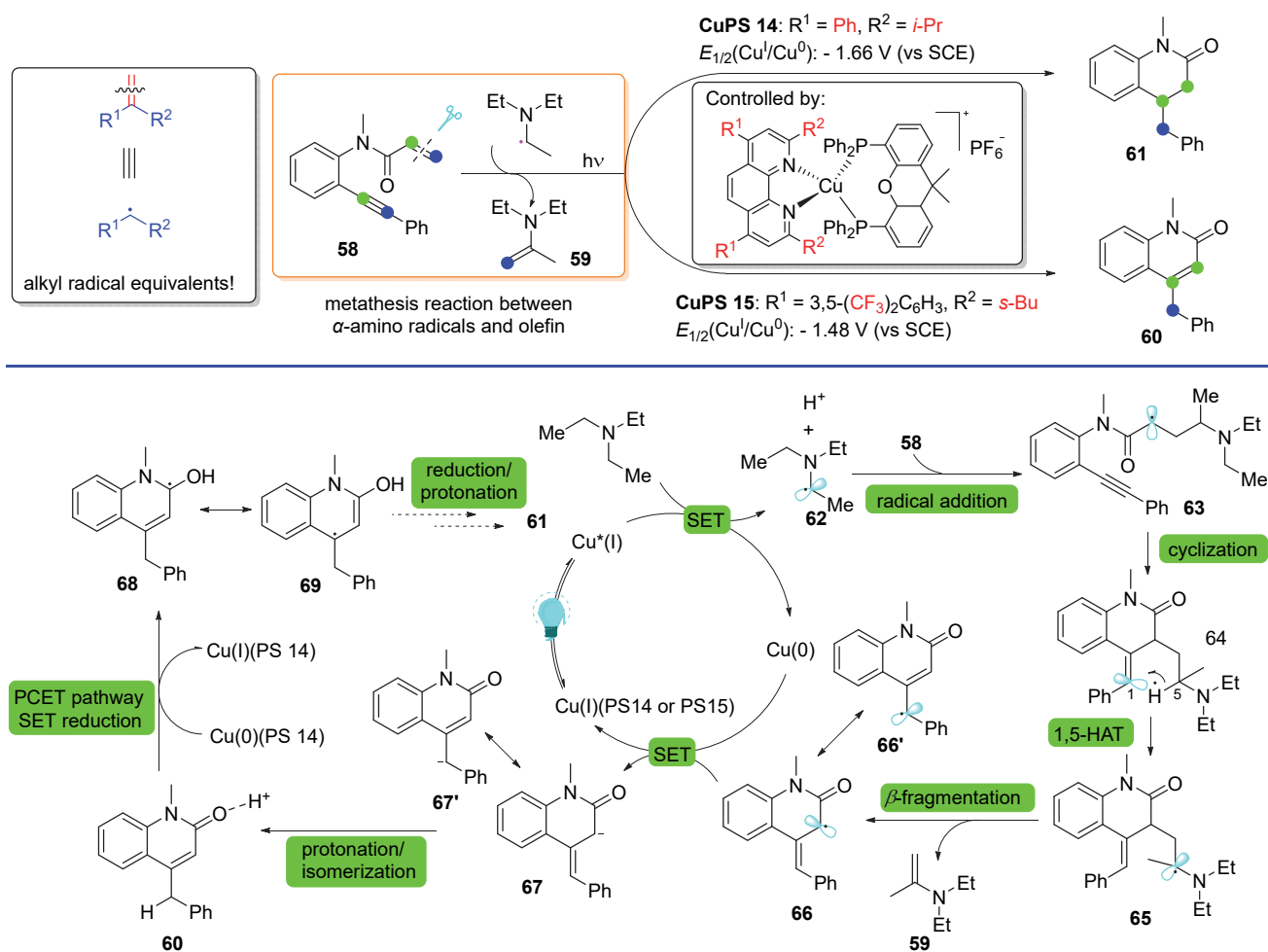
在利用 P/N 杂配铜基光催化剂成功实现烷基醛充当脱氧型烷基自由基等当体和叔胺充当脱胺型烷基自由基等当体的基础上, 最近, 刘运奎课题组^[30]又利用 P/N



图式 16 P/N 杂配铜(I)光催化剂催化叔胺充当烷基自由基等当体与芳炔的偶联反应

Scheme 16 Cross coupling with aromatic alkynes enabled by P/N-heteroleptic Cu(I)-photocatalyst with tertiary amines acting as alkyl radical equivalents

杂配铜基光催化剂实现了更具挑战性的课题, 即实现端烯衍生物通过碳-碳键切断充当烷基自由基等当体, 当分子内具有接受自由基的官能团存在时, 可以方便地构建环化产物 (Scheme 17)。这一反应成功的关键在于利



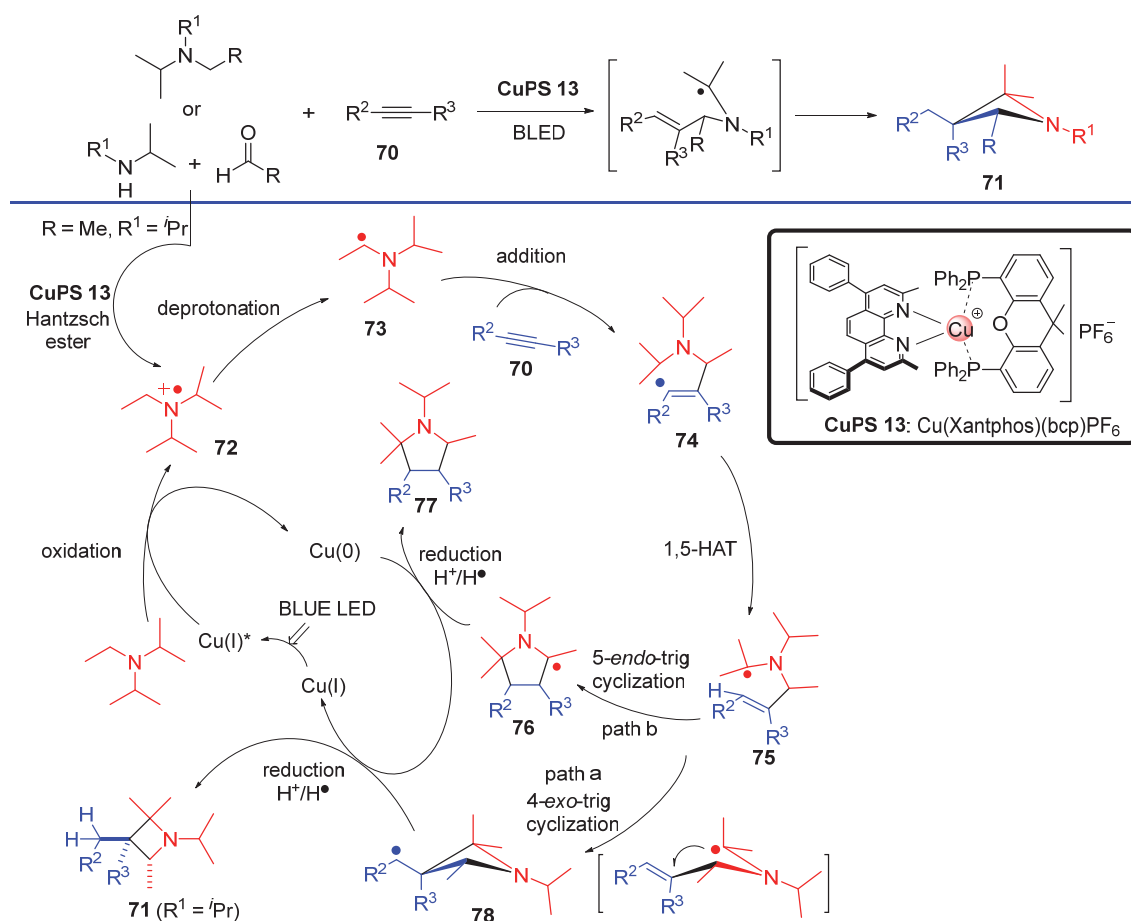
图式 17 P/N 杂配铜(I)光催化剂催化的基于 α -胺基自由基与烯炔复分解(交换)机制进行的 1,7-烯炔的脱亚甲基化自由基环化反应
Scheme 17 Demethylenative radical cyclization of 1,7-enynes enabled by P/N-heteroleptic Cu(I)-photocatalyst based on mechanism of metathesis reaction between α -amino radicals and olefin

用原位产生的 α -胺基自由基与烯炔发生一种全新的反应模式, 即 α -胺基自由基与烯炔的复分解(交换)反应, 从而使得烯炔发生碳-碳切断成为新的自由基, 而 α -胺基自由基则接受烯炔断裂的片段成为烯胺类物种. 根据作者提出的全新反应模式, 他们实现了一例 1,7-烯炔的脱亚甲基化自由基环化反应. 比较有趣的是, 通过微调菲咯啉配体的结构可以改变铜基光催化剂的氧化还原电位, 从而得到不同的环化产物. 当使用还原能力较弱的铜基光催化剂 **CuPS 15** [$E_{1/2}(\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^0) = -1.48 \text{ V}$ (vs SCE)] 时, 得到喹啉-2-酮类化合物; 而当使用还原电位能力较强的 **CuPS 14** [$E_{1/2}(\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^0) = -1.66 \text{ V}$ (vs SCE)] 时, 选择性地得到 3,4-二氢-喹啉-2-酮类化合物.

