

DOI: 10.12405/j.issn.2097-1486.2025.02.003

第一过渡周期金属参与的光催化反应研究进展

郭福虎¹, 孙志凡², 丁蓓^{2*}, 樊新元^{1*}

1. 北京大学 化学与分子工程学院, 北京 100864
2. 上海交通大学 化学化工学院 超快科学中心, 上海 200240

摘要:近年来,可见光介导的第一过渡周期金属催化在有机合成中展现出巨大的潜力。与传统的贵金属光催化剂(如铱和钌)相比,第一过渡周期金属(如铁、铜和钴)以其廉价和丰富的特点,正在推动绿色化学的研究。尽管第一过渡周期金属配合物的光激发态寿命比铱和钌光催化剂要短,但可以通过合理设计配体有效地提高其光催化活性。可见光介导的第一过渡周期金属催化主要有两种反应路径:(1)激发态的第一过渡周期金属配合物发生配体-金属电荷转移(LMCT)过程产生自由基活性物种参与反应;(2)激发态的第一过渡周期金属配合物与底物分子之间发生单电子转移(SET)过程产生活性物种参与反应。本文主要概述以第二种反应路径催化有机转化的近五年的研究进展。

关键词:可见光催化;第一过渡周期金属;光催化反应;激发态

中图分类号:O644.19

文献标志码:A

文章编号:2097-1486(2025)02-0129-17

Research progress of photocatalytic reactions involving first-row transition metals

GUO Fuhu¹, SUN Zhifan², DING Bei^{2*}, FAN Xinyuan^{1*}

1. College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100190, China
2. Center for Ultrafast Science and Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

Abstract: In recent years, first-row transition metal (FRTM) photocatalysis has shown great potential in organic synthesis. Compared with traditional noble metal photocatalysts (such as iridium and ruthenium), first-row transition metals (such as iron, copper and cobalt) are driving the research of green chemistry due to their lower costs and higher abundance. Although the photoexcited state lifetime of the first-row transition metal complexes is shorter than that of the photocatalysts of rhodium and iridium, their photocatalytic activity can be effectively improved by rationally designing ligands. There are two main reaction pathways for visible-light mediated first-row transition metal catalysis: (1) the excited state of first-row transition metal complexes undergoes ligand-metal charge transfer (LMCT) producing free radical active species to participate in the reaction; (2) the excited state of first-row transition metal complexes undergoes single electron transfer (SET) between substrate molecules producing active species to participate in the reaction. This article summarizes the research progress of catalyzing organic transformations via the second reaction pathway in the past five years.

Keywords: visible light photocatalysis; first-row transition metal; photocatalysis; excited states

*通信作者

基金项目:北京分子科学国家研究中心项目(BNLMS202411);国家自然科学基金(22373067;22222701);科技部重点研发计划(2024YFA0917503);勃林格殷格翰青年研究员基金(2025-03-01)

收稿日期:2025-03-12;修回日期:2025-04-17

0 引言

近年来,基于第一过渡周期金属的可见光介导催化反应成为有机合成领域的研究热点(图1)^[1]。与贵金属催化剂相比,第一过渡周期金属(如锰、铁、钴、镍、铜等)不仅成本低、资源丰富,而且在光催化反应中表现出独特的催化活性,尤其在C—H活化、交叉偶联、氧化还原反应等方面取得了显著进展^[1-3]。通过可见光激发金属催化剂(通常涉及单电子转移或自由基生成),这些金属催化剂在促进化学反应、提高反应选择性、降低能耗等方面展现出广阔的应用前景^[4]。

