

三芳胺在光催化反应中的研究进展

吴昊岩[†] 赫明月[†] 马军安 张发光^{*}

(天津大学理学院化学系 天津市分子光电科学重点实验室 天津 300072)

摘要 光化学反应不仅利用可再生的光能作为能源,而且可以发现一些传统热化学反应难以实现的反应历程,成为近年来合成化学领域研究的热点.光化学反应往往需要加入光催化剂吸收光子的能量,进而与底物发生电子转移或能量转移来完成后续化学转化,因此设计发展廉价易得、转化效率高和稳定性好的光敏剂是有机光化学反应的一项重要研究内容,其中三芳胺在光催化反应中逐渐引起关注.此综述对近年来通过三芳胺介导/催化的光化学反应研究进展进行了归纳总结,阐述了可见光条件下三芳胺促进的芳烃碳氢键官能团化反应、烯烃官能团化反应和环加成反应.最后对三芳胺在光催化反应中的应用进行了总结与展望.

关键词 电子供体-受体复合物;三芳胺;自由基反应;光化学反应;三氟甲基

Recent Advances in Photochemical Reactions Enabled by Triarylamine

Wu, Haoyan[†] He, Mingyue[†] Ma, Jun'an Zhang, Faguang^{*}

(Tianjin Key Laboratory of Molecular Optoelectronic Sciences, Department of Chemistry, School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract Photochemical reactions not only utilize renewable light energy as a source, but also can uncover reaction pathways that are difficult to achieve through traditional thermochemical reactions, making them an emerging research topic in the field of synthetic chemistry in recent years. Photochemical reactions often require the addition of a photocatalyst to absorb the energy of photons, and then undergo electron transfer or energy transfer with the substrate to complete the subsequent chemical transformation. Therefore, the design and development of inexpensive, easily accessible, high-efficiency, and stable photosensitizers is an important research topic in organic photochemical reactions. In this context, triarylamine has gradually attracted increasing attention in photocatalytic reactions. The recent research progress on photochemical reactions mediated/catalyzed by triarylamine is summarized. The content includes triarylamine-promoted functionalization of aromatic C—H bonds, olefin functionalization reactions, and cycloaddition reactions under visible light irradiation. Finally, the application of triarylamine in photocatalytic reactions is summarized and prospected.

Keywords electron donor-acceptor complex; triarylamine; radical reaction; photochemical reaction; trifluoromethyl group

近年来,可见光催化迅猛发展,已成为有机合成化学领域的强大工具^[1-6],可在温和反应条件下通过单电子转移(SET)、氢原子转移(HAT)、能量转移等途径激活简单易得的起始原料,广泛用于各类高价值化学品的合成.目前的光催化反应主要依靠过渡金属光敏剂(如铱、钌等)产生活性自由基中间体参与反应^[7],但此类光敏剂存在价格昂贵和金属残留等不足,因此近年来研究发展廉价易得的有机小分子类光敏剂受到了广泛关注^[8].

三芳胺是一类多功能的氧化还原活性分子,具有合

成方便、稳定性高、氧化还原能力可调以及碱性较弱等特点,因其优异的空穴传输性能近年来在有机发光二极管、染料敏化太阳能电池、有机太阳能电池和电化学能量存储等方面得到了重要应用^[9-12].三芳胺可以通过单电子转移(SET)形成较稳定的自由基铵正离子,且通过改变芳香环上的取代基类型与位置可对中间体的活性、稳定性等进行方便调控^[13,14].三芳胺自由基正离子具有较好的稳定性,可作为单电子氧化剂、自由基链引发剂等应用于有机化学反应^[15].其中,最具代表性的是三(4-

* Corresponding author. E-mail: zhangfg1987@tju.edu.cn

Received August 7, 2024; revised September 3, 2024; published online October 18, 2024.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22271212, 22361142832).

国家自然科学基金(Nos. 22271212, 22361142832)资助项目.

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

溴苯基)六氯锑酸铵, 俗称“魔蓝”(Magic blue), 该试剂为一种蓝色固体, 参照饱和甘汞电极(SCE)的还原电位为 1.15 V^[14], 可作为单电子氧化剂应用于[2+2]环加成反应、烯烃双官能团化反应、芳烃碳氢键官能团化反应和胺类化合物氧化官能团化反应等(图 1)^[16-19]. 直接用“魔蓝”做单电子氧化剂的用量较大. 近年来贾晓东^[20]、Klussmann 等课题组^[21]报道了以三芳胺作为催化量氧化剂的反应, 但仍存在条件苛刻、牺牲氧化剂的用量大等不足. 因此, 将三芳胺的富电子性、自由基阳离子中间体的氧化还原能力与光照反应相结合, 有望进一步拓展三芳胺自由基阳离子参与的化学反应类型, 实现三芳胺的光催化反应新应用.

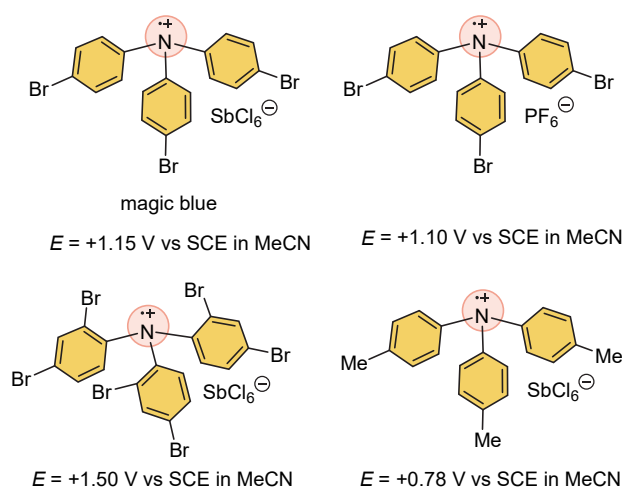
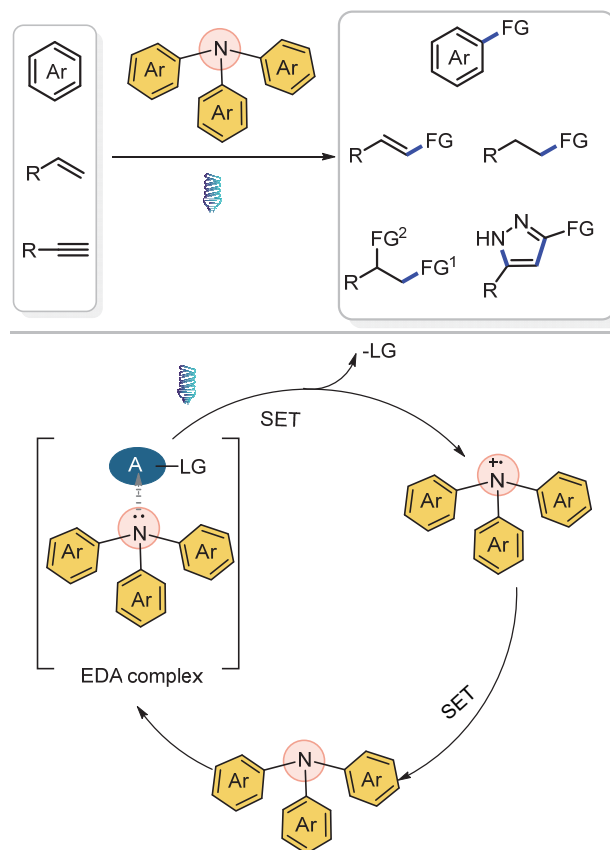