该反应的可能机理如下: 首先激发态的 $\text{Cu}(\text{I})^*$ 与三正丙胺作用产生 α -胺基自由基 **62**, **62** 加成到 1,7-烯炔 **58** 的端烯部位并引发分子内自由基接力环化形成自由基中间体 **64**, **64** 发生分子内 1,5-氢迁移生成一个新的 α -胺基自由基 **65**, **65** 易于发生自由基诱导的 β -裂解, 从而引发 1,7-烯炔端烯原有碳-碳键断裂形成自由基中间体 **66** 和烯胺 **59**, 自此为止, 净的表现结果即是烯炔和 α -胺基

自由基 **62** 完成了复分解(交换)反应. 在还原性较弱的 **CuPS 15** 催化下, 反应选择性地得到喹啉-2-酮类化合物; 而当在还原性较强的 **CuPS 14** 催化条件下, 喹啉-2-酮类化合物 **60** 通过质子耦合电子转移(PCET)途径, 进一步还原为 3,4-二氢-喹啉-2-酮类化合物 **61**.

2022 年, 张国柱课题组联合刘运奎课题组^[31]实现了可见光诱导下 P/N 杂配铜(I)光催化剂催化的简单烷基胺和炔烃的[3+1]自由基串联环化反应, 简单、高效、模块化地合成了一系列氮杂环丁烷骨架 (Scheme 18). 该反应也是经历现场产生的 α -胺基自由基对炔烃的加成启动反应, 但与之之前刘运奎课题组^[28]报道的反应有所不同的是, 在该反应中采用了位阻效应较大的 α -胺基自由基, 在 α -胺基自由基与炔烃发生自由基加成及 1,5-氢迁移之后, 并没有发生 C—N 键的切断反应, 而是发生了分子内的自由基加成, 净的表现结果即是实现了烷基胺和炔烃的[3+1]自由基串联环化反应. 该方法将与药物相关的氮杂环丁烷骨架引入复杂的分子环境中, 从而为药物和天然产物衍生物的结构后修饰提供了潜在的有效手段.



图式 18 P/N 杂配铜(I)光催化剂催化[3+1]自由基环化合成氮杂环丁烷

Scheme 18 Azetidine synthesis via [3+1] radical cascade cyclization enabled by P/N-heteroleptic Cu(I)-photocatalysts

早在 2021 年, 张国柱课题组^[32]还报道了另外一例 P/N 杂配 Cu(I) 光催化剂催化的[3+1]自由基环化反应, 成功地将碘甲基硅醚衍生物与缺电子的末端炔烃串联合成了环丁醇硅醚衍生物(Scheme 19). 作者提出了可能的反应机理: 激发态 Cu(I)^* 首先与二异丙基乙胺发生还原淬灭生成还原态 Cu(0) 物种, 随后 Cu(0) 单电子还原碘甲基硅醚衍生物 **79** 生成碳自由基 **80**; 接着, 该中间体发生 1,6-HAT 得到新的自由基 **81**, 并与缺电子的末端炔烃加合形成自由基中间体 **82**; 自由基 **82** 发生 1,5-HAT 和 4-exo-trig 环化过程产生自由基 **84**. 最后, 自由基 **84** 既可以与二异丙基乙基胺自由基正离子($\text{DIPEA}^{\bullet+}$)发生氢转移生成最终产物 **86**, 也可以先与 Cu(0) 进行单电子还原生成负离子中间体 **64**, 并经历质子化得到最终产物 **86**.

无独有偶, Evano 课题组^[33]亦报道了一种以 $[\text{Cu}(\text{DPEphos})(\text{bcp})]\text{PF}_6$ 为光催化剂, 通过光氧化还原催化炔胺碘化物生成烷基自由基中间体, 再经历自由基对炔基的 4-exo-trig 环化, 从而合成氮杂环丁烷的反应. 同样的, 该反应首先通过 P/N 杂配铜光催化剂与叔胺发生还原淬灭生成还原性 Cu(0) 物种, 再诱导碘化物产生碳自由基中间体.

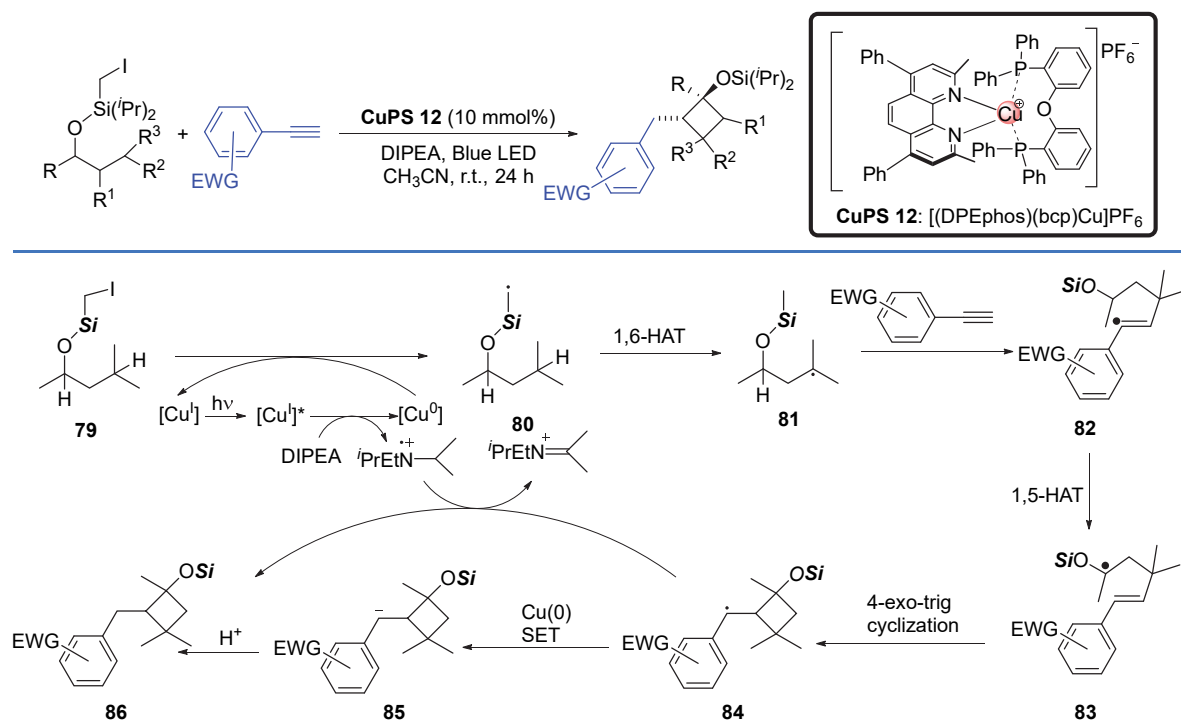
2021 年, Poisson 课题组^[34]报道了一例可见光驱动的、P/N 杂配铜基光催化剂催化的炔烃和二硼试剂 B_2pin_2 之间的自由基硼氢化反应, 生成反马加成的硼氢

化产物(Scheme 20). 作者提出了可能的反应机理: 在路易斯碱的作用下, B_2pin_2 原位转化为硼酸酯中间体 $[\text{B}_2\text{pin}_2]\text{OH}^-$ **87**, 然后激发态的 Cu(I) 被 **87** 还原淬灭生成自由基负离子物种 **88**; 随后被水裂解为硼自由基和羟基硼试剂; 最后硼自由基对炔烃完成反马加成、自由基还原和质子化, 得到最终产物. 同年, 该课题组^[35]又实现了以 $[\text{Cu}(\text{XantphosTEPD})(\text{dmp})]\text{PF}_6$ 为光催化剂催化的硅烷硼酸酯与炔烃的自由基氢硅化反应, 生成反马加成的氢硅化产物. 该反应具有反应条件温和、产率优良和底物普适性好等优点.

2022 年, 刘运奎课题组^[36]报道了在光氧化还原催化条件下, 铜基光催化剂 $[\text{Cu}(\text{DPEphos})(\text{bcp})]\text{PF}_6$ 催化的胺基环丙烷和各种官能化炔烃之间的区域专一性 [3+2] 环化反应, 高效构建了官能化取代的 3-胺基环戊烯类衍生物(Scheme 21). 通过详细的机理实验, 结合化学理论计算, 证实该反应是通过还原淬灭循环机理模式进行的.