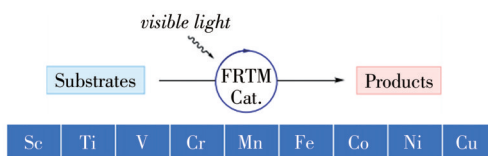


图1 可见光介导的第一过渡金属催化

Figure 1 Visible light-mediated first-row transition metal (FRTM) catalysis

金属光化学主要研究金属催化剂在光激发后的弛豫途径和反应机制^[5]。金属催化剂在吸收特定波长的光后跃迁至激发态,它的氧化还原性质发生显著变化^[6],因此可以催化更多的化学反应。常见的金属光催化剂电子跃迁的方式有四种,对应四种不同的激发态类型:金属中心跃迁(metal-centered, MC)、金属到配体电荷转移(metal-to-ligand charge transfer, MLCT)、配体到金属电荷转移(ligand-to-metal charge transfer, LMCT)和配体中心跃迁(ligand-centered, LC)(图2)。激发态金属催化剂参与反应的方式主要有光致电子转移(photoinduced electron transfer, PeT)、原子(或基团)转移(atom transfer radical addition, ATRA)和内球反应三种^[7]。其中PeT是最常见的机制,即激发态光催化剂与底物之间通过电子转移生成自由基或离子,从而引发后续反应^[8]。

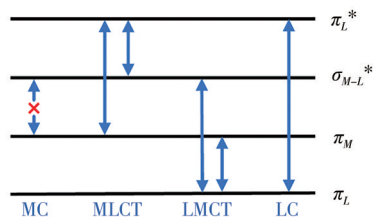


图2 常见金属光催化剂电子跃迁的四种方式

Figure 2 Four common ways of electron transition in metal photocatalysts

与传统的光氧化还原催化(Photoredox Catalysis)不同,可见光介导的第一过渡周期金属催化的核心在于催化剂同时充当光敏剂和反应活性位点。这种双重功能不仅减少了额外光敏剂的使用,还能通过内层单电子转移(Inner-Sphere SET)激发独特的反应机制。过渡金属催化剂可以通过吸收可见光激发到更高的电子态,或者通过与光子作用生成自由基中间体。光催化反应的基本机理包括单电子转移(SET)、自由基中间体的生成及其反应、金属中心的氧化还原变化等^[1]。催化反应的进程通常包含金属中心的还原或氧化步骤,激发态金属物种通过自由基化学、氧化还原反应等路径促进反应^[2]。

激发态寿命是衡量金属光催化剂品质的一个重要参数。第一过渡周期金属面临的一个内在挑战是它们紧凑的3d电子构型,这阻碍了与更重金属的4d或5d轨道相比更广泛的轨道的有效配体相互作用。这种特性加速了激发态的猝灭,使得第一过渡周期金属配合物常常因光响应性降低而受到干扰^[9]。举一个例子,相比于以4d⁶,5d⁶金属为中心的光催化剂,以3d⁶金属为中心的光催化剂激发态寿命较短^[10],原因是其自身较小的晶体场分裂能使得MC态的能量低于MLCT态,这样处于MLCT态的光催化剂容易衰变至MC态^[11],而在正八面体构型的金属配合物中,因为 $t_{2g}-e_g$ 跃迁被Laporte规则禁止(图2),处于MC态的金属光催化剂大多通过非辐射跃迁的途径衰变^[12],且没有催化能力。

通过仔细选择复合框架和有针对性地修改配体,可以获得可见光响应和延长激发态寿命的第一过渡周期金属配合物^[13]。大致思路可以分为两种:一种是提高MC态的能量;另一种是降低MLCT态的能量。前一种思路可以通过使用强 σ -donor配体或改善八面体几何构型来实现;后一种思路可以通过使用强 π -acceptor配体或结合吸电子基团来实现^[14]。同时因为处于MC态的金属配合物几何形变明显,使用多配位结构的配体提高配合物整体结构的刚性,进而提高非辐射衰变路径能垒也是一种常见的思路^[12]。

本综述着重讨论的是直接参与塑造光化学性质的第一过渡周期金属,而许多锌(II)化合物属于配体内激发起主导作用,因此不在本综述范围内。此外,本综述将讨论范围限制在近五年的研究进展且在可见光照射(≥ 390 nm)下的均相催化,主要围绕产生以金属为中心的光功能态展开。不涉及通过底物配位原位生成光活性配合物,其中反应通过涉及

电荷转移态的分子内电子转移驱动,例如通过可见光介导的均裂。

1 锰

锰作为3d过渡金属催化剂特别是在难以实现的化学过程中,因其经济可持续性、光稳定性和对环境友好性而受到青睐,在有机合成中有着广泛的应用,但在光催化体系中的应用还相对罕见。针对可见光介导的锰催化有机转化,该部分不涉及锰化合物通过与光子作用生成锰自由基中间体(可见光介导的均裂,visible-light-induced homolysis, VLIH)进而引发的有机转化^[15]。该部分主要讨论锰化合物通过吸收可见光到激发态,进而活化底物参与的有机转化。