图 1 三芳基自由基铵正离子作为单电子氧化剂

Figure 1 Triarylammonium radical cation as stoichiometric single-electron oxidants

电子供体-受体复合物(Electron donor-acceptor complex, EDA)是基态路易斯碱(电子供体)和路易斯酸(电子受体)之间的结合. 与单独的组分相比, EDA 复合物表现出 HOMO-LUMO(最高已占分子轨道-最低空分子轨道)能隙降低, 并在紫外-可见光谱中通常出现新的电荷转移吸收带. EDA 复合物在温和反应条件下可以通过光照射产生活性自由基离子对, 并且不需要任何额外的光敏剂, 近年来受到广泛关注, 并被认为是具有吸引力的光化学反应策略^[22-29]. 其中, 尚睿与傅尧课题组^[30] 2019 年报道了催化量三苯基膦可作为电子供体与氧化还原活性酯形成 EDA 复合物, 从而实现了系列光催化烷基化与芳基化反应; 2021 年, Melchiorre 小组^[31]报道了黄原酸酯(Xanthogenate)与二硫代氨基甲酸酯(Dithiocarbamate)阴离子可作为催化量电子供体, 与氧化还原活性酯形成 EDA 复合物, 实现了系列 Giese 型自由基加成反应. 在上述进展基础上, 主要总结了近年来三芳胺作为电子供体形成的光活性 EDA 复合物在光催

化反应中的应用进展, 包括芳烃碳氢键官能团化反应、烯烃官能团化反应、环加成反应三类(Scheme 1). 在该类反应中, 富电子三芳胺可作为电子供体与缺电子底物形成 EDA 复合物, 光照下发生单电子转移(SET)产生活性自由基中间体与三芳胺自由基阳离子($\text{Ar}_3\text{N}^{+\bullet}$), 随后发生自由基捕获或自由基转化过程, 最后三芳胺自由基阳离子可作为氧化剂完成催化循环并再生三芳胺(Scheme 1).

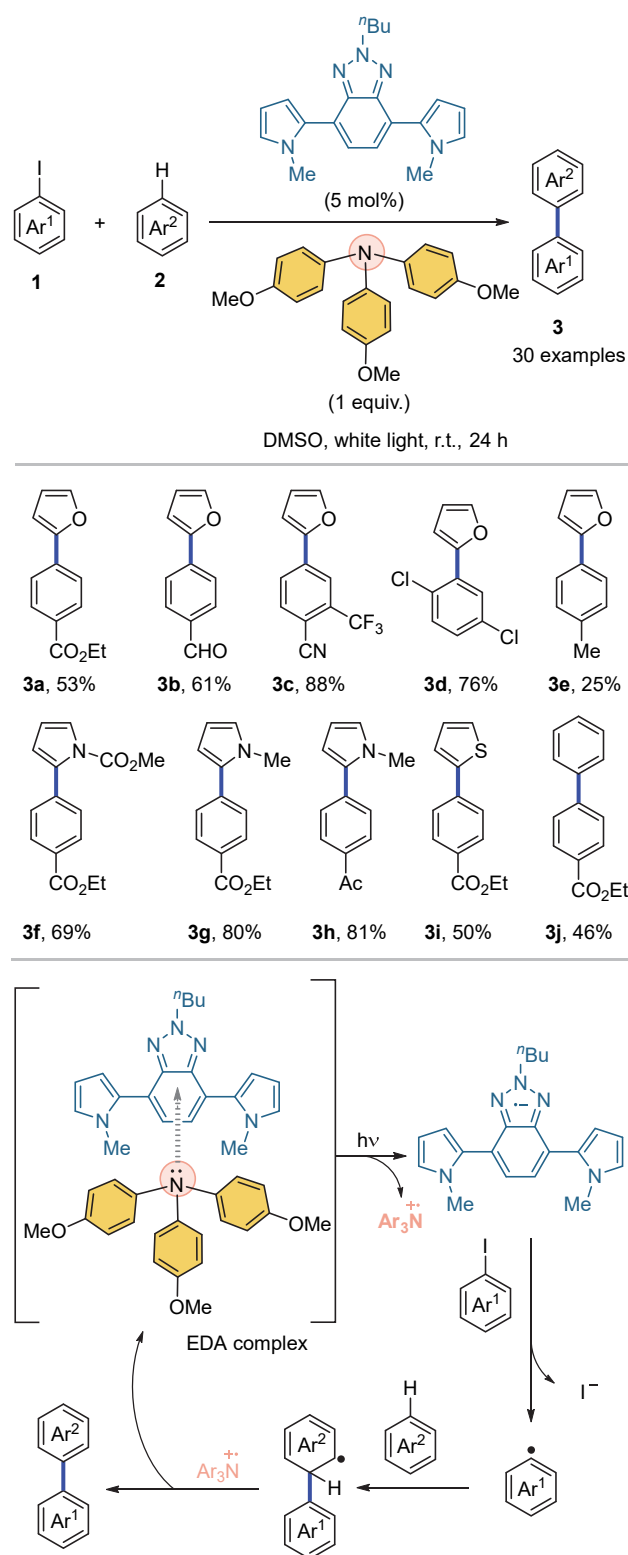


图式 1 三芳胺-EDA 体系催化的光化学反应

Scheme 1 Triarylamine-EDA-catalyzed photochemical reactions

1 三芳胺催化的芳烃碳氢键官能团化反应

2018 年, 张凯^[32]小组报道了三(4-甲氧基苯)胺可与二(2-吡咯)-苯并三氮唑形成 EDA 复合物, 并在白光照射下产生自由基离子中间体. 该反应的关键是苯并三氮唑自由基阴离子具有高达 -2.04 V 的还原电势, 可将芳基碘化物 **1** 还原为相应的芳基自由基中间体, 随后与富电子芳烃 **2** 进行自由基加成, 最后被三芳胺自由基阳离子($\text{Ar}_3\text{N}^{+\bullet}$)氧化为双芳基偶联产物 **3**, 并再生三芳胺催化剂(Scheme 2). 带有吸电子基团的芳基碘苯具有较好的反应效果, 富电子芳烃底物主要为呋喃、吡咯和噻吩等杂环化合物, 产物收率最高可达 88%(产物 **3c**).



