

可见光-有机小分子协同催化的不对称自由基反应研究进展

刘丹*

内蒙古师范大学化学与环境科学学院, 呼和浩特 010000

摘要: 近年来, 有机小分子催化的不对称自由基反应在有机合成领域受到了广泛关注, 该策略反应条件温和, 并表现出优异的区域选择性和立体选择性。尤其是可见光催化快速发展, 为该领域提供了新生机。本文介绍了基于可见光与有机小分子催化策略结合的不对称自由基反应研究进展, 主要内容包括: 可见光-手性胺协同催化, 可见光-卡宾协同催化, 以及可见光-氢键催化剂协同催化的不对称自由基反应。

关键词: 有机小分子催化; 可见光催化; 自由基反应; 不对称催化

中图分类号: G64; O6

Recent Advances in Asymmetric Free Radical Reactions via Visible Light-Organocatalytic Synergy

Dan Liu *

College of Chemistry and Environmental Sciences, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010000, China.

Abstract: In recent years, asymmetric free radical reactions catalyzed by organocatalysts have garnered significant attention in the field of organic synthesis. This strategy exhibits mild reaction conditions, and demonstrates excellent regioselectivity and stereoselectivity. Notably, the rapid development of visible light catalysis has provided a new avenue for enhancing these reactions. This review highlights recent progress in asymmetric free radical reactions that combine photocatalysis with organocatalysis: (1) visible light-chiral amine cooperative catalysis, (2) visible light-carbene cooperative catalysis, and (3) visible light-hydrogen bonding catalysis.

Key Words: Organic small molecule catalysis; Photocatalysis; Free radical reaction; Asymmetric catalysis

自由基是具有不成对电子的开壳层原子、基团或分子。自由基中间体反应活性高, 反应能垒低, 反应速率快, 背景反应较强、副反应较多, 因此自由基被认为难以控制, 其重要性被置于离子化学之下^[1,2]。近几十年, 自由基反应在医药、材料以及天然产物全合成方面的应用, 使其成为高效构筑C-C键以及C-杂原子键的方法之一, 尤其近些年蓬勃发展的可见光催化为自由基反应开辟了新篇章^[3]。然而由于自由基反应活性高、与手性催化体系兼容性较差等特点, 使得不对称催化的自由基反应极具挑战性^[2]。

2000年, David W. C. MacMillan课题组和Benjamin List课题组首次提出有机催化的概念, 该领域取得了显著进展^[4]。鉴于他们在不对称有机催化领域的巨大贡献, 2021年, David W. C. MacMillan和Benjamin List获得了诺贝尔化学奖。随着绿色化学理念的不断深入人心, 廉价易得、易于制备且无毒环保有机小分子催化和绿色安全、洁净环保、可再生的可见光催化相结合的催化策略受到了广泛关注。本文将介绍基于可见光-有机小分子协同催化策略的不对称自由基反应。

收稿: 2024-08-24; 录用: 2024-10-23; 网络发表: 2025-01-15

*通讯作者, Email: liudan@imnu.edu.cn

基金资助: 内蒙古自治区高校创新研究团队计划(NMGIRT2302); 内蒙古师范大学基本科研业务费(2022JBQN087)

1 可见光/手性胺协同催化的不对称自由基反应

手性胺催化主要用于羰基化合物(醛以及酮)的选择性官能团化。在传统的双电子反应中,当以手性仲胺作为催化剂时,仲胺与羰基化合物A可逆形成亚胺正离子中间体B,其 α -位质子酸性增强,通过去质子化过程得到烯胺中间体C。相比于羰基化合物,烯胺中间体HOMO轨道能量较高,具有更强的亲核性,使其更加容易与亲电试剂反应^[5],因此烯胺活化需要使用亲电试剂作为反应底物。2007年,MacMillan课题组首次提出了SOMO活化(Singly Occupied Molecular Orbital activation)的概念,将手性胺催化策略应用于自由基反应中^[6]。与底物羰基化合物A相比,烯胺中间体C具有更低的电离电势,容易被氧化,因此向反应体系加入当量的氧化剂,富电子烯胺通过单电子转移过程(SET)过程得到亲电的亚胺阳离子自由基中间体D,该中间体反应活性较高,容易与亲核性自由偶联(图1 途径a)^[7];或者亚胺阳离子自由基中间体D也可与烯炔通过自由基加成反应得到手性产物(图1 途径b),该催化模式解决了传统双电子烯胺催化中的底物限制问题。另一方面,烯胺中间体也可以作为自由基受体,通过自由基加成反应得到产物(图1 途径c)。鉴于可见光催化独特的单电子转移机理,可见光催化剂可以作为SOMO活化中的氧化剂,形成高活性的自由基以及自由基离子中间体,为SOMO活化提供了新思路^[3]。

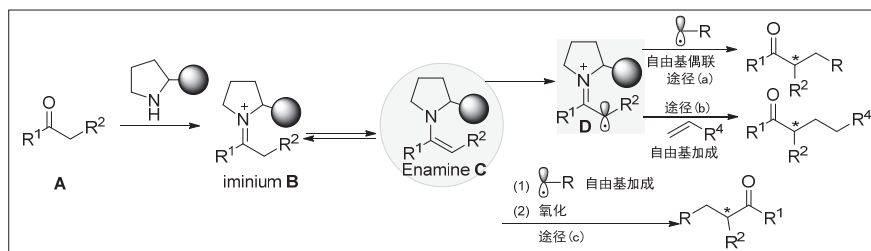


图1 二级胺催化的不对称自由基反应

2008年,MacMillan课题组将SOMO活化模式与可见光催化相结合,实现了醛对映选择性分子间 α -烷基化反应(图2)^[8]。与之前报道的SOMO活化相比,该反应无需额外加入氧化剂。机理研究表明,激发态光催化剂与富电子烯胺通过SET过程得到Ru(I)催化剂,启动光催化循环;Ru(I)催化剂通过SET过程形成烷基自由基2•,该自由基与烯胺C=C双键加成得到氮 α -位自由基4•,该自由基被激发态光催化剂氧化然后水解得到不对称产物3。随后,该催化模式被应用于醛对映选择性 α -三氟甲基化^[9]以及 α -苄基化^[10]反应。薛小松课题组对该工作的理论研究表明:(*E*)-*cis*-烯胺对反应立体选择性控制至关重要^[11]。随后,其他课题组以有机染料Eosin Y作为光催化剂,以类似的策略,实现了该反应^[12]。