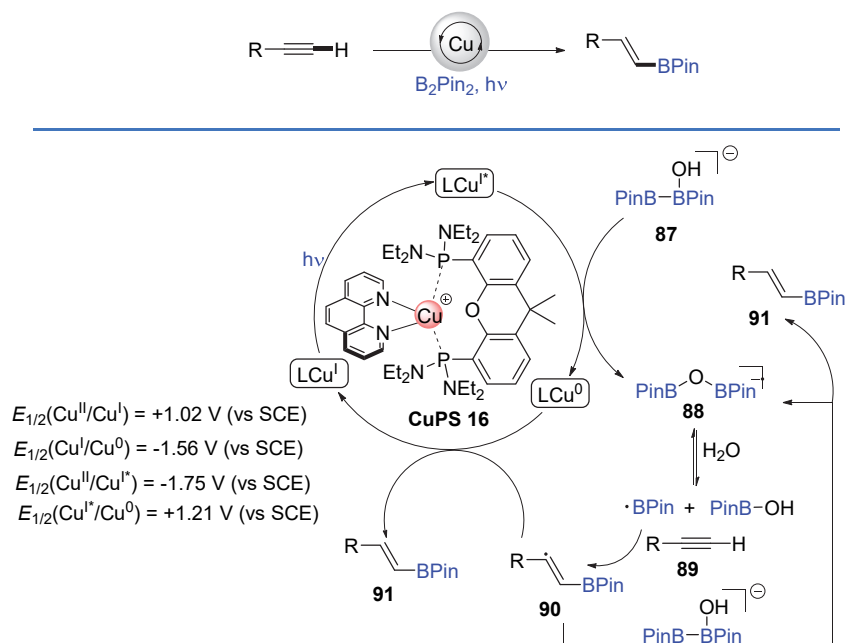
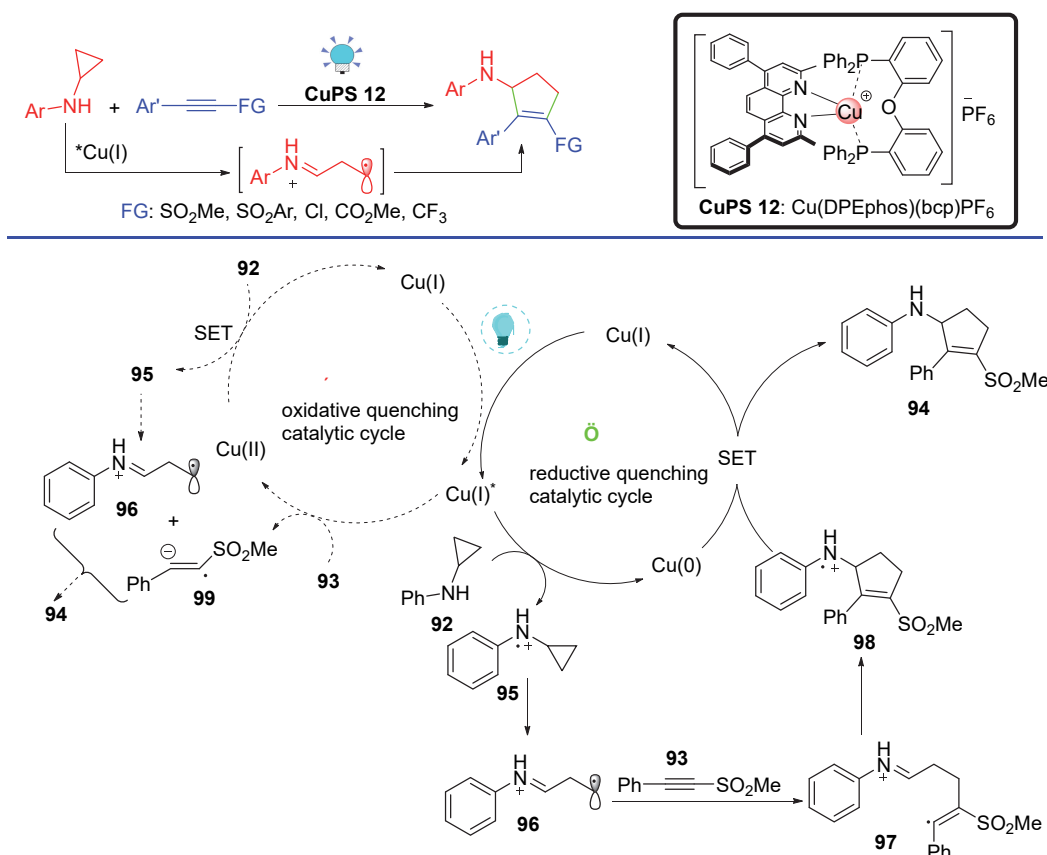
2 基于铜基光催化剂双功能催化的反应

前面介绍的铜基光催化剂催化的单电子转移反应, 在反应过程中铜基光敏剂和底物之间除发生电子的转移之外, 并没有发生直接的相互作用. 另外还有一种反应类型, P/N 杂配铜基光催化剂除了参与光氧化还原催化循环之外, 自身还可以与底物发生相互作用, 如可以



图式 19 P/N 杂配铜(I)光催化剂催化串联 1,*n*-氢转移反应构建环丁硅醚衍生物

Scheme 19 Sequential 1,*n*-HAT enabling construction of cyclobutoxysilanes catalyzed by P/N-heteroleptic Cu(I)-photocatalysts

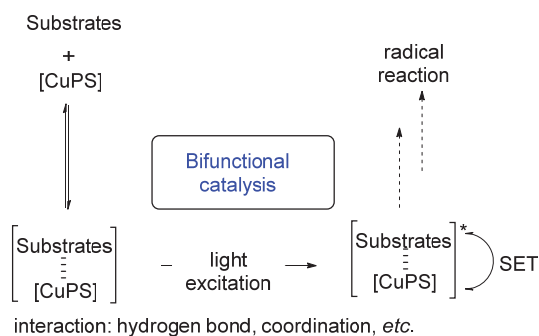
图式 20 P/N 杂配铜(I)光催化剂催化炔烃与 B₂pin₂ 的自由基硼氢化反应Scheme 20 P/N-heteroleptic Cu(I)-photocatalyst-catalyzed radical hydroboration of alkynes and B₂pin₂

图式 21 P/N 杂配铜(I)光催化剂催化胺基环丙烷和官能化炔烃之间的[3+2]环化反应

Scheme 21 P/N-heteroleptic Cu(I)-photocatalyst-catalyzed [3+2] cyclization of aminocyclopropanes and functionalized alkynes

形成某种“底物与催化剂复合物”，从而起到活化底物的作用，事实上是发挥了电子转移和活化底物的双重催

化功能，我们把这一类反应归类于铜基光催化剂双功能催化的反应(Scheme 22)，下面予以介绍。



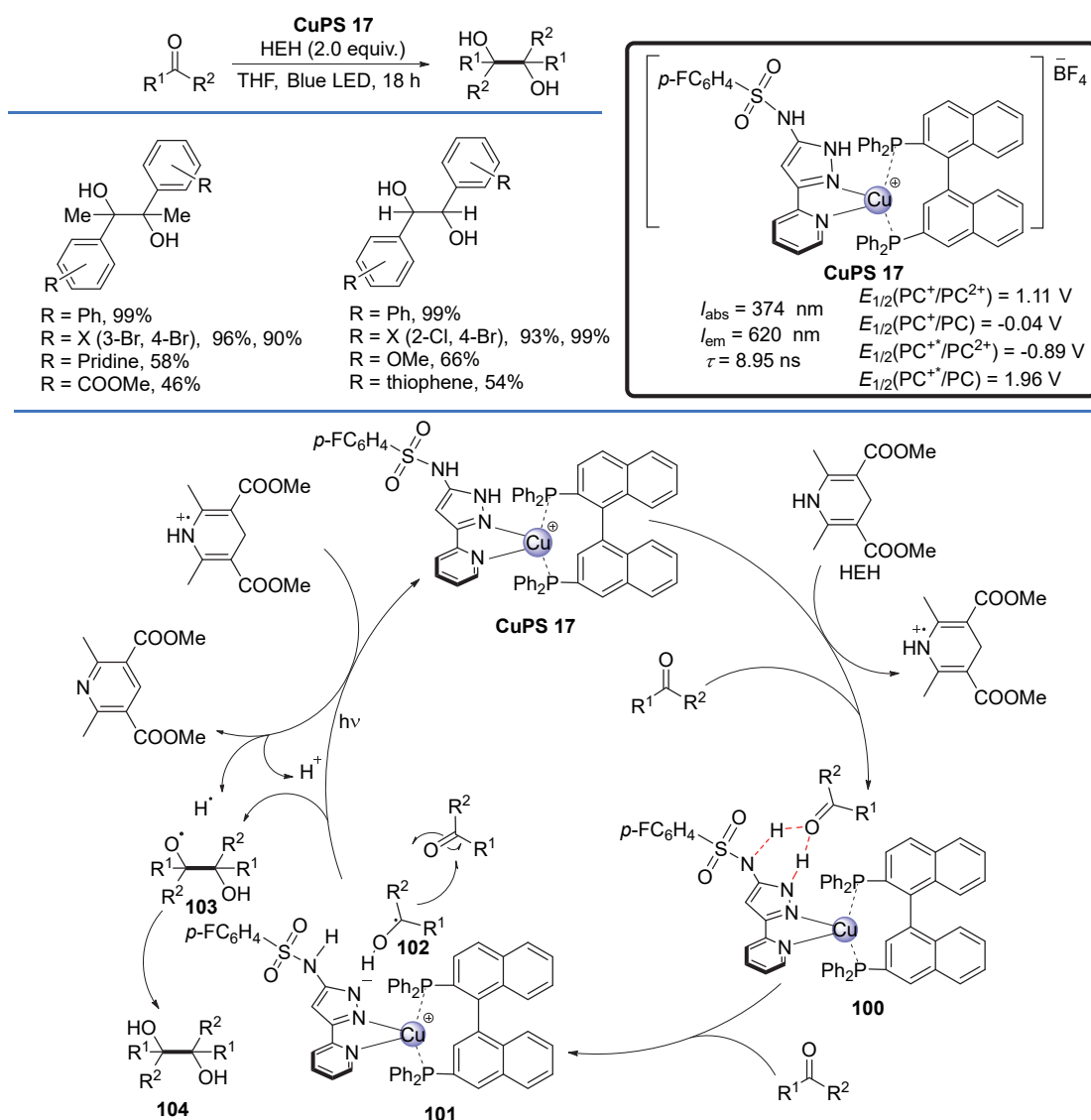
图式 22 P/N 杂配铜(I)光催化剂双功能催化机理示意图

Scheme 22 Illustration of bifunctional catalytic mechanism of P/N-heteroleptic Cu(I)-photocatalyst