图式 2 三芳胺-EDA 体系催化的芳基碘苯脱卤芳基化反应
Scheme 2 Triarylamine-EDA-catalyzed dehalogenation arylation reaction of aryl halides with arenes

设计发展催化量的电子供体或电子受体促进的光反应是近年来 EDA 化学的一个重要发展方向^[33]。2022 年, Procter 课题组^[34]报道了三芳胺-EDA 体系催化的芳

烃碳氢键烷基化反应与氰基化反应(Scheme 3)。三芳基硫鎓盐 5 可由芳烃 4 与二苯并噻吩氧化物在三氟甲磺酸酐作用下原位生成, 随后加入三芳胺催化剂与烯醇硅醚 6, 在蓝光照射下反应 16 h, 可得到相应的碳氢键烷基化产物 7 (Scheme 3a)。该反应具有广泛的底物范围, 含有各种取代基的芳烃与烯醇硅醚均可参与该反应, 生成相应的 1,2-二芳基乙酮类产物; 反应表现出优异的区域选择性, 且反应完成后生成的二苯并噻吩可通过氧化回收获得相应的亚砷。采用 phenoxathiinium 衍生的三芳基硫鎓盐 8 为电子受体, 以三(4-溴苯基)胺为电子供体, 以叔丁基异腈 9 为芳基自由基捕获试剂, 蓝光照射下反应 20 h 可得到相应的芳烃碳氢键氰基化产物 10 (Scheme 3b)。值得注意的是, 上述两个反应均可顺利地应用于天然产物和复杂分子的后期官能团化修饰, 如非甾体抗炎药萘普生、治疗高脂血症药物吉非罗齐等均可兼容该反应, 以良好的收率和单一的区域选择性生成相应的烷基化或氰基化产物(产物 7e、10e、10f)。作者通过紫外-可见光谱分析、底物对比实验等方法对该反应的机理进行了探究(Scheme 3c), 推测原位生成的芳基硫鎓盐与三芳胺形成光活性 EDA 复合物, 其在蓝光照射下发生电荷转移, 促进单电子转移(SET)过程并产生自由基阳离子($\text{Ar}_3\text{N}^+\bullet$)以及芳基自由基。随后(以烷基化反应为例)烯醇硅醚捕获芳基自由基 IntI 形成易氧化的 α -硅氧基自由基中间体 IntII, 其被三芳胺自由基阳离子 $\text{Ar}_3\text{N}^+\bullet$ 氧化为中间体 IntIII 并再生三芳胺电子供体。最后, IntIII 脱除三甲基甲硅烷基阳离子生成相应的碳氢键官能团化产物。

2023 年, 李朝军课题组^[35]以三芳胺作为电子供体-受体络合物中的催化量供体, 以 α -(多氟烷基磺酰基)丙基苯酮为电子受体, 在乙腈溶液中蓝光照射 14 h, 实现了芳烃类底物的(多)氟烷基化反应(Scheme 4a)。芳环上带有给电子基团的反应较好, 对于反应性较低的未取代芳环(如苯和萘), 也可以中等到良好收率得到多氟烷基化产物(如产物 13d 与 13e)。该反应也适用具有生物应用价值分子的后期功能化, 如萘普生衍生物、咖啡因衍生物和罂粟碱等生物活性分子(如产物 13f)。

值得注意的是, 采用相同催化体系应用于芳烃三氟甲基化反应时, 目标产物收率仅有 15%。随后通过对三芳胺进行进一步筛选, 发现以三(4-甲氧基苯)胺为电子供体催化剂, 可以良好收率得到芳烃碳氢键三氟甲基化产物 15 (Scheme 4b)。该反应可适用于富电子类芳烃、杂芳烃以及医药分子的后期修饰等。此外, 作者通过详细的紫外-可见光谱分析、荧光淬灭实验等系列机理实验证实了 EDA 络合物的形成, 并研究了其在蓝光照射下转化的机理。如 Scheme 4c 所示, 作者推测三芳胺与

(a) Photochemical arene C–H alkylation

4

H

Ar

O^-

S^+

2,6-lutidine

Tf_2O , CH_2Cl_2
–78 °C to r.t.

5

OTf

in situ

Cl

N

(10 mol%)

R^1

R^2

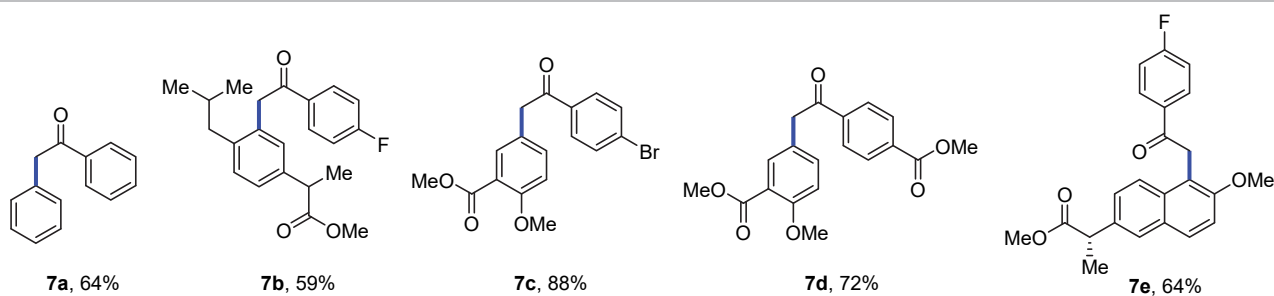
OTMS

6

CH_2Cl_2 , blue LEDs, r.t., 16 h

7

48 examples



(b) Photochemical arene C–H cyanation

4

Ar

H

O

S^+

O^-

Ar

OTf

solvent removal

8

Ar

O

S^+

O^-

OTf

Ar

Br

Br

CN

Ar

10

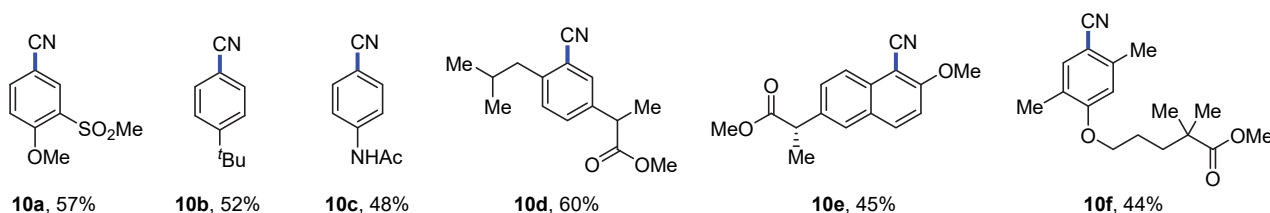
30 examples

tBu-NC 9

NaOAc, DMSO

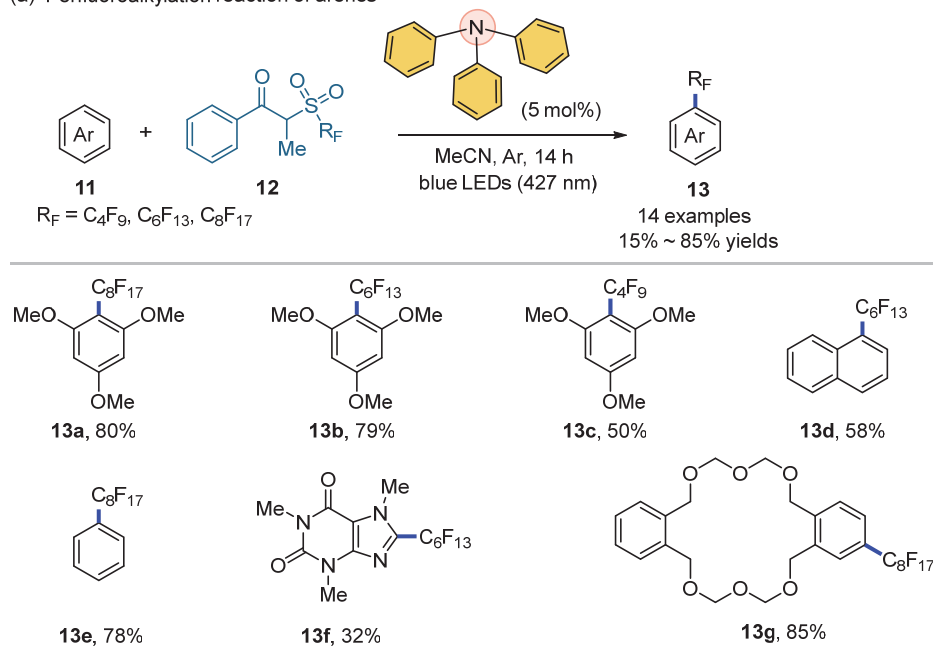
blue LEDs, r.t., 20 h

(25 mol%)