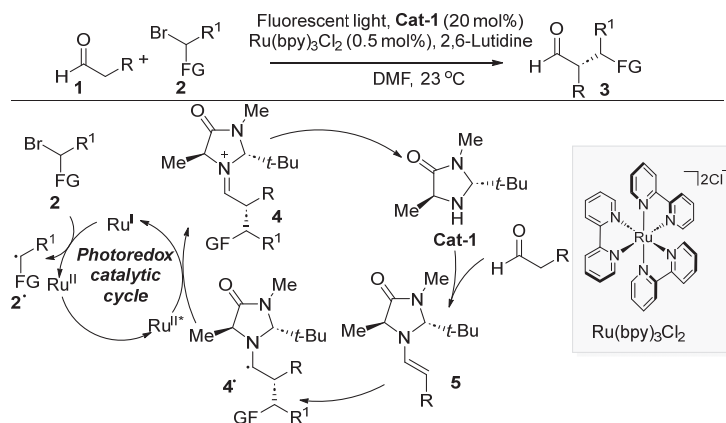


图2 可见光-咪唑啉酮协同催化醛对映选择性分子间 α -烷基化反应

可见光-胺协同催化的不对称自由基反应往往需要额外加入可见光催化剂，部分催化剂价格高昂、需要额外的制备过程或者容易污染产物。2018年，Alemán课题组首次将硫杂蒽酮骨架与咪唑啉酮催化剂相连得到双功能催化剂**Cat-2** (图3) [13]。研究表明，**Cat-2**既保留了硫杂蒽酮光氧化还原性质，同时也具有二级胺催化剂的特征。该催化剂为新型不对称光催化剂的设计提供了参考。作者将该催化剂应用于一系列烷基溴与醛不对称 α -烷基化反应中，以中等到良好的产率以及优异的ee值得到产物。

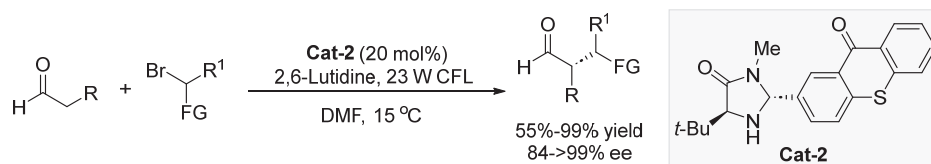


图3 新型双功能催化剂催化的醛不对称 α -烷基化反应

电子给体-受体复合物(EDA)是由富电子化合物与缺电子化合物缔合形成的吸收可见光的络合物。这类络合物吸收可见光之后，在无需光催化剂条件下，引发电子或能量转移，产生高活性自由基中间体。2013年，Melchiorre课题组创新性地利用EDA催化模式，在无外加光催化剂条件下，完成了醛 α -位不对称苯基化反应(图4) [14]。该反应中，醛与二级胺催化剂**Cat-3**形成富电子烯胺，烯胺与缺电子芳环形成EDA络合物**7**，该络合物吸收光并通过快速的SET过程，形成苯基自由基以及 α -亚胺离子自由基。两个自由基距离较近，通过快速的自由基偶联反应得到醛 α -位不对称苯基化产物。该策略的成功实施，为不对称光催化领域快速发展开辟了新途径。

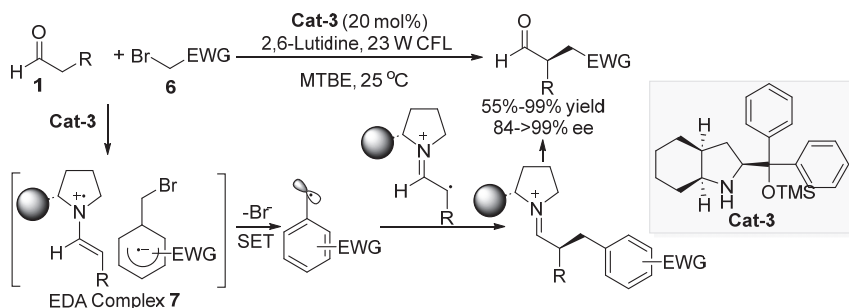
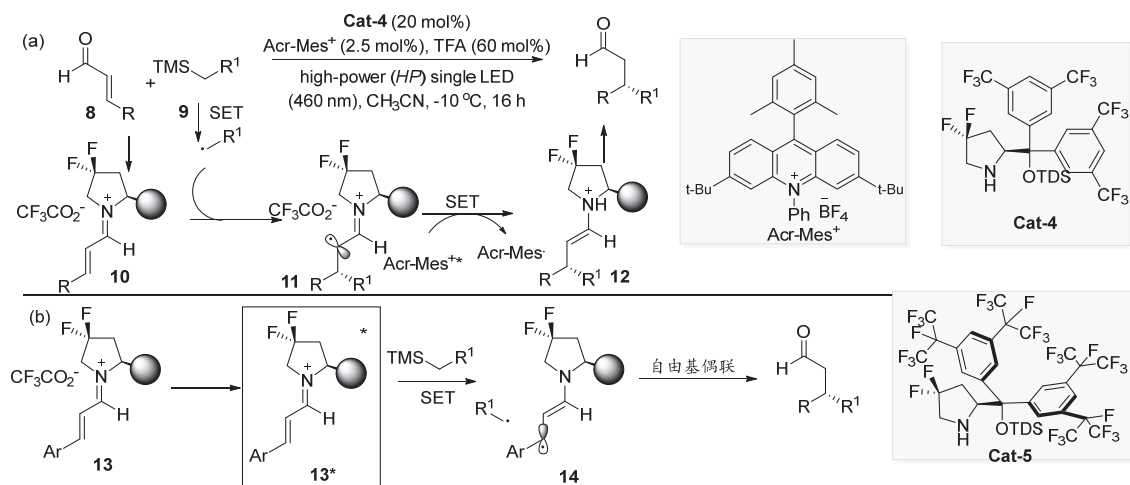