2020年,Xiaobing Wan等人^[16]报道了一种可见光介导Mn(acac)₃催化的脂肪族烯烃的羟基三氟甲基化反应(图3)。这一过程在温和的反应条件下进行,使用CF₃SO₂Na作为CF₃源对脂肪族烯烃进行羟基三氟甲基化,具有广泛的底物适用性和良好的官能团耐受性。机理研究表明,Mn(acac)₃在蓝光照射下被激发,然后通过单电子转移(SET)来激活CF₃SO₂Na产生CF₃自由基,进而与烯烃发生自由基加成。该研究不仅为三氟甲基化提供了一种新的方法,也为基于锰的光催化体系的进一步探索提供了

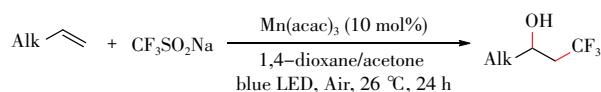


图3 可见光介导锰催化的烯烃的羟基三氟甲基化

Figure 3 Visible-light mediated Mn-catalysed hydroxytrifluoromethylation of aliphatic alkenes

新的思路。

2024年,Yumei Lin等人^[13]成功开发了一系列具有连续Mn(IV)→Mn(III)激发特性的锰配合物,这些配合物在无需外加氧化剂的条件下,展现出了优异的光诱导电子转移能力和光氧化还原激活底物的能力(图4)。锰配合物此前由于对可见光响应不足和激发态寿命短等内在限制,其光诱导电子转移和光氧化还原激活底物的效果并不理想。为了克服这一阻碍,该研究团队通过精确调节配体场强度和利用电子云延伸效应,设计了一类含硼氮杂环卡宾配体的锰配合物,这些配合物在Mn(IV)和Mn(III)氧化阶段展现出纳秒至微秒级的激发态寿命,还具有极强的氧化还原能力。在低催化剂负载量(0.5 mol%)下,这些配合物就能高效催化不同芳烃和芳基溴化物之间的交叉偶联反应。研究进一步证明了这些锰配合物在多种光化学转化中的多功能性,包括还原交叉偶联形成C—P、C—B、C—S和C—Se键,以及氧化偶联构建C—N键。

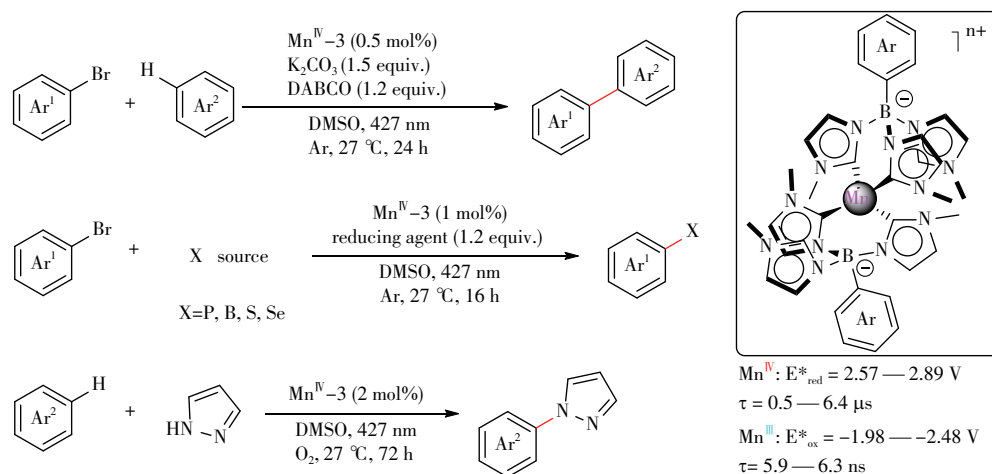


图4 可见光介导的锰催化

Figure 4 Visible-light mediated manganese catalysis

2 铁

可见光介导的铁催化是近年来有机合成化学领域快速发展的前沿方向,其通过将光化学的清洁能源驱动特性与铁基催化剂的经济环保优势相结合,

开辟了绿色合成新路径。该技术利用可见光激发铁配合物产生高活性中间体,通过单电子转移(SET)或能量转移机制活化惰性化学键,在温和条件下实现传统方法难以完成的转化反应。铁作为地壳中丰度最高的过渡金属之一,具有低毒性、生物相容性强