P/N 杂配 Cu(I)络合物可以应用于质子耦合电子转移(PCET)^[37]反应, 即有质子参与的单电子氧化还原过

程。由于 PCET 在电荷转移之前, 要求在底物和质子供体/受体之间形成一个离散的氢键复合物, 而这些氢键在 PCET 后会持续存在, 氢键的活化作用有助于电子的转移, 从而导致产生新的自由基中间体^[38]。所以, 质子耦合电子转移(PCET)中的 P/N 杂配 Cu(I)络合物可以被认为起着双功能催化剂的作用。

2019 年, Collins 课题组^[39]开发了一种含有磺酰胺吡啶-吡啶配体的双功能 P/N 杂配铜基光催化剂, 并且利用该铜基光敏剂的双功能催化性能, 高效地实现了醛和酮的频哪醇偶联反应, 得到邻二醇类化合物(Scheme 23)。作者提出了可能的反应机理: 在光照辐射下, Cu(I)络合物首先转化为激发态 Cu(I)*, 然后激发态 Cu(I)*被汉斯酯还原淬灭形成 Cu(0)状态 **100**; 在该状态下, 磺酰胺吡啶-吡啶配体通过氢键形式活化醛(或酮), 这种质



图式 23 双功能铜基光敏剂催化醛(酮)合成频哪醇

Scheme 23 Bifunctional Cu(I)-photosensitizer-catalyzed synthesis of pinacols from aldehydes(ketones)

子偶合有利于 Cu(0)把醛(或酮)还原成羰基自由基物种 **102**, 进而与另一分子醛(或酮)偶联形成氧基自由基中间体 **103**; 最后, **103** 从汉斯酯自由基正离子物种转移一个氢原子, 从而形成产物邻二醇类化合物 **104**.

除了 PCET 过程, 还有另外一些反应策略也可以发挥 P/N 杂配 Cu(I)络合物的双功能催化性能. 2020 年, 刘心元课题组^[40]开发了一例光诱导铜基光催化剂催化的外消旋烷基羧酸衍生的 NHPI 酯与末端炔烃的不对称自由基脱羧烷基化反应(Scheme 24). 该反应的关键步骤是原位生成的手性 P/N 杂配铜基光催化剂可以进一步与炔基负离子配位, 从而形成催化剂-底物络合物 **108**, 其后发生光激发、单电子还原 NHPI 酯脱羧形成烷基自由基、烷基自由基加合到铜中心和还原消除过程, 最终形成手性产物 **112**. 在该反应中, 铜基光催化剂既充当了电子转移催化剂, 其手性环境又诱导了两个偶联片段完成手性结合.

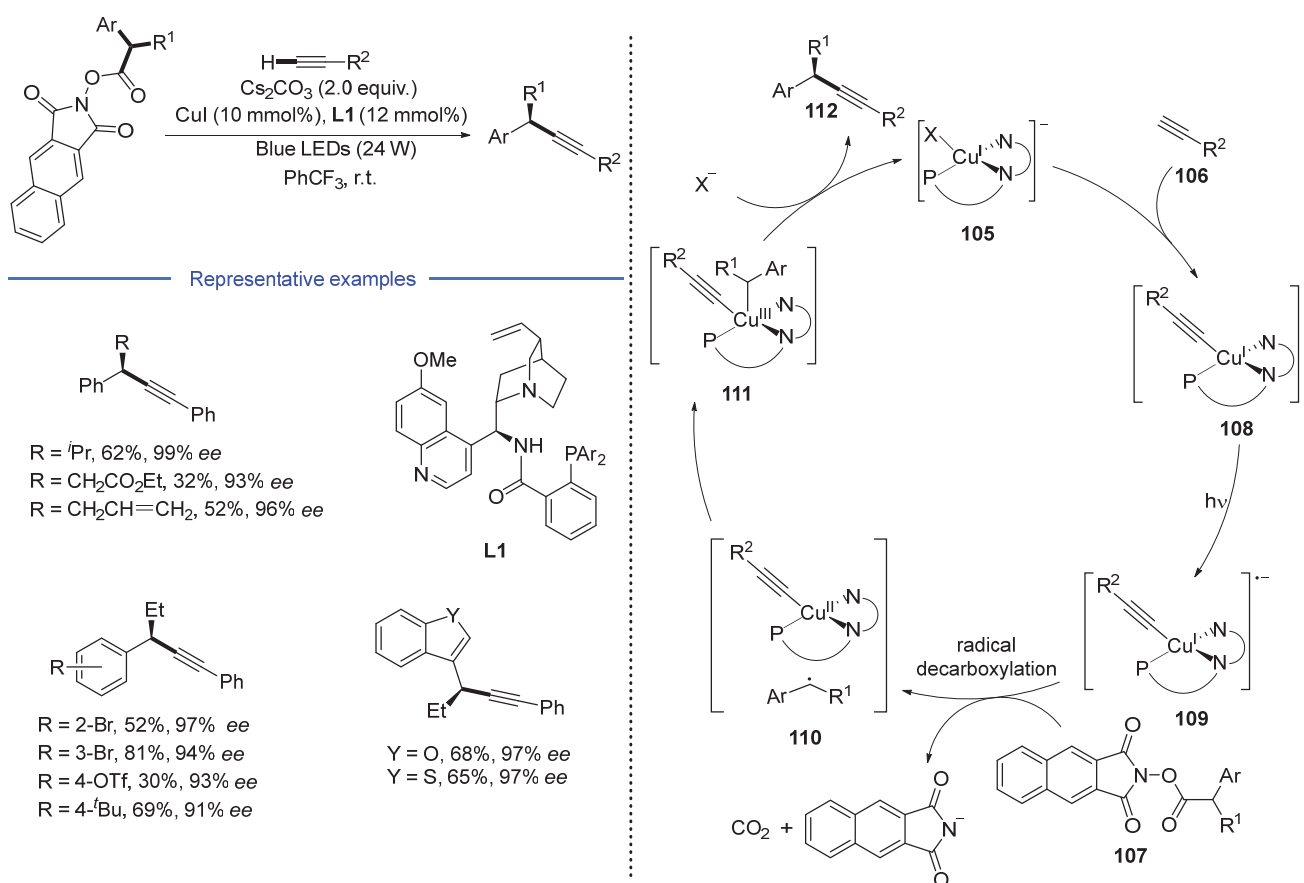
2021 年, 于炜课题组^[41]也报道了一例铜基络合物既充当光催化剂转移电子, 又充当过渡金属中心实现偶联片段偶联的反应. 他们以 $[\text{Cu}(\text{DPEphos})(\text{bcp})]\text{PF}_6$ 为光

催化剂及过渡金属偶联中心完成了 *O*-五氟苯甲酰基酮肟 C(sp³)-H 键的官能化反应, 成功地构建了 3,4-二氢-2*H*-吡咯类衍生物.

2022 年, Anandhan 课题组^[42]报道了一例可见光驱动和 P/N 杂配 Cu(I)络合物催化的、由末端炔烃和芳基硼酸合成 1,2-二酮的反应(Scheme 25). 值得注意的是, P/N 杂配 Cu(I)络合物在该反应体系中充当光催化剂, 将芳基硼酸转化为芳基自由基, 同时还参与铜催化循环原位生成炔基铜(II)**115**、 α -二苯乙烯自由基 Cu(II)络合物 **116** 等关键中间体.

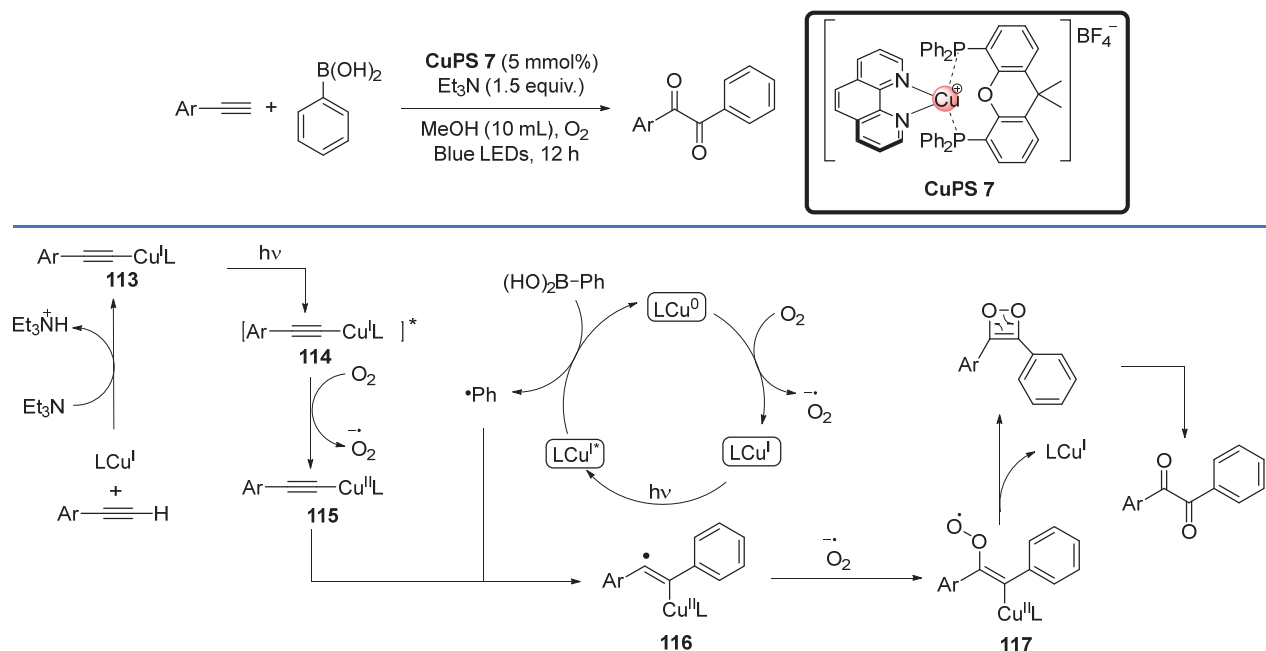
3 基于铜基光催化剂和其他金属的双金属协同催化反应

自从可见光驱动的光催化反应问世以来, 利用光催化剂光氧化还原与过渡金属催化相结合的光催化反应受到广泛关注, 并成为构建碳-碳键或碳-杂原子键的强力手段^[14,43]. 与光催化剂直接和底物作用的单电子转移机制不同, 这类反应的机制是光催化剂在可见光的照射