图4 EDA催化的醛 α -位不对称苯基化反应

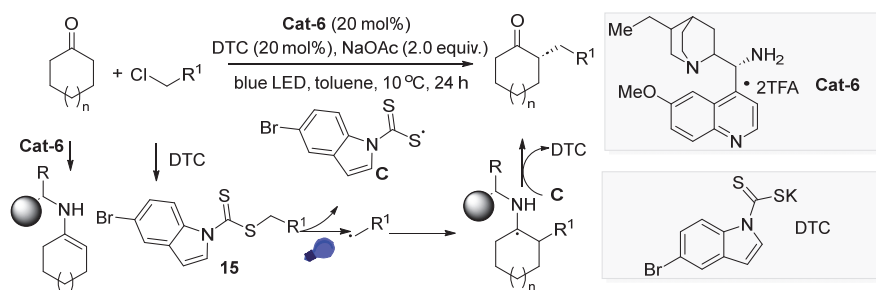
亚胺离子催化是活化 α,β -不饱和醛酮常用的催化模式，与烯胺活化不同的是亚胺离子LUMO轨道能量比原料醛酮更低，使其具有更强的亲电性，容易与亲核试剂反应。2021年，Melchiorre课题组通过可见光-手性胺协同催化实现了 α,β -不饱和醛与碳自由基的共轭加成反应(图5) [15]。

作者提出了可能的反应机理(图5a): α,β -不饱和醛与手性胺催化剂形成亲电亚胺正离子**10**；该离子与光催化循环产生的亲核烷基自由基**9**通过自由基加成反应得到 α -亚胺正离子自由基**11**，该自由基从光催化剂得到一个电子并水解得到产物。该策略展示出优异的底物适用性，成功应用于一系列脂肪族 α,β -不饱和醛与烷基自由基前体的共轭加成反应中。

值得一提的是，在Melchiorre课题组其他工作中，芳香族 α,β -不饱和醛与**Cat-5**反应形成了可以吸收可见光的亚胺正离子**13**，处于激发态的亚胺正离子**13***具有较高的反应活性和强氧化性，与烷基硅烷通过SET过程形成烷基自由基**9**以及 $5\pi e^-$ 的 β -烯胺自由基**14**，通过自由基偶联反应，高选择性合成目标产物。该反应成功的关键在于二级胺催化剂的选择(图5b) [16]。

图5 α,β -不饱和醛与碳自由基的共轭加成反应

与醛相比，酮类化合物空间位阻较大，往往需要用手性伯胺作为催化剂，伯胺与酮可逆缩合形成富电子烯胺，并通过自由基加成反应或者被光催化剂氧化形成 α -亚胺自由基参与反应。2020年，Spinnato等人采用金鸡纳碱**Cat-6**作为手性伯胺催化剂，实现酮 α -烷基化反应(图6)^[17]。二硫羰基阴离子(DTC)作为亲核试剂与卤代烃通过 S_N2 反应形成可以吸收光的化合物**15**，该化合物在可见光照射下，通过C-S键均裂形成烷基自由基，该自由基与烯胺通过自由基加成并被氧化水解得到手性产物。该反应不受底物氧化还原电位限制，以商业可得的自由基前体和催化剂，以高达95%的ee值得到酮 α -烷基化产物。

图6 基于 S_N2 反应的酮 α -烷基化反应

2024年，杨泽鹏课题组报道了光氧化还原/铁/手性伯胺协同催化下，以廉价易得的1,3-二羰基化合物和非活化的一级烷基NHP (*N*-hydroxyphthalimide)酯作为底物，以优异的立体选择性和官能团兼容性构筑含有季碳手性中心化合物**18** (图7)^[18]。机理研究表明，该反应通过外球机理实现了非活化烷基自由基与叔碳自由基偶联。可见光氧化还原循环产生了一级烷基自由基**17**·，同时将富电子烯胺**19**氧化形成 α -亚胺自由基**20**。烷基自由基**17**·被Fe(OEP)(II)捕获，然后通过自由基重组得到含有手性季碳中心化合物。该过程反应条件温和、无需碱且对官能团具有良好的耐受性，提供了一种绿色模块化构建季碳手性中心的通用策略。

2 氮杂环卡宾催化的不对称自由基反应

氮杂环卡宾(NHC)是一类具有六个价电子且不带电荷的二价碳原子含氮杂环化合物，被广泛应用于不对称有机合成。在传统双电子催化模式中，NHC与醛相互作用形成富电子的Breslow中间体、