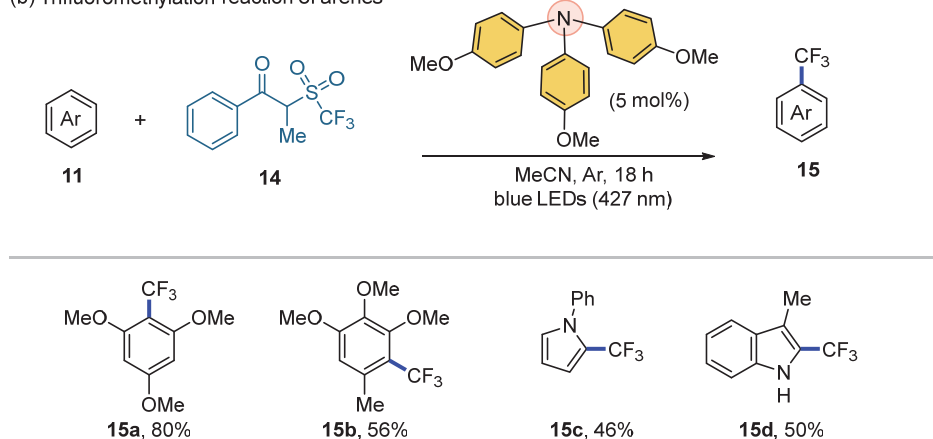
[illegible]

图式 3 三芳胺-EDA 体系催化的芳烃 C—H 键烷基化反应与氰基化反应
Scheme 3 Triarylamine-EDA-catalyzed arene C—H alkylation reaction and cyanation reaction

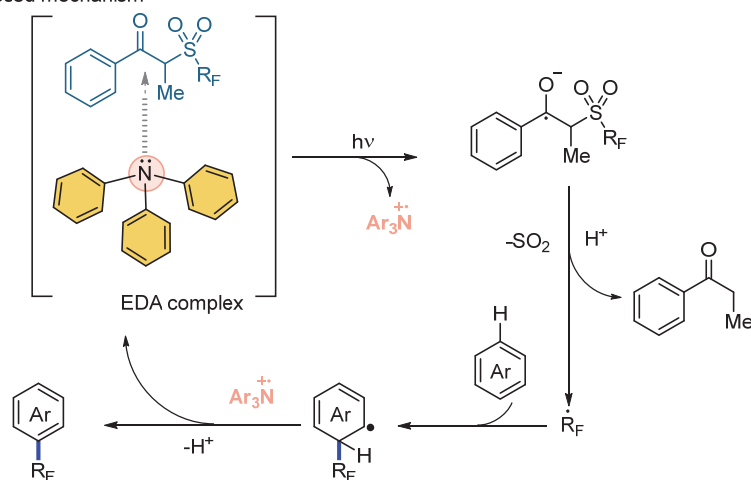
(a) Perfluoroalkylation reaction of arenes



(b) Trifluoromethylation reaction of arenes



(c) Proposed mechanism



图式 4 三芳胺催化的芳烃氟烷基化反应

Scheme 4 Fluoroalkylation of aromatic hydrocarbons catalyzed by triarylamine

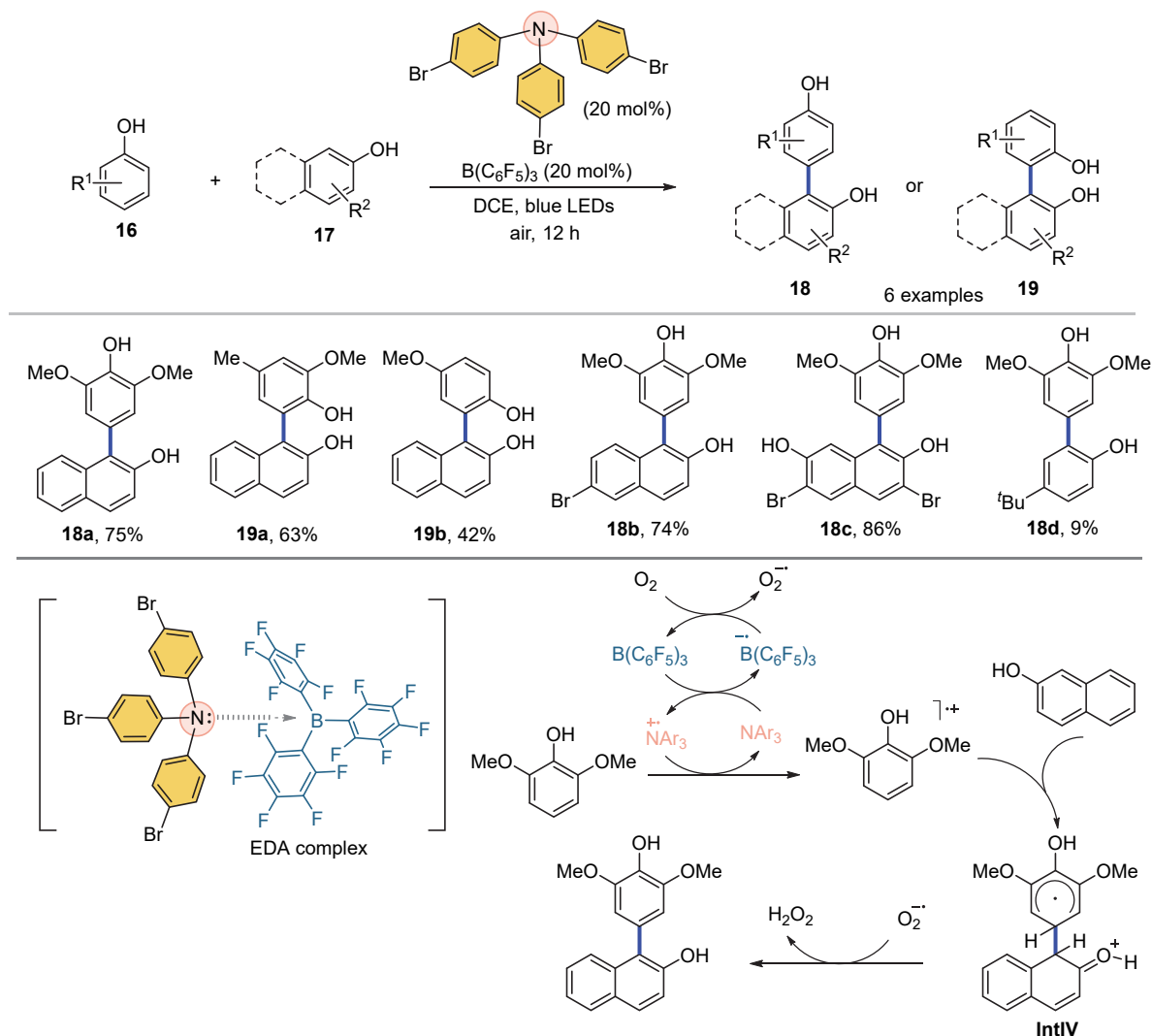
α -(多氟烷基磺酰基)丙基苯酮形成 EDA 络合物, 在蓝光照射下发生单电子转移产生三芳胺自由基正离子和多氟烷基自由基阴离子, 后者进一步分解为稳定的芳基酮、 SO_2 分子以及多氟烷基自由基。随后, 多氟烷基自由基与芳烃底物发生 Minisci 型加成反应, 生成的芳基自由基中间体被三芳胺自由基正离子氧化, 得到目标产物并再生三芳胺催化剂。