和配位模式多样等特点,与贵金属催化剂相比显著降低了成本和环境负担。目前该体系已成功应用于C—H键官能团化、交叉偶联、不对称催化及高分子聚合等反应,特别是在构建C—C、C—X(X=O, N, S)键方面展现出独特优势。近几年已有多篇文献对可见光介导的铁催化进行了综述^[1-3,17-19],所以本节将着重介绍近一年的进展。

2024年, Kishore Natte 等人^[20]使用三氟甲磺酸亚铁作为光催化剂,以及稳定的CF₃SO₂Na作为CF₃源,在蓝光照射下直接实现了芳烃的C(sp²)-H三氟甲基化(图5)。该方法可成功应用于超过30个底物,并与潜在的官能团(如—NO₂、—NH₂、—OH、—CHO、—CO₂H、卤素等)兼容。此外,该方法还可以应用于克级规模的合成,包括生物活性化合物的三氟甲基化,以及新型CF₃合成砌块的制备。反应机理涉及铁光催化剂的激发、CF₃SO₂⁻阴离子的单电子转移、CF₃自由基的生成以及芳环自由基的氧化。

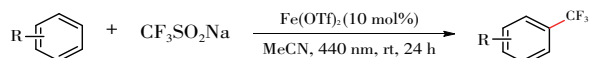


图5 可见光介导铁催化的芳烃的C(sp²)-H三氟甲基化
Figure 5 Visible-light mediated iron-catalyzed C(sp²)-H trifluoromethylation of aromatic hydrocarbons

2024年, Kenneth Wärnmark 等人^[21]利用可见光介导的铁催化策略实现了缺电子烯烃的 α -氨基甲基化(图6)。研究中, [Fe(III)(phtmeimb)₂]PF₆作为一种基于地球丰富元素铁的N-杂环卡宾(NHC)络合物,被用作光催化剂,有效地促进了从 α -三甲基硅基胺出发的 α -氨基烷基自由基的形成,并将这些自由基加成到多种缺电子烯烃上。通过机理探究,研究阐明了完整的光催化循环中的不同反应步骤,并展示了[Fe(III)(phtmeimb)₂]PF₆在产率和底物范围上能够与贵金属光催化剂相媲美,例如在相似反应条件下优于典型的[Ru(bpy)₃]Cl₂,证明了铁催化剂能够高效地促进具有合成价值的光氧化还原反应。

2024年, Junmin Chen 等人^[22]报道了可见光介导的铁催化实现的脱羧环化反应,用于合成2,3-二氢苯

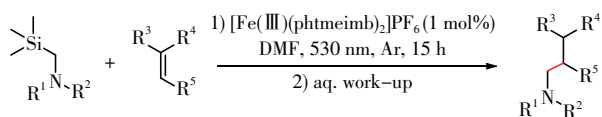


图6 可见光介导铁催化的烯烃的胺化
Figure 6 Visible-light mediated iron-catalyzed amination of alkenes

并呋喃衍生物(图7)。该方法利用廉价的铁光催化剂,展现了优异的官能团耐受性、广泛的底物适用性以及环境友好性。2,3-二氢苯并呋喃是许多生物活性天然产物和药物相关化合物中的重要结构单元,具有抗真菌、抗氧化和抗菌等多种生物活性。该方法为合成具有药物开发潜力的2,3-二氢苯并呋喃类化合物提供了一种简便、高效的途径,有望在药物发现和开发中得到实际应用。研究还提出了一个可能的反应机理,涉及可见光照射下羧酸与Fe(III)复合物之间的单电子转移,生成Fe(II)物种和RCO₂•自由基,随后通过环化反应生成目标产物。同年,还有诸多文献报道了可见光介导铁催化的脱羧功能化^[23-27]。