烯醇式或高烯醇式(图8a)。或者羰基化合物与NHC形成缺电子的酰基唑离子(图8b)。

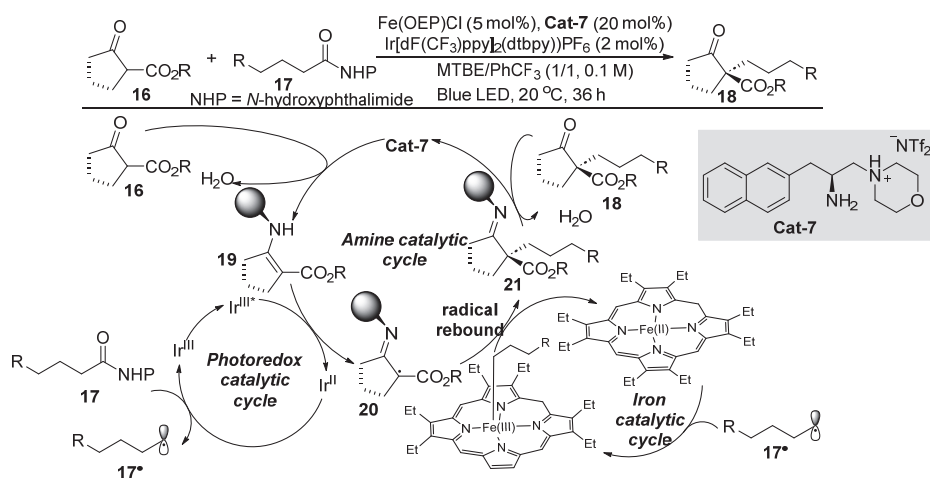


图7 光氧化还原/铁/手性伯胺协同催化构筑含有季碳手性中心化合物

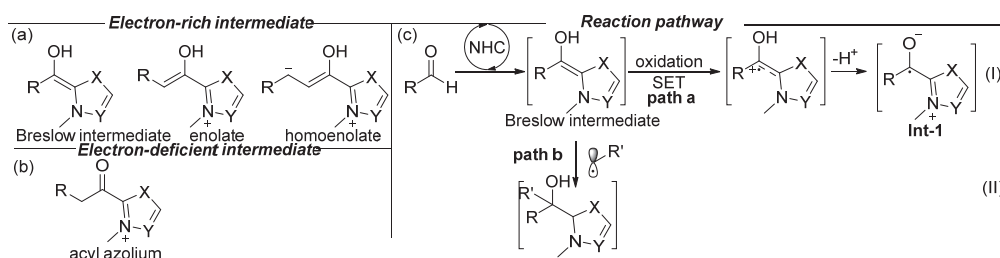


图8 氮杂环卡宾(NHC)催化模式

2008年, Studer课题组开创性地将Breslow中间体的SET过程应用于一系列化学转化中^[19]。可见光催化独特的SET反应过程促进了卡宾催化自由基反应的发展, 与烯胺催化类似, 富电子Breslow中间体通过SET过程形成中间体Int-1(图8c, path a)^[20], 然后Int-1进一步参与自由基反应; 另一方面, 自由基加成到Breslow中间体的富电子 π 键上(图8c, path b), 得到手性产物。

2012年, Rovis课题组创新性地将可见光催化与氮杂环卡宾催化相结合, 实现了四氢异喹啉的不对称 α -酰基化反应(图9)^[21]。该反应中, 可见光催化循环产生亚胺离子中间体 23^+ , 而醛与NHC相互作用得到亲核性的Breslow中间体 25 , 中间体 25 与 23^+ 相互偶联得到中间体 26 , 中间体 26 释放NHC得到目标产物。该反应中, 选择兼容的可见光催化剂和NHC催化剂是确保反应成功的关键, 控制实验表明间二硝基苯(*m*-DNB)作为氧化剂可以有效提高反应效率。

2022年, Hong课题组在可见光照射下, 通过卡宾催化实现了烯醛的不对称 β -芳基化反应(图10)^[22]。该反应无需外加光催化剂的条件下, 吡啶盐和三甲基新戊酸钠($\text{NaOPiv}\cdot\text{H}_2\text{O}$)形成吸收可见光EDA络合物 31 , 同时NHC活化烯醛形成高烯醇中间体 30 , 该中间体与EDA络合物 31 通过SET过程得到自由基负离子 32 , 并于吡啶盐加成得到手性产物。

3 手性氢键催化的不对称自由基反应

3.1 手性磷酸催化的不对称自由基反应

手性磷酸(CPA)是一类含有轴手性或螺旋手性元素的Brønsted酸(图11a)。CPA作为有机催化剂, 酸性较强, 通过较强的氢键作用有效地降低亲电试剂的LUMO轨道能量, 同时, 磷酸基也可以作为