2023 年, Takemoto 课题组^[36]报道了催化量三芳胺与三(五氟苯基)硼 $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ 形成的电子给体-受体(EDA)复合物可以催化苯酚的脱氢交叉偶联反应(Scheme 5)。作者发现以 20 mol% 三(4-甲氧基苯)胺(TBPA)/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 为催化剂, 空气氛围下蓝光照射反应 12 h, 可以中等到较好收率得到苯酚与萘酚的氧化偶联产物 **18** 或 **19** (Scheme 5)。作者通过紫外-可见光谱实验验证了 EDA 复合物的形成, 以三(4-溴苯基)六氟锑酸铵作为等物质的量氧化剂进行对比实验时, 也可以 50% 产率得到目标

产物, 验证了三芳胺自由基正离子在反应中的关键作用。根据上述结果, 作者推测 TBPA 与 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 形成的 EDA 复合物在蓝光下被激发, 生成高活性的三芳胺自由基阳离子 $(\text{TBPA}^{\bullet+})$ 和 $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^{\bullet-}$ 自由基阴离子。 $\text{TBPA}^{\bullet+}$ 可将富电子苯酚氧化为芳基阳离子并再生 TBPA, 而 $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^{\bullet-}$ 在氧气作用下生成 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 。生成的苯酚自由基阳离子与 2-萘酚偶联生成中间体 **IntIV**, 该中间体最后被超氧阴离子($\text{O}_2^{\bullet-}$)氧化得到所需的交叉偶联产物 **18**。

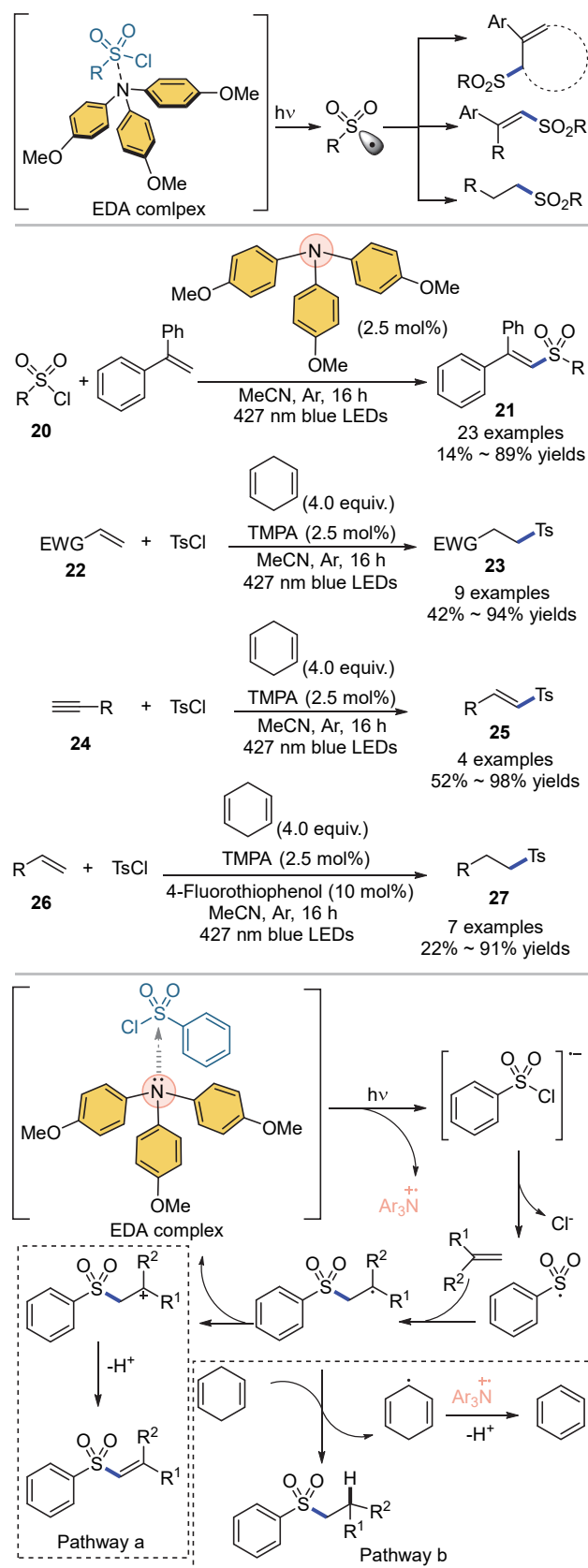
2 三芳胺催化的烯烃官能团化反应

烯烃的官能团化反应是近年来有机化学领域的一个研究前沿, 其中过渡金属催化目前仍占据主流。2024 年, 李朝军课题组^[37]报道了三(4-甲氧基苯基)胺(TMPA)与廉价易得的磺酰氯形成 EDA 复合物, 实现了可见光条件下三芳胺催化的烯烃磺酰化反应(Scheme 6)。通过