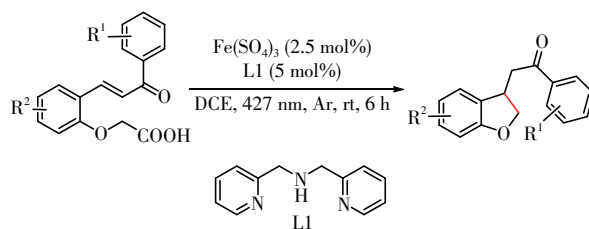


图7 可见光介导铁催化的脱羧环化
Figure 7 Visible-light mediated iron-catalyzed decarboxylative cyclization

3 钴

可见光介导的钴催化是近年来有机合成与绿色化学交叉领域的重要研究方向,其通过结合可见光驱动的能量转化优势与钴金属的多价态、高反应活性特点,为高效构建复杂分子骨架提供了创新策略。相较于铁催化,钴因其独特的电子结构(如Co(II)/Co(III)氧化态转换能力)和配位灵活性,在光诱导下更易形成高活性中间体(如金属-配体电荷转移态或自由基物种),从而精准调控反应的区域选择性与立体化学。该体系通过钴配合物直接吸收可见光能量,触发单电子转移(SET)、氢原子转移(HAT)或配体到金属电荷转移(LMCT)等机制,可在温和条件下实现惰性C—H键活化、烯烃双官能团化、不对称环化以及CO₂、N₂等小分子的高值转化。钴作为资源相对丰富且生物毒性较低的过渡金属,兼具催化效率与可持续性优势,尤其在涉及自由基中间体或高价金属氧化态的反应中表现突出。钴基光催化剂在光氧化还原催化中,此前因其激发态衰减过快而进展缓慢。2022年, Kelvin Pak Shing Cheung 等人^[1]对可见光介导的钴催化已进行了相应的综述,故本节仅对近三年的研究工作进行概述。

2023年,MacMillan研究团队意外地发现了一种利用 Marcus 反转区域行为的光催化活性模式,通过提高激发态能量与延长激发态寿命的协同效应,实现了钴多吡啶配合物在光催化中的双分子反应性^[9](图8)。研究中,钴(III)配合物因其强氧化还原电位和足够长的激发态寿命,能够催化氧化性的C(sp²)-N偶联反应,特别是与空间位阻较大的芳基硼酸的反应。这一发现不仅为设计新型光催化剂提供了新思路,即在提高激发态能量的同时增加激发态寿命,而且为使用相对丰富的金属作为光氧化还

原催化剂提供了可能。研究团队进一步通过实验验证了钴催化剂的光物理特性,发现其激发态寿命随着激发态能量的增加而增加,这一现象与 Marcus 理论中的反转区域行为一致。此外,钴催化剂在未优化的条件下展现出与贵金属基光催化剂相媲美的反应性能,甚至在某些情况下,如C(sp²)-N偶联反应中,钴催化剂展现出了独特的反应性和机制。最后,研究还探讨了钴催化C(sp²)-N交叉偶联反应的底物范围,证明了该反应对于电子和空间位阻不同的芳基偶联都具有很好的兼容性。

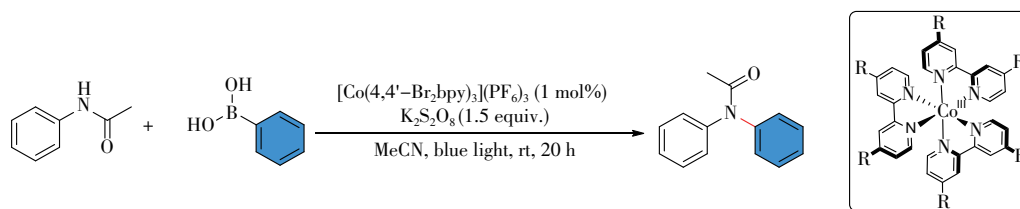


图8 可见光介导钴催化的C(sp²)-N偶联

Figure 8 Visible-light mediated cobalt-catalyzed C(sp²)-N coupling

2024年,Lizhu Wu课题组^[28]再一次报道了可见光介导的钴催化的磷酸化(图9),此前该课题组已有相应的工作报道^[29-30]。研究中,单一钴卟啉不仅作为光催化剂启动反应,还作为金属催化剂参与 β -H消除过程。该方法能够在极其温和的反应条件下将