碱活化亲核试剂(图11b) [23]。在可见光催化中, CPA通过协同的非共价相互作用活化底物或自由基, 进而实现反应的立体选择性控制。

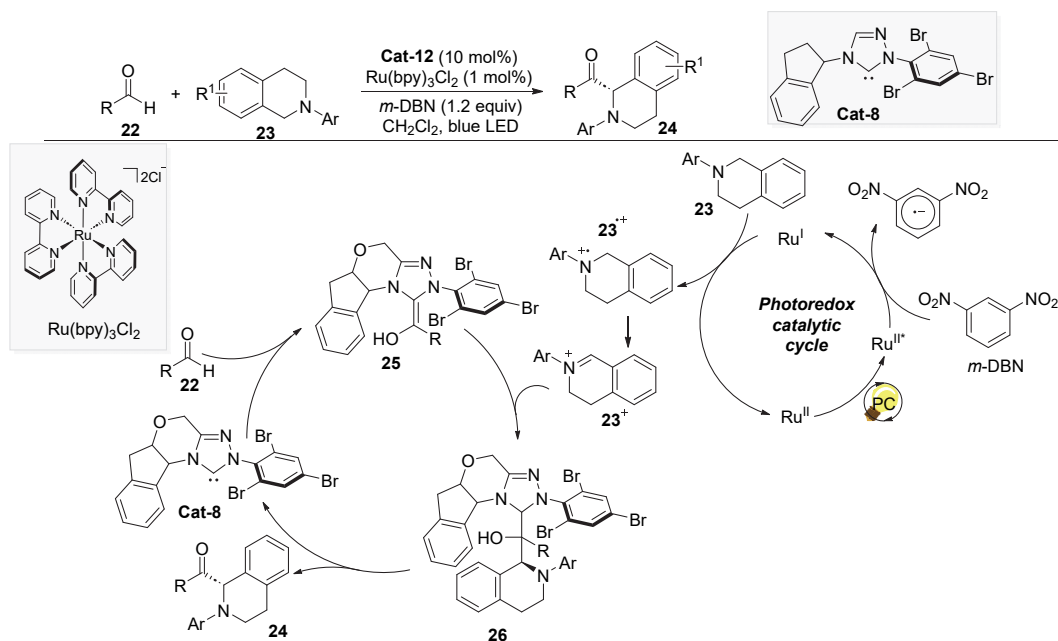


图9 可见光与氮杂环卡宾协同催化的四氢异喹啉不对称 α -酰基化反应

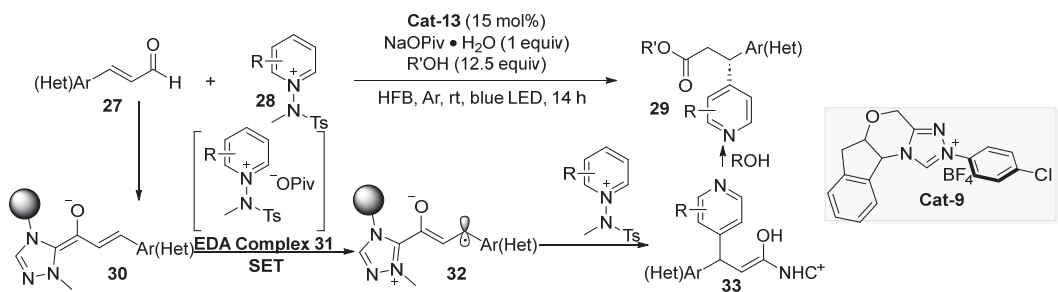


图10 无催化剂的卡宾催化烯醛的不对称 β -芳基化反应

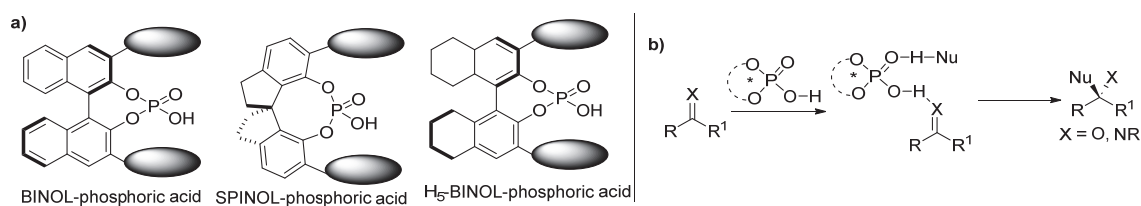


图11 手性磷酸结构及催化模式

自由基加成反应是发展较早、应用较为广泛的构建C—C键的方法之一。2013年, Knowles课题组首次通过手性磷酸与可见光协同催化实现了高对映选择性酮和胺的分子内还原偶联反应(图12) [24]。该反应中, **Cat-10**通过氢键与羰基结合, 利用质子耦合电子转移策略(PCET)与光催化剂通过SET过程还原酮羰基得到ketyl自由基, 该自由基碱性较强, 与磷酸通过氢键紧密结合, 形成较为稳定的中间体**34**, 进而控制反应的对映选择性。机理研究表明, C—C键的形成是该反应的决速步以及对映选

择性关键步骤。

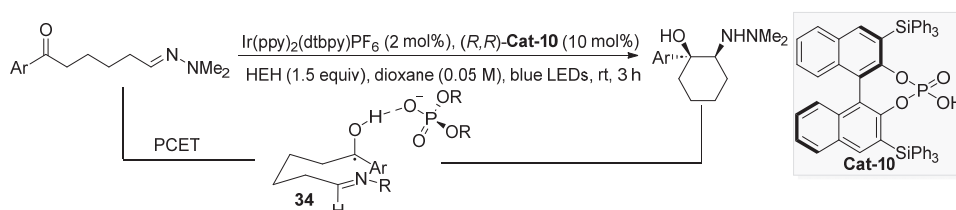


图12 CPA与可见光协同催化的酮和腙的分子内还原偶联反应

2018年,江智勇课题组报道了在可见光与CPA协同催化下,氨基酸与 α -支链2-乙烯基吡啶和2-乙烯基喹啉的对映选择性自由基加成反应(图13)^[25]。该反应的手性控制步骤为**36**的质子化的过程。该策略通过两步反应以76%的产率91%的ee值合成手性的抗组胺类药物非尼拉敏(Avil)。

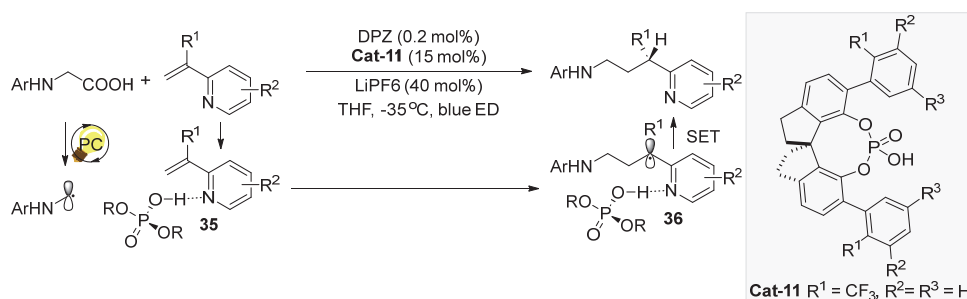


图13 可见光-CPA协同催化的自由基加成反应

2022年, Phipps课题组以 N -杂环芳烃取代的三级胺作为自由基前体,并采用仲酰胺衍生物作为自由基受体,实现了不对称的Giese加成反应(图14)^[26]。CPA通过对质子化杂芳环的静电相互作用以及自由基受体的氢键作用实现了不对称的加成反应,该反应可以高效合成不对称的 γ -氨基丁酸。

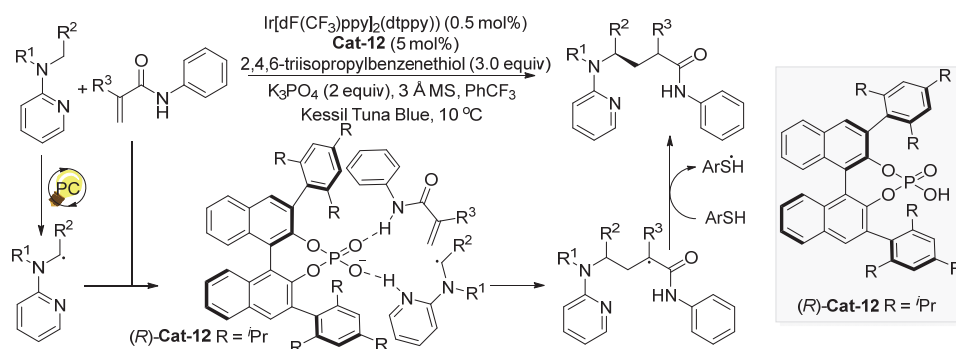


图14 可见光-CPA协同催化的Giese加成反应

自由基偶联反应可以高效构筑C—C键,然而自由基反应活性较高、难以控制导致该类反应立体控制存在巨大挑战。2018年,江智勇课题组以氨基酸和二级卤代烃作为底物,通过不对称光氧化还原自由基偶联反应,实现了烷基卤化物的对映体汇聚(enantioconvergent)取代反应(图15)^[27]。该反应中, Cat-13作为双功能催化剂,既可以稳定亲电的烷基自由基,同时活化亲核 α -胺基自由基,形成过渡态**37**,实现不对称的自由基偶联反应。