图式 24 光诱导铜催化 NHPI 酯与末端炔烃的不对称脱羧烷基化反应

Scheme 24 Photoinduced copper-catalyzed asymmetric decarboxylative alkynylation reaction between NHPI esters and terminal alkynes

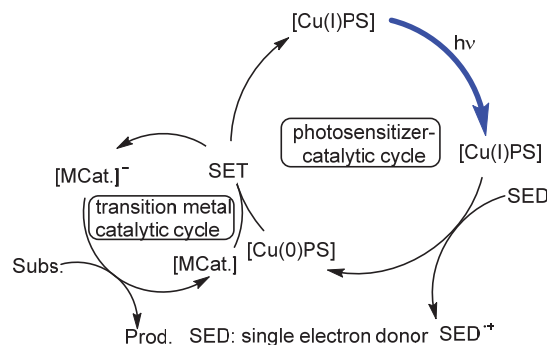


图式 25 P/N 杂配 Cu(I)光催化剂双功能催化芳炔和芳基硼酸合成 1,2-二酮

Scheme 25 Synthesis of 1,2-diketones from arynes and arylborates catalyzed by bifunctional P/N-heteroleptic Cu(I)-photocatalysts

下,通过光氧化还原活化过渡金属催化剂,然后底物进入到金属催化循环中,从而生成预期的产物.通常,此种机制进行的光催化反应所使用的光催化剂主要是一些贵金属光催化剂,如 Ru(II)、Ir(III)光催化剂,此外,也有一些有机光催化剂,如 4-CzIPN 等.过渡金属催化剂则主要是一些镍、钴及铜等过渡金属配合物.尽管铜基光催化剂在光催化反应中取得了长足进展,但它们应用于和过渡金属相结合进行的双金属催化的光反应并不多见.究其原因,主要是铜基光催化剂中配体和中心金属铜的配位键不够稳定,当有其他金属络合物存在时,容易发生金属配体之间的相互冲突,从而使得光催化剂容易改变结构而失活.但是,令人高兴的是,在化学工作者不断地探索开发下,已有一些报道介绍通过调控过渡金属与铜基光催化剂的配体,使得两者能够协同催化反应.我们把这一类反应归于铜基光催化剂和其他金属的双金属协同催化反应(Scheme 26),下面予以介绍.

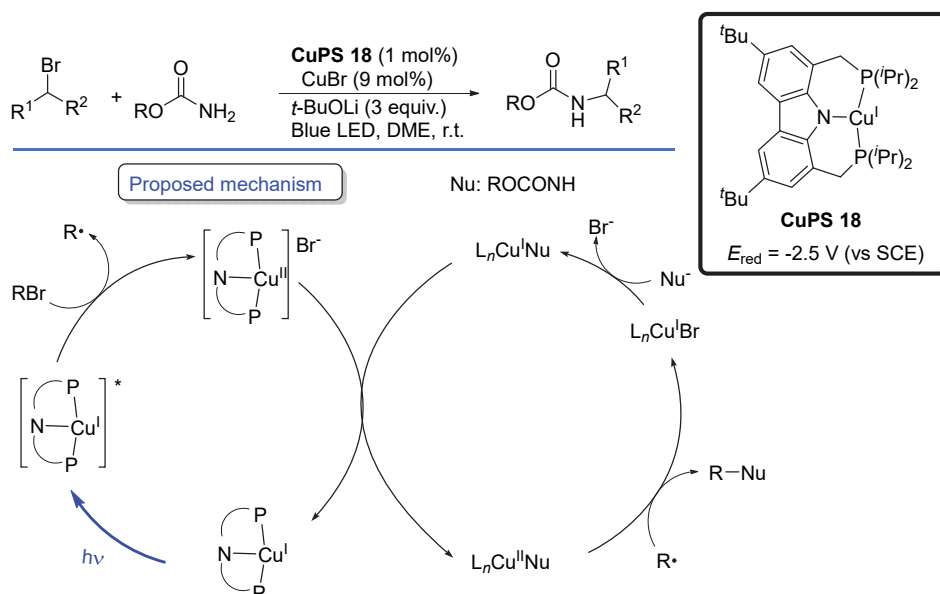
2017 年, Fu 课题组^[44]设计并合成了一种新颖的基于咪唑衍生的 P/N 杂配 Cu(I)光敏剂 **CuPS 18**. 该光敏剂与 CuBr 可以组成协同催化体系,共同完成仲卤代烷和氨基甲酸酯之间的光催化偶联反应.该反应在没有 **CuPS 18** 参与的条件几乎不能实现.反应的关键步骤在于通过光催化循环过程由仲卤代烷产生烷基自由基,同时通过 CuBr 的金属催化循环过程完成 C—N 键的构建(Scheme 27).借助光氧化还原由卤代烃产生自由基的过程可以克服单一铜(I)催化剂对卤代烃两电子氧化加成过程较高的活化能,从而有利于反应的进行.



图式 26 Cu(I)光催化剂与其他过渡金属的双金属协同催化光反应示意图

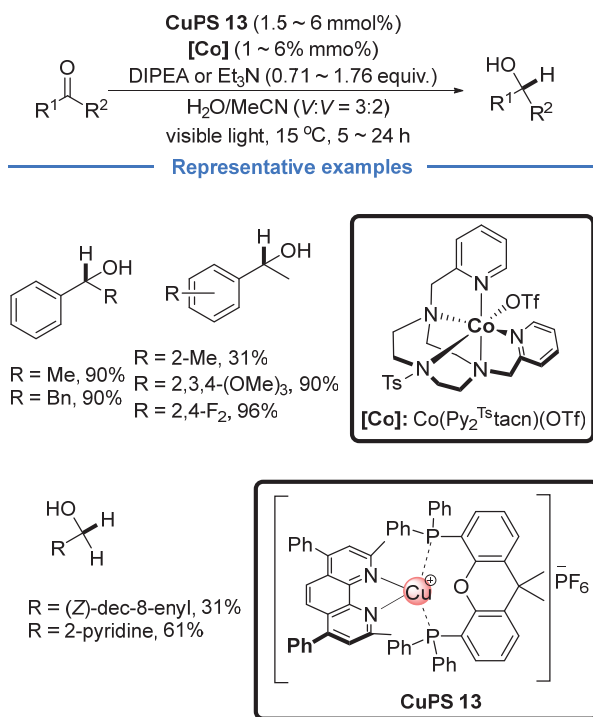
Scheme 26 Illustration of photocatalytic reactions via dual metallic synergetic catalysis by Cu(I)-photocatalysts and other transition metals

同年, Lloret-Fillol 课题组^[45]开发了一种钴络合物 $[\text{Co}(\text{Py}_2\text{T}^{\text{tacn}})(\text{OTf})]\text{OTf}$ 与 P/N 杂配 Cu(I)光催化剂协同催化的醛、酮的氢化还原反应.该反应直接以 H_2O 和胺 (NEt_3 或 Pr_2NEt)作为氢源(Scheme 28).作者提出了可能的反应机理:首先,胺类物种被 P/N 杂配 Cu(I)络合物光氧化成自由基阳离子并启动光催化循环;接着 Co(II)催化剂 **118** 被 Cu(0)还原为 Co(I) **119**;随后,水提供氢质子并使 Co(I)氧化生成 H-Co(III)物种 **120**,接着 **120** 被 Cu(0)还原为 H-Co(II)物种 **121**; **121** 与醛或酮发生亲核加成,并质子化转化为醇类化合物,释放 Co(II)物种,完成钴催化循环.