图式 5 三芳胺催化苯酚氧化交叉偶联反应

Scheme 5 Triarylamine-catalyzed dehydrogenative cross-coupling of phenols

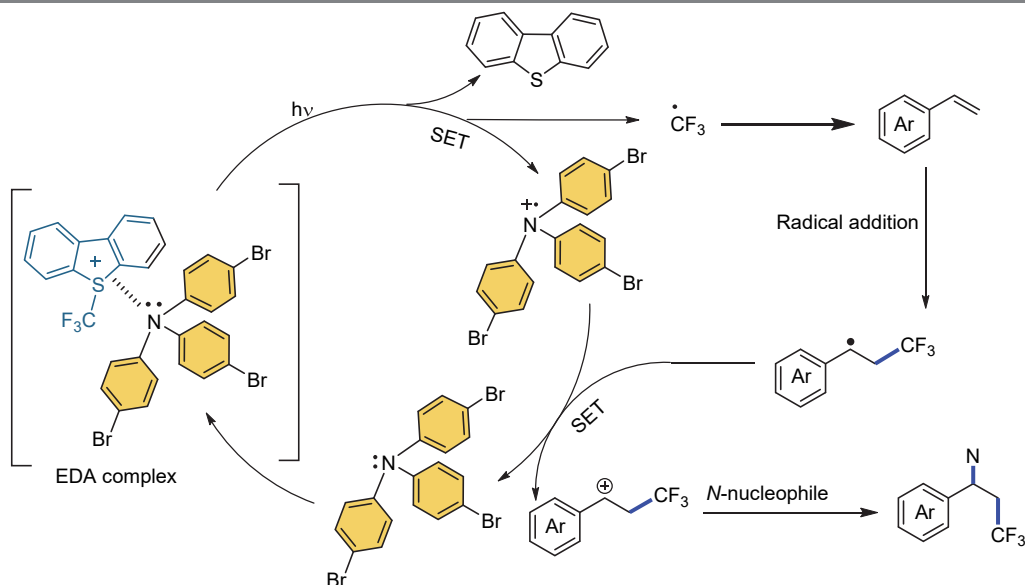
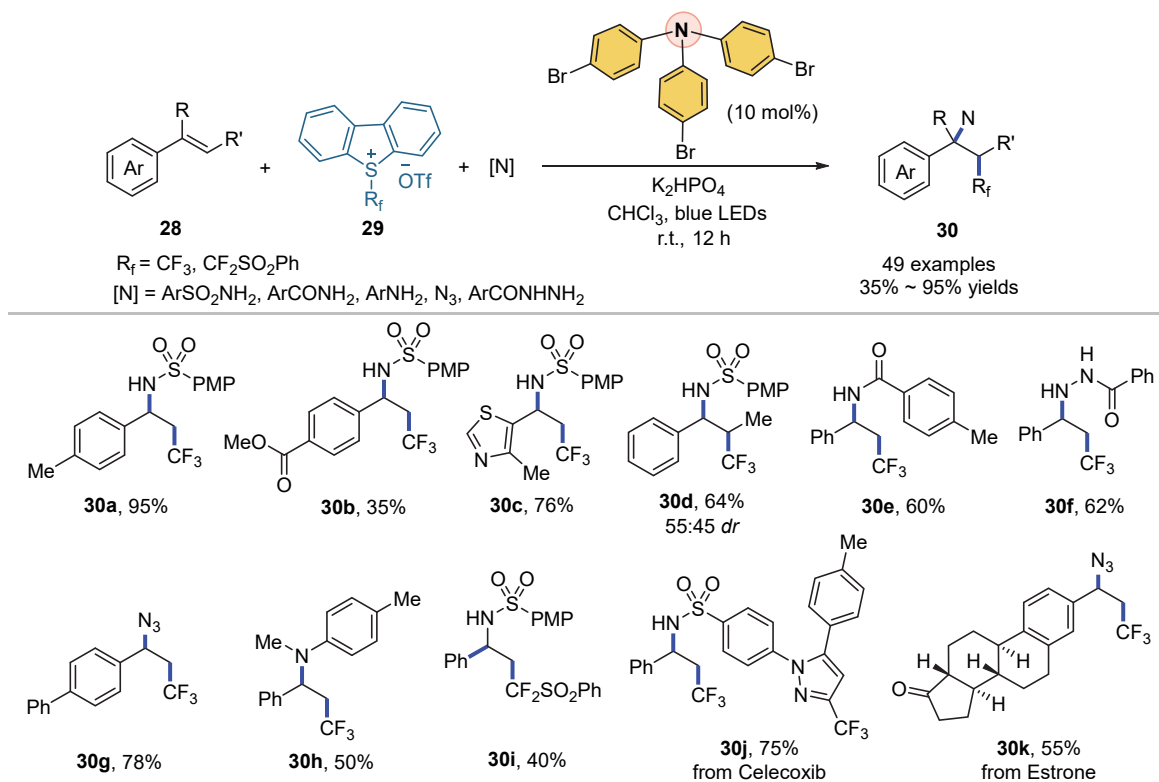


图式 6 三芳胺催化的烯烃磺酰化反应

Scheme 6 Triarylamine-catalyzed sulfonation reactions of alkenes under visible light

该操作简单、可见光介导的反应方法，合成了 60 多个烯烃的磺酰化产物，包括烯基磺酰化产物、烯丙基磺酰化产物、烯炔氢磺酰化产物等。以三(4-甲氧基苯基)胺(TMPA)为催化剂，不同电性的(杂)芳基磺酰氯以中等至良好收率得到烯基磺酰化产物，该策略也可以容忍部分脂肪族的磺酰氯底物，不同种类的苯基环外烯烃和环内烯烃也可以得到相应的目标产物(产物 **21**)。在研究烯烃和炔烃的氢磺酰化反应时，引入 1,4-环己二烯作为无痕的还原剂提供氢源，可以实现活化烯烃和炔烃的氢磺酰化反应(产物 **23** 与 **25**)。额外引入催化量的硫酚类也可以实现未活化烯烃的氢磺酰化反应(产物 **27**)，并应用于丙磺舒和异氧西平等药物衍生物的后官能化修饰。作者通过紫外-可见光谱分析、荧光淬灭实验等方法对该反应的机理进行了探究，推测机理为磺酰氯与三芳胺形成 EDA 复合物，在光照下发生单电子转移生成磺酰氯自由基阴离子和三芳胺自由基阳离子。前者进而脱去氯离子生成磺酰基自由基，后续被烯烃类捕获，进一步被三芳胺自由基正离子氧化成碳正离子中间体，发生去质子化得到产物(途径 a)；另一方面，在外加氢供体下(如 1,4-环己二烯)发生氢原子攫取，得到氢磺酰化产物，同时 1,4-环己二烯自由基被三芳胺自由基正离子氧化，生成副产物苯，并再生催化剂三芳胺(途径 b)。

烯烃的氟烷基化双官能团化反应是制备含氟化合物的有效策略^[38]，目前通过 EDA 复合物策略实现烯烃氟烷基化双官能团化的反应仍比较有限。近期，张发光和马军安课题组^[39]利用催化量三(4-溴苯基)胺(TBPA)为电子供体，Umemoto 试剂作为三氟甲基化试剂与电子受体，两者形成的 EDA 复合物在光照下产生三氟甲基自由基，以自由基-极性交叉偶联的方式与一系列含氮类的亲核试剂偶联得到烯烃的双官能团化产物 **30** (Scheme 7)。该反应具有温和的反应条件和广泛的底物范围，烯烃底物包括芳基乙烯、杂芳基乙烯、1,1-二取代苯乙烯、1,2-二取代苯乙烯、 α,β -不饱和酮和 α,β -不饱和酯等，氮类亲核试剂包括芳基磺酰胺、芳基酰胺、芳基酰肼、芳胺和叠氮，苯磺酰基二氟甲基硫酸盐，也可顺利参与反应，并可应用于西乐葆、雌酮等复杂分子的官能团化修饰(产物 **30j** 与 **30k**)。作者通过自由基钟实验、自由基捕获实验、紫外-可见光谱以及荧光淬灭实验等对反应机理进行了探究，推测缺电子的硫鎓盐和富电子的 TBPA 形成光活性 EDA 复合物。在光激发下，分子间发生单电子转移过程形成 TBPA 自由基阳离子(TBPA⁺)和硫鎓自由基阴离子。随后，硫鎓自由基阴离子发生 C-S 键的均裂，形成二苯并噻吩(DBT)和三氟甲基自由基。生成的三氟甲基自由基与苯乙烯发生加成反应形成苄基自由基中间体。苄基自由基可以被三芳胺自由基阳