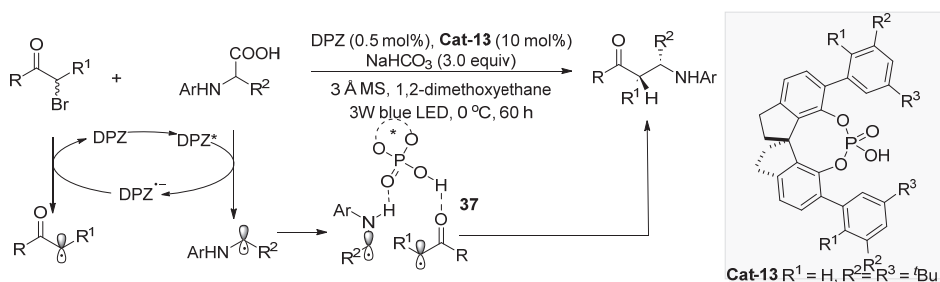


图15 氨基酸以及二级卤代烃的偶联反应

Minisci反应是亲核碳自由基与质子化的缺电子杂环发生的自由基取代反应，是高效构筑取代芳杂环的方法之一。可见光-CPA协同催化策略为手性芳杂环化合物的合成提供了有效途径。2018年，Phipps课题组发展了可见光与CPA协同催化的碱性杂芳环2-位的烃基化反应(图16)^[28]。该反应无需芳杂环的预官能团化，以优异的对映选择性以及区域选择性得到了手性产物。该反应中，手性磷酸通过质子化杂环，降低杂环的最低未占据分子轨道(LUMO)，从而活化芳杂环底物；同时通过氢键相互作用与亲核自由基结合形成过渡态38；自由基加成得到中间体39，39去质子化得到手性产物。机理研究表明，虽然38中亲核自由基与质子化杂芳烃的加成在手性环境中发生，但是该过程是可逆的，因此中间体39的去质子化过程控制反应的对映选择性。

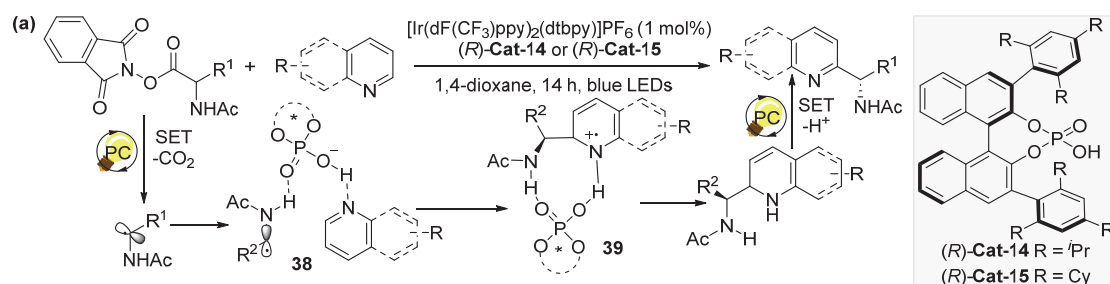


图16 Phipps课题组报道的可见光-CPA协同催化

2022年，肖文精课题组利用5-芳基嘧啶和 α -氨基酸衍生的还原性酯作为底物，通过可见光-CPA协同催化的Minisci反应，以优异的区域选择性、非对映选择性和立体选择性构建了兼具轴手性和中心手性的杂环联芳烃类化合物(图17)^[29]。该反应中利用光催化循环控制烷基自由基的产生；另一方面，CPA通过氢键活化嘧啶以及 α -胺基自由基形成过渡态40，自由基加成形成过渡态41，42去质子化过程控制反应立体选择性。该策略首次实现了轴手性和中心手性的同时构筑。

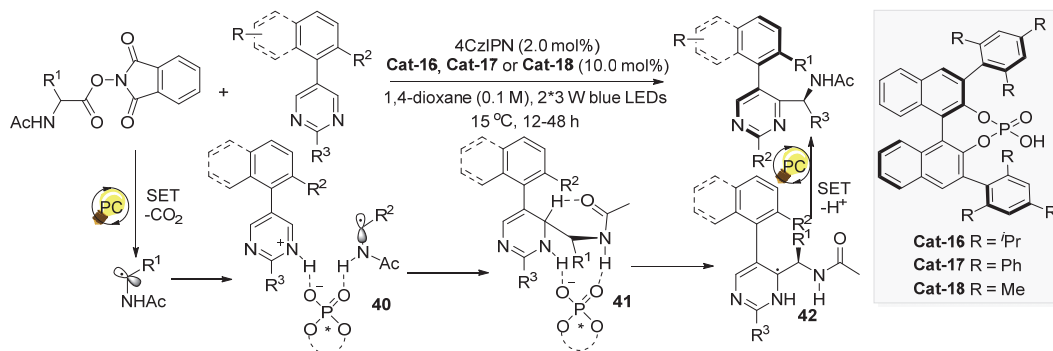


图17 可见光-CPA协同催化的Minisci反应

2023年, 王春江课题组发展了可见光和CPA协同催化的自由基加成/环化串联反应, 以优异的对映选择性和非对映选择性合成了3-取代脯氨酸衍生物(图18) [30]。该反应中, 可见光催化循环产生亚胺正离子中间体**45**以及羰基 α -位自由基**46**, CPA与亚胺正离子通过离子对静电作用结合, 同时通过氢键作用活化羰基 α -位自由基得到过渡态**47**。不对称自由基加成反应得到的**48**被光催化剂还原生成**49**, 该化合物通过卤代烃分子内亲核取代反应合成热力学产物顺式-3-取代的脯氨酸。碱可以促进顺式产物的差向异构化形成反式-3-取代脯氨酸。值得注意的是, 当采用相应CPA的对映异构体作为反应的催化剂时, 可以得到二取代脯氨酸衍生物所有的立体异构体。