图式 27 P/N 杂配铜(I)光催化剂和 CuBr 协同催化仲卤代烷和氨基甲酸酯之间的偶联反应

Scheme 27 Photocatalytic cross-coupling between secondary halides and carbamates enabled by synergetic catalysis of P/N-heteroleptic Cu(I)-photocatalyst and CuBr

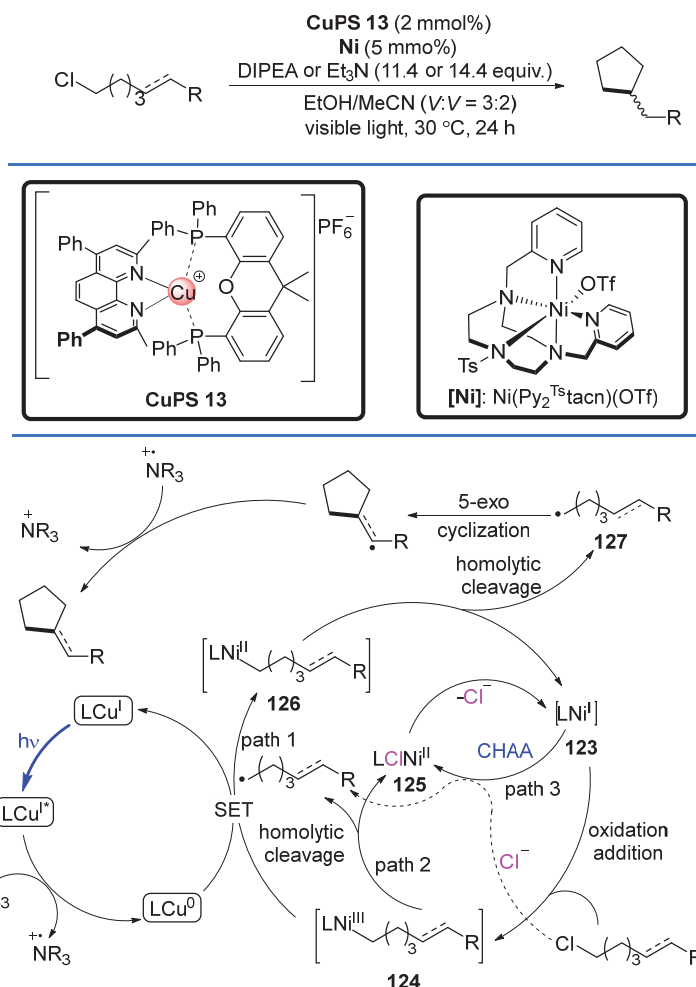


图式 28 P/N 杂配 Cu(I)光催化剂和钴络合物双金属协同催化芳炔和芳基硼酸合成 1,2-二酮

Scheme 28 Synthesis of 1,2-diketones from arylalkynes and arylborates via dual metallic synergetic catalysis by Cu(I)-photocatalyst and cobalt complex

随后, Lloret-Fillol 课题组^[46]又发现一例镍(II)络合物 $[\text{Ni}(\text{Py}_2^{\text{Ts}}\text{tacn})(\text{OTf})]\text{OTf}$ 与 P/N 杂配 Cu(I)光敏剂相互协同催化的烷基氯化物与烯烃的分子内还原环化反应 (Scheme 29). 作者提出了可能的反应机理: 首先, Ni(I) **123** 与烷基氯化物进行氧化加成产生 Ni(III)物种 **124**;

124 被 Cu(0)还原为 Ni(II)物种 **126**; 随后, **126** 发生均裂生成自由基中间体 **127**, 并经历 5-exo-环化以及从胺类自由基阳离子中捕获氢质子, 从而得到最终的环戊烷衍生物。



图式 29 P/N 杂配 Cu(I)光催化剂和镍络合物双金属协同光催化烷基氯化物还原环化反应

Scheme 29 Photocatalytic reductive cyclization of alkyl chlorides via dual metallic synergetic catalysis by Cu(I)-photocatalyst and nickel complex

4 基于能量转移的催化反应

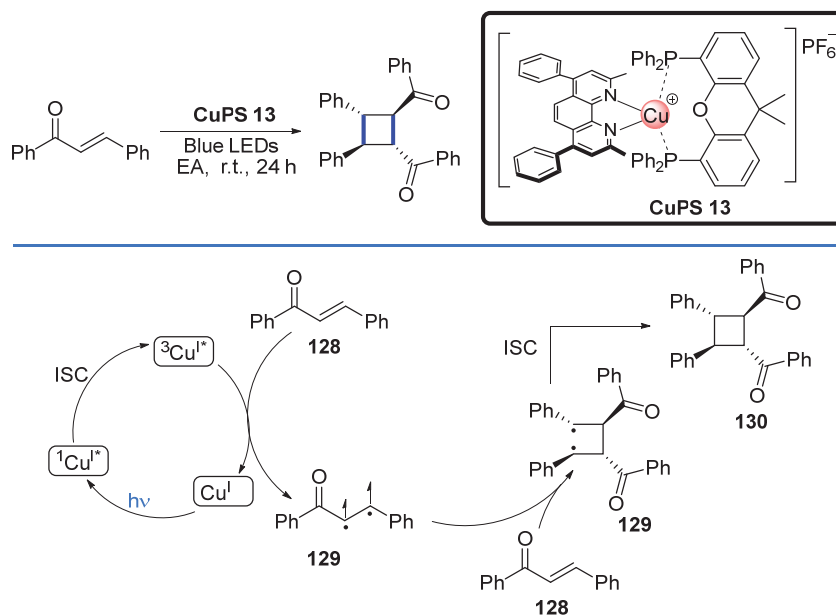
光催化能量转移(EnT)反应^[47]是一种高效、绿色合成有机分子的光化学反应模式之一。其原理是光敏剂(PS)被可见光激发,较长时间处于高活性激发三重态(PS*),从而可增强反应物对光照的吸收效率,实现很多基态下无法进行的反应,例如环加成、电环化反应、去外消旋化、迁移和重排等。虽然通过能量转移机制成功地构建有机分子的光催化反应有不少报道,但是所用到光敏剂主要涉及有机染料光敏剂,如曙红Y和孟加拉玫瑰红等,以及贵金属光敏剂,如铱(III)和钌(II)光敏剂等。而涉及铜基光敏剂参与的能量转移案例比较少见。值得高兴的是,近年来,随着化学工作者们的不断研究探索,以P/N杂配Cu(I)络合物为载体的能量转移光催化反应也逐渐被开发和报道。

2021年,罗书平课题组^[48]报道了一例P/N杂配铜(I)光敏剂通过能量转移催化的查尔酮[2+2]光二聚反应(Scheme 30)。研究发现由2,9-位和4,7-位具有取代基的

大位阻菲啉配体组成的铜基光催化剂显示了较高的能量转移活性。

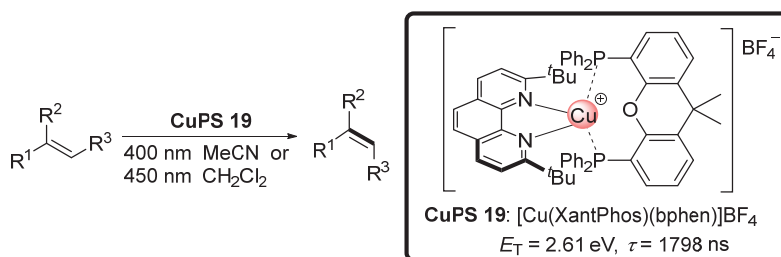
同年, Collins 课题组^[49]报道一例在可见光诱导下,利用P/N杂配Cu(I)络合物[Cu(Xantphos)(bphen)]BF₄,将反式烯(E型)异构化为顺式(Z型)烯烃的反应(Scheme 31)。

2021年,刘运奎课题组^[50]报道了一种在可见光照射和铜基光敏剂存在下,将1,6-烯炔转化为苯并[b]茛醇的方法(Scheme 32)。值得一提的是,P/N杂配Cu(I)光敏剂在构建苯并[b]茛醇衍生物的过程中,不仅充当了能量转移光催化剂,同时还充当了光氧化还原催化剂。这种同一光敏剂在一个反应过程中同时参与能量转移和单电子转移催化循环的例子是非常稀有的。作者提出了可能的反应机理:在可见光照射下,1,6-烯炔131经能量转移得到三重态中间体132,接着进行分子内[4+2]环化产生中间体133和133';随后,133在光激发或经铜光敏剂能量转移产生三重态中间体134,接着其经历分子

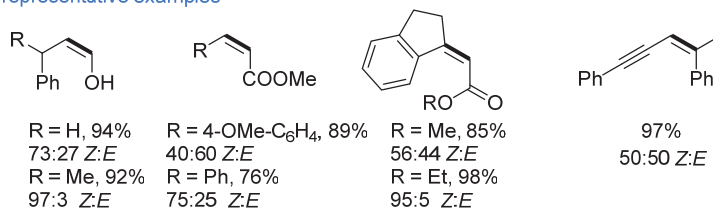


图式 30 P/N 杂配 Cu(I)光敏剂催化查尔酮的分子间[2+2]的光二聚

Scheme 30 [2+2] photodimerization of chalcones catalyzed by P/N-heteroleptic Cu(I) photosensitizer



representative examples



图式 31 P/N 杂配 Cu(I)光敏剂催化(E)-烯烃异构化为(Z)-型烯烃

Scheme 31 P/N-heteroleptic Cu(I) photosensitizer-catalyzed isomerization of (E)-olefins to (Z)-isomers