图式 7 三芳胺催化的可见光烯炔双官能团化反应

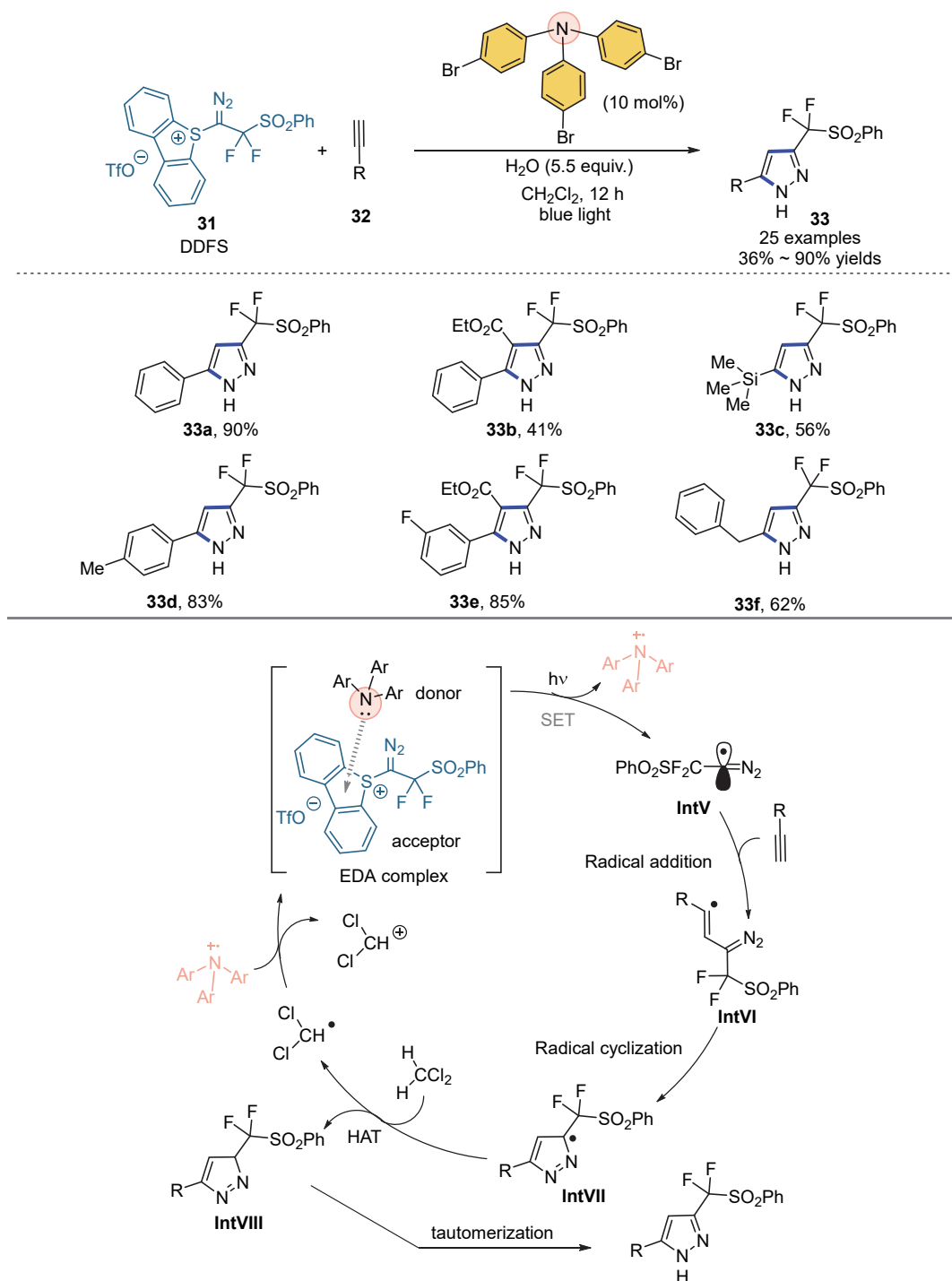
Scheme 7 Triarylamine-catalyzed alkene difunctionalization under visible light

离子 $\text{TBPA}^{+\bullet}$ 氧化, 生成苄基阳离子中间体, 并再生三芳胺参与下一个催化循环。最终, N -亲核试剂进攻苄基阳离子生成双官能化产物。

3 三芳胺催化的环加成反应

二氟甲基吡唑骨架在农药分子中广泛存在^[40], 其中重氮化合物与烯炔/炔炔的偶极环加成反应成为近年来构建二氟甲基吡唑的有效策略^[41-44]。2018 年, 张发光和马军安课题组^[45]设计发展了苯砒基二氟重氮乙烷试

剂, 并实现了其与缺电子炔炔的[3+2]环加成反应, 用于合成 3-二氟甲基吡唑, 但苯砒基二氟重氮乙烷与芳基炔炔的直接环加成反应未取得成功。近期, 该课题组^[46]开发了一种 α -重氮二氟硫盐试剂(DDFS), 并采用三芳胺催化体系实现了其与未活化炔炔的[3+2]环加成反应 (Scheme 8)。在 450 nm (12 W) 蓝光照射条件下, 以三(4-溴苯基)胺为电子供体, α -重氮二氟硫盐试剂可与一系列芳基炔炔发生环加成反应, 得到 3-二氟甲基吡唑产物 **33**, 该方法有效解决了苯砒基二氟重氮乙烷的底物局限



图式 8 三芳胺催化的环加成反应
Scheme 8 Cycloaddition catalyzed by triarylamine

问题. 该反应具有良好的底物范围, 芳基炔烃、硅基炔烃、双取代炔酸酯、烷基炔烃等均可顺利参与反应. 根据控制实验与紫外-可见光谱等结果, 作者推测缺电子的重氮硫盐和富电子的三芳胺可以形成 EDA 络合物, 在光激发条件下发生单电子转移(SET)过程, 同时生成二氟重氮甲基自由基(IntV)和三芳胺自由基阳离子

子^[47-48]. 随后二氟重氮甲基自由基与炔烃加成, 历经分子内环化得到吡唑自由基中间体 IntVII. 二氯甲烷可与 IntVII 发生氢原子转移(HAT)生成 3H-吡唑 IntVIII, 最后通过互变异构化形成目标产物 3-二氟甲基-1H-吡唑 33. 与此同时, 三芳胺自由基阳离子可氧化二氯甲基自由基, 并再生三芳胺进入下一个催化循环(Scheme 8).

4 总结与展望

三芳胺具有合成方便、稳定性高、氧化还原能力可调、碱性较弱等特点, 将三芳胺的富电子性、自由基阳离子中间体的氧化还原能力与光照反应相结合, 可拓展三芳胺自由基阳离子参与的化学反应类型, 实现三芳胺的光催化反应新应用. 本文对近年来三芳胺在光催化中的反应研究进行了归纳总结, 活化模式主要为三芳胺作为电子供体形成光活性 EDA 复合物, 电子受体类型包括芳基硫鎓盐、氟烷基磺酰化合物、磺酰氯化物、氟烷基硫鎓盐、重氮硫鎓盐、三(五氟苯基)硼、苯并三氮唑等, 反应类型包括芳烃碳氢键官能团化反应、烯烃官能团化反应、环加成反应三类. 电子供体-受体复合物(EDA complex)活化模式具有无需额外光敏剂、转化率高、环境友好等优势, 三芳胺通过 EDA 活化模式已初步在光催化反应中得到应用, 但也面临诸多挑战. 一方面, EDA 活化模式下电子受体范围仍然比较有限, 在烷烃官能团化反应、不对称光催化反应中仍未实现突破. 另一方面, 通过对三芳胺分子结构的设计改进, 突破 EDA 的活化模式(如能量转移途径)^[49,50]将是三芳胺光催化反应研究的下一个重点.