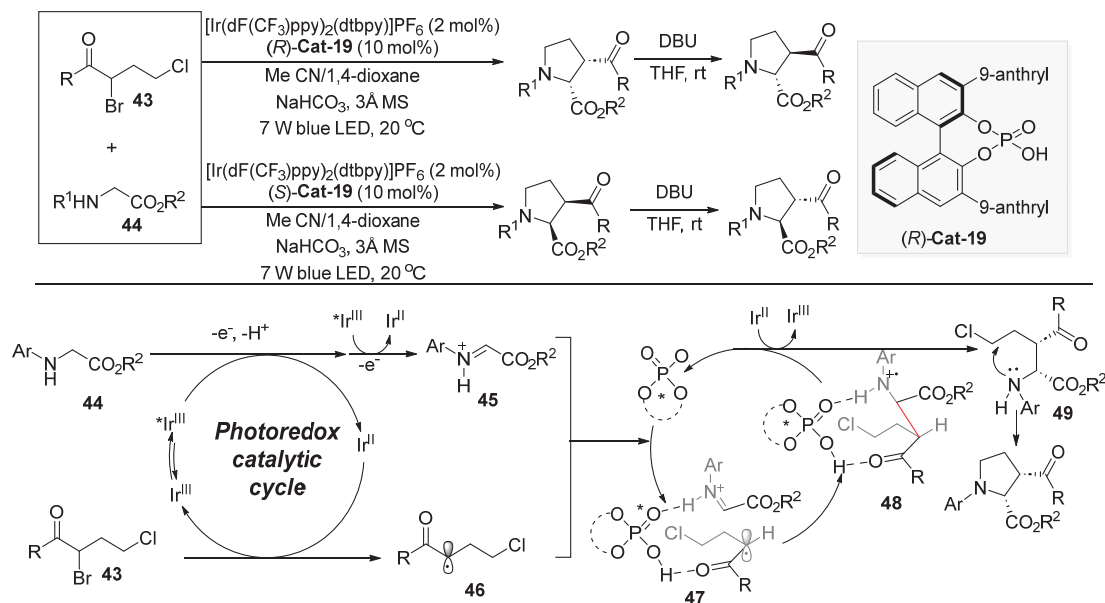


图18 可见光和CPA协同催化的自由基加成/环化串联反应

以前的研究中, 可见光与CPA协同催化需要额外加入可见光催化剂。2024年, 江智勇课题组采用CPA作为双功能手性光催化剂, 以高产率、对映选择性和非对映选择性合成了一系列具有重要药用价值的双环[2.1.1]己烷(BCH)衍生物(图19) [31]。该反应采用6,6'-位连有两个10-苯基蒽基团SPINOL骨架的手性磷酸Cat-20作为反应的催化剂, 10-苯基蒽取代基不仅为反应的对映选择性控制提供了充分的位阻, 且可以作为该反应光催化循环的光敏剂部分。DFT计算以及循环伏安实验结果表明, CPA通过氢键与底物双环[1.1.0]己烷(BCBs)结合, 并通过PCET过程, 实现BCBs开环, 并通过水的辅助形成过渡态**50**, 完成自由基加成, 最后通过自由基偶联得到BCH。

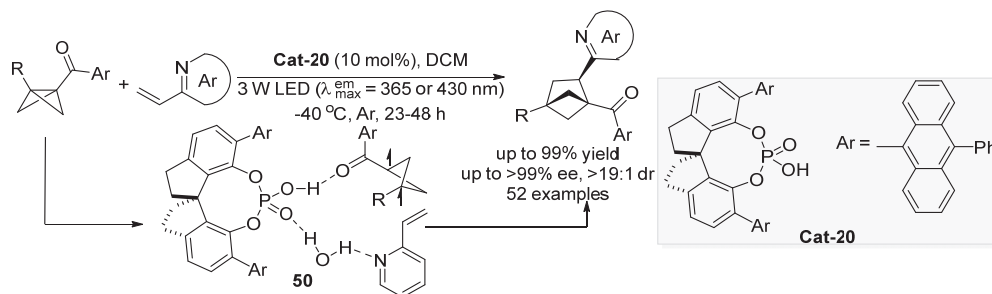


图19 双环[2.1.1]己烷(BCH)衍生物的合成

3.2 其他氢键催化剂催化的自由基反应

2022年, 吴劫课题组通过可见光催化剂与双功能有机催化剂协同催化实现了 α,β -不饱和酮的不对称磺酰化反应(图20a)^[32]。该反应中, 方酰胺催化剂与酮羰基通过氢键相互作用控制反应的对映选择性。在该工作的基础上, 该课题组通过可见光与奎宁方酸协同催化的三组分不对称自由基反应, 以优异的对映选择性以及高产率得到苯乙烯型轴手性衍生物(图21b)^[33]。

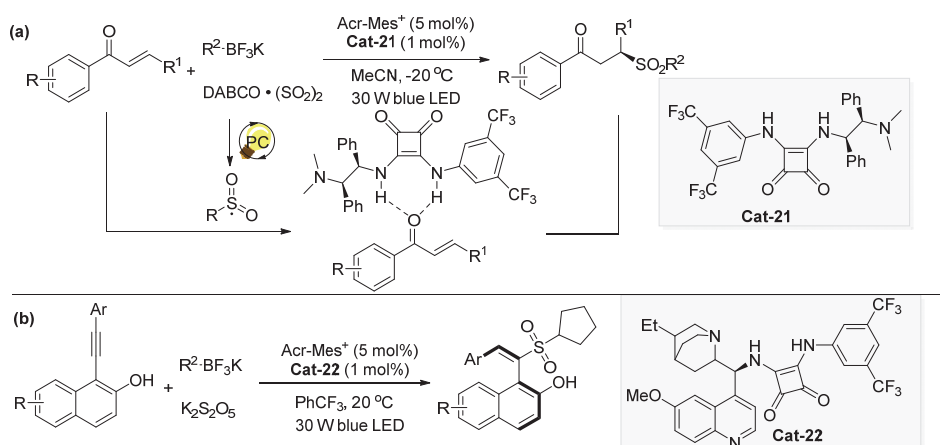


图20 双功能有机催化剂协同催化不对称磺酰化反应以及轴手性化合物的合成

2024年, 许鹏飞课题组采用有机催化/光氧化还原催化接力催化, 利用手性诱导策略, 通过[4+2]环加成反应高效构建多立体中心的多环化合物(图21)^[34]。该反应通过一锅法成功实现了两步环化反应, 构筑了五个手性碳中心, 其中包含三个不对称季碳中心。该策略为有机小分子与可见光的接力催化一锅法构筑复杂药物分子以及天然产物分子提供了更多可能。