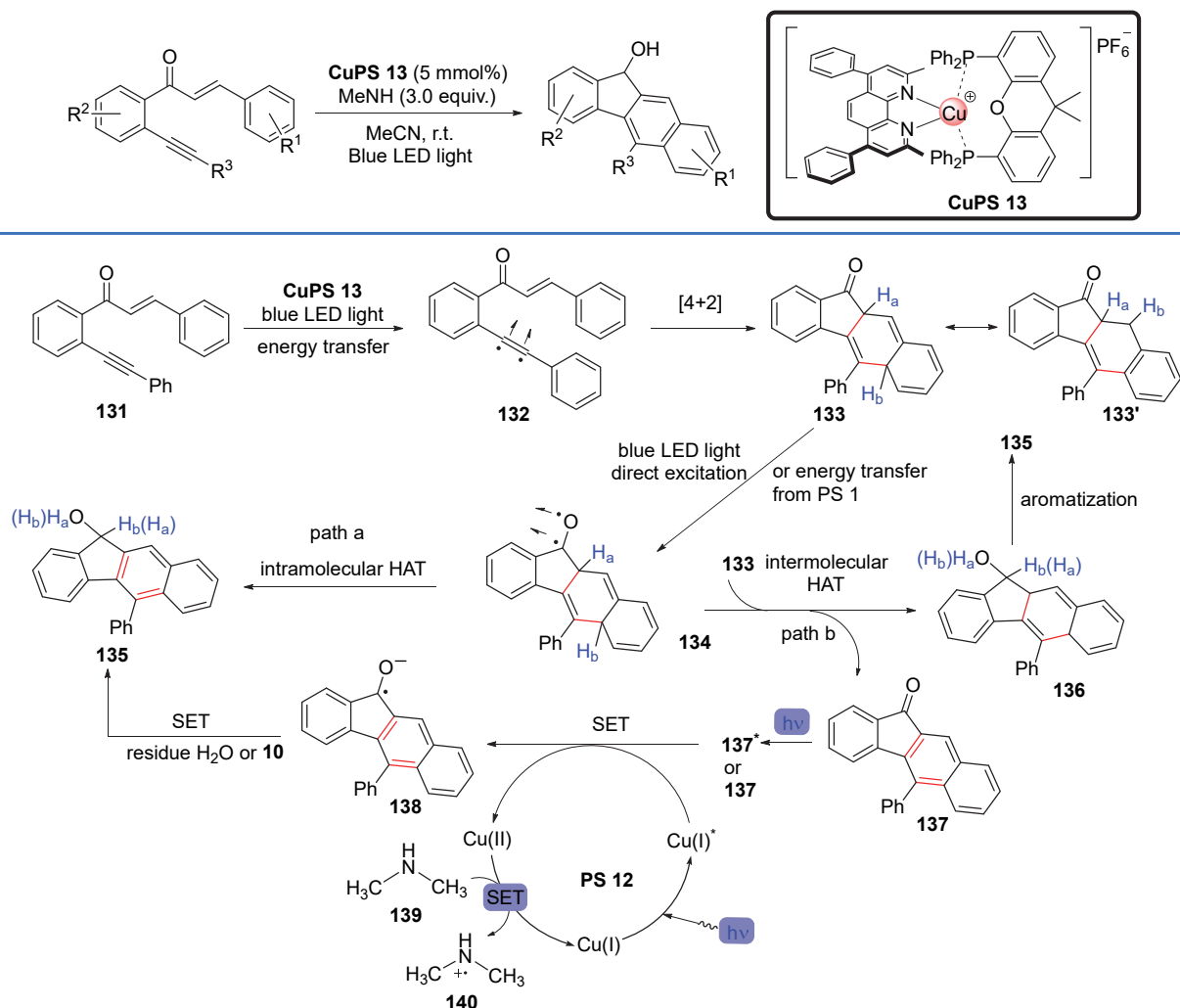
内的氢原子转移(HAT)得到最终产物和苯并[b]茚酮 **135**; 同时,也存在着另一种机制(path b),即 **134** 和 **133** 通过分子间氢原子转移产生中间体苯并[b]茚酮 **137**,再被铜光敏剂/NMe₃催化体系还原成苯并[b]茚醇 **135**。

最近,He 课题组^[51]设计并合成了一类新型的基于金属有机框架(MOF)支撑的 P/N 杂配 Cu(I)光敏剂,并应用该类光敏剂通过能量转移机理成功地实现了苯乙烯与缺电子烯烃之间的[2+2]环加成反应(Scheme 33)。该类光敏剂不仅具有更长的激发态寿命和光化学稳定性,而且具有能够重复回收套用的优点。

5 结论和展望

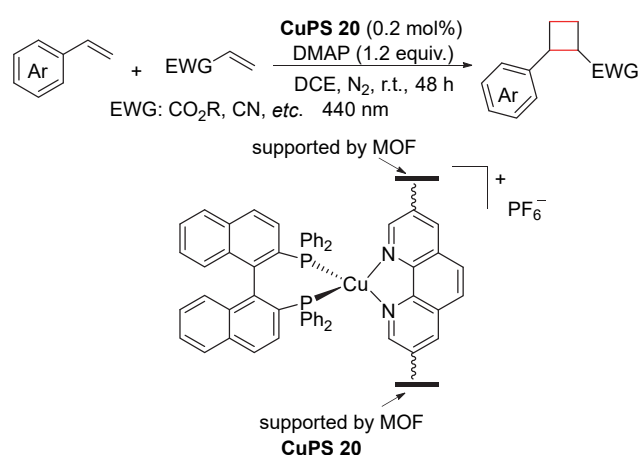
与主流的 Ru(II)、Ir(III)等贵金属光催化剂相比,

P/N 杂配铜(I)基光催化剂的开发和在光催化反应中的应用起步较晚,即便如此,P/N 杂配铜(I)基光催化剂在可见光驱动的光催化领域已经展示了其巨大的应用潜力。与贵金属光敏剂相比,它们的中心金属铜在地球的储量更丰富、价格更具优势,并且毒性较低。此外,有些 P/N 杂配铜(I)光催化剂在某些光催化反应中能够展示其独有的催化性能^[27]。再者,鉴于这类光敏剂可以通过双磷和双氮配体的结构微调,充分调控光敏剂的光物理和光化学性能,从而对于开发出光催化性能更加优异的 P/N 杂配铜(I)基光催化剂充满期待。从目前 P/N 杂配铜(I)光催化剂介导单电子转移、双功能催化、双金属协同催化及能量转移四个反应类型来看,铜基光催化剂的结构是起关键作用的。它们大都由双磷和双氮配体围绕一



图式 32 P/N 杂配铜(I)光敏剂催化能量转移和光氧化还原串联过程合成苯并[b]茚醇

Scheme 32 P/N-heteroleptic Cu(I)-photosensitizer enabling combination of energy-transfer and photoredox catalysis for the synthesis of benzo[b]fluorensols



图式 33 金属有机框架支撑的 P/N 杂配铜(I)光敏剂催化分子间交叉[2+2]环加成反应

Scheme 33 Intermolecular crossed [2+2] cycloaddition reaction catalyzed by a MOF-supported P/N-heteroleptic Cu(I)-photosensitizer

价金属铜中心形成一种类似“十字环扣”的刚性结构, 这种结构使得铜光催化剂能够拥有较长的激发态寿命^[4]. 对于不同类型的反应, 铜光催化剂配体之间存在不同的电子和立体位阻环境, 从而使得不同的铜光催化剂具有不同的氧化还原电位及激发态能量等, 进而影响到各类反应的进行.

虽然 P/N 杂配铜(I)基光催化剂催化的反应取得了很大的进展, 但仍存在以下一些不足之处: 其一, 由于这类光催化剂配体与中心金属铜的配位键不够稳定, 在反应过程中容易转化为 N/N 均配的铜基光催化剂而失活, 导致催化剂的用量加大. 其二, 同样因为配体与金属铜结合不稳定的原因, 在双金属协同催化过程中容易与其他过渡金属络合物发生配体冲突而失活, 从而大大减少了该类光催化剂在双金属协同催化反应中的应用机会. 其三, 基于 P/N 杂配铜(I)基光催化剂催化的不对称光催化反应报道仍然偏少. 相信随着化学工作者对 P/N 杂配