三芳胺在光催化反应中的应用近年来已初见成效, 相信随着三芳胺分子设计改进、光催化反应体系优化拓展、复杂分子合成应用等方面的推进, 三芳胺光化学反应将会进一步丰富, 成为有机合成化学领域的实用工具.

References

- [1] Beeson, T. D.; Mastracchio, A.; Hong, J.-B.; Ashton, K.; MacMillan, D. W. C. *Science* **2007**, *316*, 582.
- [2] Narayanam, J. M. R.; Stephenson, C. R. J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 102.
- [3] Schultz, D. M.; Yoon, T. P. *Science* **2014**, *343*, 1239176.
- [4] Chen, Y.; Lu, L.-Q.; Yu, D.-G.; Zhu, C.-J.; Xiao, W.-J. *Sci. China, Chem.* **2019**, *62*, 24.
- [5] Yu, X.-Y.; Chen, J.-R.; Xiao, W.-J. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 506.
- [6] Xuan, J.; Xiao, W.-J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 6828.
- [7] Prier, C. K.; Rankic, D. A.; MacMillan, D. W. C. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322.
- [8] Romero, N. A.; Nicewicz, D. A. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10075.
- [9] Esposti, A. D.; Fattori, V.; Sabatini, C.; Casalbore-Micelia, G.; Marconia, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3738.
- [10] Shirota, Y.; Kageyama, H. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 953.
- [11] Cias, P.; Slugovc, C.; Gescheidt, G. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 14519.
- [12] Blanchard, P.; Malacrida, C.; Cabanetos, C.; Roncali, J.; Ludwigs, S. *Polym. Int.* **2019**, *68*, 589.
- [13] Wang, J.; Liu, K.; Ma, L.; Zhan, X. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 14675.
- [14] Ji, X. *Synthesis* **2016**, *48*, 18.
- [15] Hu, J.; Wang, J.; Nguyen, T. H.; Zheng, N. *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 1977.
- [16] Marquez, C. A.; Wang, H.; Fabbretti, F.; Metzger, J. O. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17208.
- [17] Liu, J.; Liu, F.; Zhu, Y.; Ma, X.; Jia, X. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1409.
- [18] Barham, J. P.; John, M. P.; Murphy, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15482.
- [19] Zhang, J.; Paladugu, S. R.; Gillard, R. M.; Sarkar, A.; Boger, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 495.
- [20] Yuan, Y.; Zhang, S.; Sun, Z.; Su, Y.; Ma, Q.; Yuan, Y.; Jia, X. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 6294.
- [21] Liu, S.; Klusmann, M. *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 2932.
- [22] Lima, C. G. S.; Lima, T. de M.; Duarte, M.; Jurberg, I. D.; Paixão, M. W. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1389.
- [23] Crisenza, G. E.; Crisenza, M.; Mazzarella, D.; Melchiorre, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5461.
- [24] Sumida, Y.; Ohmiya, H. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 6320.
- [25] Yang, Z.; Liu, Y.; Cao, K.; Zhang, X.; Jiang, H.; Li, J. *Beilstein J. Org. Chem.* **2021**, *17*, 771.
- [26] Wortman, A. K.; Stephenson, C. R. J. *Chem* **2023**, *9*, 2390.
- [27] Guo, G.; Li, X.; Ma, J.; Shi, Y.; Lv, J.; Yang, D. *Chin. Chem. Lett.* **2024**, *35*, 110024.
- [28] Sun, K.; Shi, A.; Liu, Y.; Chen, X.; Xiang, P.; Wang, X.; Qu, L.; Yu, B. *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 5659.
- [29] Wu, J.; Grant, P. S.; Li, X.; Noble, A.; Aggarwal, V. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 5697.
- [30] Fu, M.-C.; Shang, R.; Zhao, B.; Wang, B.; Fu, Y. *Science* **2019**, *363*, 1429.
- [31] de Pedro Beato, E.; Spinnato, D.; Zhou, W.; Melchiorre, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 12304.
- [32] Wang, L.; Byun, J.; Li, R.; Huang, W.; Zhang, K. A. I. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 4312.
- [33] Tasnim, T.; Ayodele, M. J.; Pitre, S. P. *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 10555.
- [34] Dewanji, A.; van Dalsen, L.; Rossi-Ashton, J. A.; Gasson, E.; Crisenza, G. E. M.; Procter, D. J. *Nat. Chem.* **2023**, *15*, 43.
- [35] Castillo-Pazos, D. J.; Lasso, J. D.; Hamzehpoor, E.; Ramos-Sánchez, J.; Salgado, J. M.; Cosa, G.; Perepichka, D. F.; Li, C.-J. *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 3470.
- [36] Kato, N.; Nanjo, T.; Takemoto, Y. *Chem. Pharm. Bull.* **2023**, *71*, 747.
- [37] Lasso, J. D.; Castillo-Pazos, D. J.; Salgado, J. M.; Ruchlin, C.; Lefebvre, L.; Farajat, D.; Perepichka, D. F.; Li, C.-J. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 2583.
- [38] Koike, T.; Akita, M. *Chem* **2018**, *4*, 409.
- [39] Wu, H.-Y.; Tang, X.; Guo, R.; Ang, H. T.; Nie, J.; Wu, J.; Ma, J.-A.; Zhang F.-G. *Cell Rep. Phys. Sci.* **2024**, *5*, 102135.
- [40] Zeng, J.; Xu, Z.; Ma, J.-A. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 1105 (in Chinese).
(曾俊良, 许志红, 马军安, 有机化学, **2020**, *40*, 1105.)
- [41] Mykhailiuk, P. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 6558.
- [42] Zhai, S.-J.; Cahard, D.; Zhang, F.-G.; Ma, J.-A. *Chin. Chem. Lett.* **2022**, *33*, 863.
- [43] Gao, C.-F.; Zhou, Y.; Ma, H.; Zhang, Y.; Nie, J.; Zhang, F.-G.; Ma, J.-A. *CCS Chem.* **2022**, *4*, 3693.
- [44] Tang, X.; He, M.-Y.; Guo, R.; Liu, H.-N.; Nie, J.; Marek, I.; Ma, J.-A.; Zhang, F.-G. *CCS Chem.* **2024**, *6*, 2825.
- [45] Zeng, J.-L.; Chen, Z.; Zhang, F.-G.; Ma, J.-A. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 4562.
- [46] He, M.-Y.; Tang, X.; Wu, H.-Y.; Nie, J.; Ma, J.-A.; Zhang, F.-G. *Org. Lett.* **2023**, *25*, 9041.
- [47] Xie, Y.; Xuan, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, *42*, 4247 (in Chinese).
(谢阳, 宣俊, 有机化学, **2022**, *42*, 4247.)
- [48] Li, S.; Zhou, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, *42*, 3944 (in Chinese).
(李森, 周磊, 有机化学, **2022**, *42*, 3944.)
- [49] Discekici, E. H.; Treat, N. J.; Poelma, S. O.; Mattson, K. M.; Hudson, Z. M.; Luo, Y.; Hawker, C. J.; Read de Alaniz, J. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11705.
- [50] Speck, F.; Rombach, D.; Wagenknecht, H.-A. *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, *15*, 52.

(Lu, Y.)