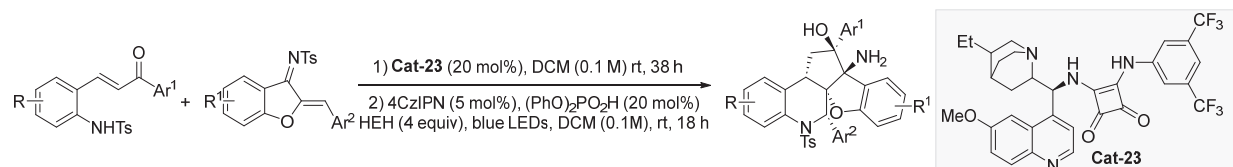


图21 有机催化/光氧化还原催化接力催化[4+2]环加成反应

4 结语

本文简要介绍了可见光-有机小分子协同催化的不对称自由基反应, 包括共价键催化——胺以及卡宾催化, 以及非共价键催化——氢键催化, 对各种催化模式以及反应机理进行了总结和讨论。手性胺及卡宾催化主要用于羰基化合物的活化, 催化剂与羰基化合物反应可逆生成高活性不饱和中间体, 该中间体通过SET过程得到高活性的自由基/自由基离子中间体或直接作为自由基受体参与反应。在氢键催化中, 以含氧或氮的反应底物作为氢键受体或者质子作为氢键供体与手性催化剂结合, 底物适用范围更加广泛; 然而氢键结合弱于共价键, 因此氢键催化适用于较高活性底物的活化。可见光-有机小分子协同催化的不对称自由基反应取得了显著的进展, 但仍然存在一些挑战。例如: 目前的催化策略主要集中于手性中心的构筑, 对于轴手性、面手性以及螺旋手性的构筑仍存在巨大挑战; 另外, 仍然缺乏有效的方法合成杂原子手性中心化合物; 同时急需发展更多的有机小分子催化的不对称多组分自由基反应和串联反应, 该类反应可以快速高效地构筑复杂的手性分子, 也将进一步促进有机合成在其他领域的应用, 如制药、材料等领域。

参 考 文 献

- [1] 史雷. 大学化学, **2024**, *39* (11), 131.
- [2] Studer, A.; Curran, D. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 58.
- [3] Prier, C. K.; Rankic, D. A.; MacMillan, D. W. C. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322.
- [4] MacMillan, D. W. *Nature* **2008**, *455*, 304.
- [5] Bertelsen, S.; Jørgensen, K. A. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2178.
- [6] Beeson, T. D.; Mastracchio, A.; Hong, J.-B.; Ashton, K.; MacMillan, D. W. C. *Science* **2007**, *316*, 582.
- [7] Zhu, L.; Wang, D.; Jia, Z.; Lin, Q.; Huang, M.; Luo, S. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 5466.
- [8] Nicewicz, D. A.; MacMillan, D. W. *Science* **2008**, *322*, 77.
- [9] Nagib, D. A.; Scott, M. E.; MacMillan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10875.
- [10] Shih, H.-W.; Vander Wal, M. N.; Grange, R. L.; MacMillan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13600.
- [11] Li, M.; Sang, Y.; Xue, X.-S.; Cheng, J.-P. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 3333.
- [12] Neumann, M.; Földner, S.; König, B.; Zeitler, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 951.
- [13] Rigotti, T.; Casado-Sánchez, A.; Cabrera, S.; Pérez-Ruiz, R.; Liras, M.; de la Peña O'Shea, V. A.; Alemán, J. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 5928.
- [14] Arceo, E.; Jurberg, I. D.; Alvarez-Fernandez, A.; Melchiorre, P. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 750.
- [15] Saux, E. L.; Ma, D.; Bonilla, P.; Holden, C. M.; Lustosa, D.; Melchiorre, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 5357.
- [16] Silvi, M.; Verrier, C.; Rey, Y. P.; Buzzetti, L.; Melchiorre, P. *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 868.
- [17] Spinnato, D.; Schweitzer-Chaput, B.; Giulio Goti, M. O.; Melchiorre, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 9485.
- [18] Li, L.-J.; Zhang, J.-C.; Li, W.-P.; Zhang, D.; Duanmu, K.; Yu, H.; Ping, Q.; Yang, Z.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 9404.
- [19] Guin, J.; De Sarkar, S.; Grimme, S.; Studer, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8727.
- [20] Bay, A. V.; Scheidt, K. A. *Trends in Chem.* **2022**, *4*, 277.
- [21] DiRocco, D. A.; Rovis, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8094.
- [22] Choi, H.; Mathi, G. R.; Hong, S.; Hong, S. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 1776.
- [23] Dondoni, A.; Massi, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4638.
- [24] Rono, L. J.; Yayla, H. G.; Wang, D. Y.; Armstrong, M. F.; Knowles, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17735.
- [25] Yin, Y.; Dai, Y.; Jia, H.; Li, J.; Bu, L.; Qiao, B.; Zhao, X.; Jiang, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 6083.
- [26] Lahdenperä, A. S. K.; Bacoş, P. D.; Phipps, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 22451.
- [27] Li, J.; Kong, M.; Qiao, B.; Lee, R.; Zhao, X.; Jiang, Z. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2445.
- [28] Proctor, R. S. J.; Davis, H. J.; Phipps, R. J. *Science* **2018**, *360*, 419.
- [29] Liang, D.; Chen, J.-R.; Tan, L.-P.; He, Z.-W.; Xiao, W.-J. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 6040.
- [30] Che, C.; Lu, Y.-N.; Wang, C.-J. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 2779.
- [31] Fu, Q.; Cao, S.; Wang, J.; Lv, X.; Wang, H.; Zhao, X.; Jiang, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 8372.
- [32] He, F.-S.; Zhang, C.; Jiang, M.; Lou, L.; Wu, J.; Ye, S. *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 8834.
- [33] Zhang, C.; Tang, Z.; Qiu, Y.; Tang, J.; Ye, S.; Li, Z.; Wu, J. *Chem. Catal.* **2022**, *2*, 164.
- [34] Zhang, J.-L.; He, W.-B.; Hu, X.-Q.; Xu, P.-F. *Sci. China Chem.* **2024**, *67*, 945.