铜(I)基光催化剂的研究越来越深入, 以上不足之处一定会逐步解决, P/N 杂配铜(I)基光催化剂也将迎来更大的发展。

References

- [1] (a) Stephenson, C. R. J.; Yoon, T. P.; MacMillan, D. W. C. *Visible Light Photocatalysis in Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2018**.
(b) Yoon, T. P.; Ischay, M. A.; Du, J. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 527.
(c) Narayanan, J. M. R.; Stephenson, C. R. J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 102.
(d) Shaw, M. H.; Twilton, J.; MacMillan, D. W. C. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 6898.
(e) Zou, Y.-Q.; Chen, J.-R.; Xiao, W.-J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 11701.
(f) Li, K.; Long, X.; Huang, Y.; Zhu, S. *Acta Chim. Sinica* **2024**, *82*, 658 (in Chinese).
(李康葵, 龙先扬, 黄岳, 祝诗发, 化学学报, **2024**, *82*, 658.)
(g) He, M.; Ye, Z.; Lin, G.; Yin, S.; Huang, X.; Zhou, X.; Yin, Y.; Gui, B.; Wang, C. *Acta Chim. Sinica* **2023**, *81*, 784 (in Chinese).
(何明慧, 叶子秋, 林桂庆, 尹晟, 黄心翊, 周旭, 尹颖, 桂波, 汪成, 化学学报, **2023**, *81*, 784.)
(h) Lv, X.; Wu, Y.; Zhang, B.; Guo, W. *Acta Chim. Sinica* **2023**, *81*, 359 (in Chinese).
(吕鑫, 吴仪, 张勃然, 郭炜, 化学学报, **2023**, *81*, 359.)
(i) Yan, Y.; Liang, P.; Zou, Y.; Yuan, L.; Peng, X.; Fan, J.; Zhang, X. *Acta Chim. Sinica* **2023**, *81*, 1642 (in Chinese).
(闫英红, 梁平兆, 邹杨, 袁林, 彭孝军, 樊江莉, 张晓兵, 化学学报, **2023**, *81*, 1642.)
- [2] (a) Romero, N. A.; Nicewicz, D. A. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10075.
(b) Vega-Peñalosa, A.; Mateos, J.; Companyó, X.; Escudero-Casao, M.; Dell'Amico, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 1082.
(c) Majek, M.; von Wangelin, A. J. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 2316.
- [3] (a) Hockin, B. M.; Li, C.; Roberson, N.; Zysman-Colman, E. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 889.
(b) Larsen, C. B.; Wenger, O. S. *Chem.-Eur. J.* **2018**, *24*, 2039.
- [4] (a) Reiser, O. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1990.
(b) Hernandez-Perez, A. C.; Augusto, C.; Collins, S. K. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1557.
(c) Hossain, S.; Bhattacharyya, A.; Reiser, O. *Science* **2019**, *364*, eaav9713.
(d) Beadlot, J.; Oger, S.; Peruško, S.; Phan, T.-A.; Teunens, T.; Moucheron, C.; Evano, G. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 16365.
- [5] Palmer, C. E. A.; McMillin, D. R. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3837.
- [6] (a) Kuang, S. M.; Cuttell, D. G.; McMillin, D. R.; Fanwick, P. E.; Walton, R. A. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3313.
(b) Cuttell, D. G.; Kuang, S. M.; Fanwick, P. E.; McMillin, D. R.; Walton, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6.
- [7] Augusto, C.; Hernandez-Perez, A. C.; Vlassova, A.; Collins, S. K. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2988.
- [8] (a) Luo, S. P.; Mejia, E.; Friedrich, A.; Pazidis, A.; Junge, H.; Surkus, A. E.; Jackstell, R.; Denurra, S.; Gladiali, S.; Lochbrunner, S.; Beller, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 419.
(b) Mejia, E.; Luo, S. P.; Karnahl, M.; Friedrich, A.; Tschiele, S.; Surkus, A. E.; Junge, H.; Gladiali, S.; Lochbrunner, S.; Beller, M. *Chem.-Eur. J.* **2013**, *19*, 15972.
- [9] Wang, B.; Shelar, D. P.; Han, X. Z.; Li, T. T.; Guan, X.; Lu, W.; Liu, K.; Chen, Y.; Fu, W. F.; Che, C. M. *Chem.-Eur. J.* **2015**, *21*, 1184.
- [10] (a) Michelet, B.; Deldaele, C.; Kajouj, S.; Moucheron, C.; Evano, G. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 3576.
(b) Deldaele, C.; Michelet, B.; Baguia, H.; Kajouj, S.; Romero, E.; Moucheron, C.; Evano, G. *Chimia* **2018**, *72*, 621.
- [11] Nitelet, A.; Thevenet, D.; Schiavi, B.; Hardouin, C.; Fournier, J.; Tamion, R.; Pannecoucke, X.; Jubault, P.; Poisson, T. *Chem.-Eur. J.* **2019**, *25*, 3262.
- [12] Hunter, C. J.; Boyd, M. J.; May, G. D.; Fimognari, R. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 8732.
- [13] Hernandez-Perez, A. C.; Collins, S. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 12696.
- [14] Minozzi, C.; Grenier-Petel, J. C.; Parisien-Collette, S.; Collins, S. K. *Beilstein. J. Org. Chem.* **2018**, *14*, 2730.
- [15] Sosoe, J.; Cruché, C.; Morin, É.; Collins, S. K. *Can. J. Chem.* **2020**, *98*, 461.
- [16] Alkan-Zambada, M.; Hu, X. *Organometallics* **2018**, *37*, 3928.
- [17] Kern, J.; Sauvage, J. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 546.
- [18] Pirtsch, M.; Paria, S.; Matsuno, T.; Isobe, H.; Reiser, O. *Chem.-Eur. J.* **2012**, *18*, 7336.
- [19] Tang, X.; Dolbier, W. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 4246.
- [20] Wang, C.; Guo, M.; Qi, R.; Shang, Q.; Liu, Q.; Wang, S.; Zhao, L.; Wang, R.; Xu, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 15841.
- [21] Wang, C.; Yu, Y.; Liu, W. L.; Duan, W. L. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 9147.
- [22] Lyu, X. L.; Huang, S. S.; Song, H. J.; Liu, Y. X.; Wang, Q. M. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 5728.
- [23] Liu, Q.; Ni, Q.; Zhou, Y.; Chen, L.; Xiang, S.; Zheng, L.; Liu, Y. *Org. Biomol. Chem.* **2023**, *21*, 7960.
- [24] Xiang, S.; Ni, Q.; Liu, Q.; Zhou, S.; Wang, H.; Zhou, Y.; Liu, Y. *J. Org. Chem.* **2023**, *88*, 13248.
- [25] Xiao, P.; Dumur, F.; Zhang, J.; Fouassier, J. P.; Gigmes, D.; Lalevée, J. *Macromolecules* **2014**, *47*, 3837.
- [26] Mousawi, A.; Kermagoret, A.; Versace, D.-L.; Toufaily, J.; Hamieh, T.; Graff, B.; Dumur, F.; Gigmes, D.; Fouassier, J. P.; Lalevée, J. *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 568.
- [27] Nicholls, T. P.; Robertson, J. C.; Gardiner, M. G.; Bissember, A. C. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 4589.
- [28] Bao, H. Y.; Zhou, B. W.; Luo, S. P.; Xu, Z.; Jin, H. W.; Liu, Y. K. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 7563.
- [29] Zheng, L. M.; Jiang, Q. F.; Bao, H. Y.; Zhou, B. Y.; Luo, S. P.; Jin, H. W.; Liu, Y. K. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 8888.
- [30] Peng, Y.; Bao, H. Y.; Zheng, L. M.; Zhou, Y.; Ni, Q. B.; Chen, X. H.; Li, Y. Q.; Yan, P. C.; Yang, Y.-F.; Liu, Y. K. *Org. Lett.* **2024**, *26*, 3218.
- [31] Li, J.; Yu, L.; Peng, Y.; Chen, B.; Guo, R.; Ma, X. D.; Xue, X.-S.; Liu, Y. K.; Zhang, G. Z. *The Innovation* **2022**, *3*, 100244.
- [32] Cao, Z.; Li, J.; Zhang, G. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 6404.
- [33] Jacob, C.; Baguia, H.; Dubart, A.; Oger, S.; Thilmany, P.; Beaudelot, J.; Deldaele, C.; Perusko, S.; Landrain, Y.; Michelet, B.; Neale, S.; Romero, E.; Moucheron, C.; Van Speybroeck, V.; Theunissen, C.; Evano, G. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 560.
- [34] Zhong, M.; Gagne, Y.; Hope, T. O.; Pannecoucke, X.; Frenette, M.; Jubault, P.; Poisson, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 14498.
- [35] Zhong, M.; Pannecoucke, X.; Jubault, P.; Poisson, T. *Chem.-Eur. J.* **2021**, *27*, 11818.
- [36] Chen, L.; Li, Y.; Han, M.; Peng, Y.; Chen, X.; Xiang, S.; Gao, H.; Lu, T.; Luo, S. P.; Zhou, B.; Wu, H.; Yang, Y. F.; Liu, Y. J. *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 15571.
- [37] (a) Hydrogen Transfer Reactions: Reductions and Beyond, Eds.: Guillena, G.; Ramón, D. J. *Topics in Current Chemistry Collections*, Springer International Publishing, Cham, **2016**.
(b) Gentry, E. C.; Knowles, R. R. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1546.
- [38] Sjödin, M.; Irebo, T.; Utas, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13076.
- [39] Caron, A.; Morin, É.; Collins, S. K. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 9458.

- [40] Xia, H. D.; Li, Z. L.; Gu, Q. S.; Dong, X. Y.; Fang, J. H.; Du, X. Y.; Wang, L. L.; Liu, X. Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 16926.
- [41] Wu, D.; Cui, S. S.; Bian, F.; Yu, W. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 6057.
- [42] Neerathilingam, N.; Prasanth, K.; Anandhan, R. *Green Chem.* **2022**, *24*, 8685.
- [43] (a) Twilton, J.; Le, C.; Zhang, P.; Shaw, M. H.; Evans, R. W.; MacMillan, D. W. C. *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 52.
(b) Strieth-Kalthoff, F.; James, M. J.; Teders, M.; Pitzer, L.; Glorius, F. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 7190.
(c) Zhou, Q.-Q.; Lu, L.-Q.; Xiao, W.-J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 1586.
(d) Strieth-Kalthoff, F.; Glorius, F. *Chem* **2020**, *6*, 1888.
- [44] Ahn, J. M.; Peters, J. C.; Fu, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18101.
- [45] Call, A.; Casadevall, C.; Acuna-Pares, F.; Casitas, A.; Lloret-Fillol, J. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 4739.
- [46] Claros, M.; Ungeheuer, F.; Franco, F.; Martin-Diaconescu, V.; Casitas, A.; Lloret-Fillol, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 4869.
- [47] Welin, E. R.; Le, C.; Arias-Rotondo, D. M.; McCusker, J. K.; MacMillan, D. W. C. *Science* **2017**, *355*, 380.
- [48] Wu, Q.-A.; Ren, C.-C.; Chen, F.; Wang, T.-Q.; Zhang, Y.; Liu, X.-F.; Chen, J.-B.; Luo, S.-P. *Tetrahedron Lett.* **2021**, *72*, 153091.
- [49] Cruché, C.; Neiderer, W.; Collins, S. K. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 8829.
- [50] Zheng, L.; Xue, H.; Zhou, B.; Luo, S. P.; Jin, H.; Liu, Y. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 4478.
- [51] Guo, J.; Xia, Q.; Tang, W. Y.; Li, Z.; Wu, X.; Liu, L.-J.; To, W.-P.; Shu, H.-X.; Low, K.-H.; Chow, P. C. Y.; Lo, T. W. B.; He, J. *Nat. Catal.* **2024**, *7*, 307.

(Zhao, C.)