缺电子烯烃、富电子烯烃以及未活化烯烃直接转化为1,3-双磷酸酯化产物,甚至包括非对称的1,3-双磷酸酯化产物。这一成果不仅避开了贵金属催化剂、导向基团、等量添加剂和严苛反应条件,展示了其在可持续化学合成中的潜力和优势。

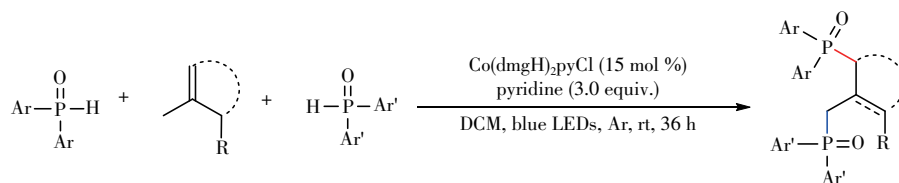


图9 可见光介导钴催化的烯烃的双磷酸化

Figure 9 Visible-light mediated cobalt-catalyzed bisphosphorylation of alkenes

2024年,Robert Wolf等人^[31]报道了一种简单易得的八面体双二吡啶钴络合物[1-Co]²⁺,它能够有效地催化吡咯和相关底物的C-H芳基化反应(图10)。即使其关键光激发中间体*[1-Co]²⁺的激发态寿命仅为8 ps,该钴光敏剂也展示了与贵金属基光敏剂和有机光敏剂相媲美的性能。通过详细的光谱学和计算研究揭示了反应机制,结果表明,尽管*[1-Co]²⁺存在时间短暂,但其还原过程可通过与NEt₃还原剂的预先结合来促进。通过量子化学计算,研究还揭示了预先结合在促进电子转移过程中的关键作用,为光催化机制提供了深入的洞察。这项工作不仅挑战了长激发态寿命对于3d金属光催化剂发展的必要性,而且为设计新型

3d金属光氧化还原催化剂提供了新的思路和实验依据。

2025年,Wei Ding等人^[32]报道了一种可见光介导的钴催化磷酸化策略,用于实现烯烃烯丙基单磷酸化和双磷酸化反应(图11)。该反应具有无需添加氧化剂、底物范围广泛、官能团耐受性好等特点,能够以良好的收率和高区域选择性合成多种烯烃烯丙基磷酸化产物。此外,该策略还可扩展至简单烯烃的双磷酸化反应,高效构建DPPP-二氧化物类似物。通过实验和机理研究,作者提出了一个可能的反应机制,即在可见光照射下,钴卟啉作为光催化剂被激发,进而氧化活化二级磷酸氧化物生成磷酰自由基,并与烯烃发生反应。

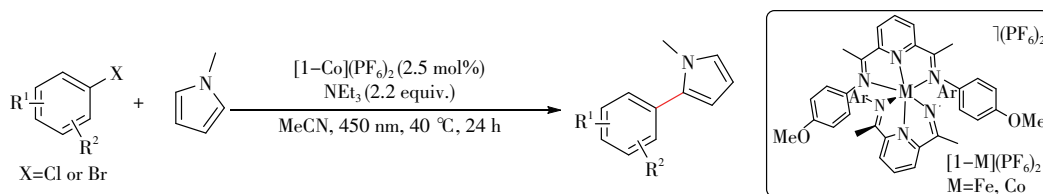


图 10 可见光介导钴催化的吡咯 C—H 芳基化

Figure 10 Visible-light mediated cobalt-catalyzed C—H arylation of pyrroles

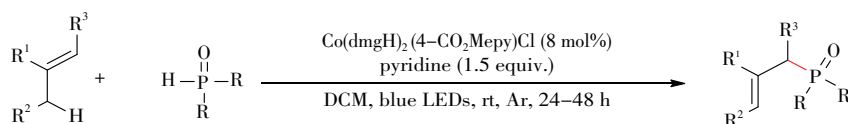


图 11 可见光介导钴催化的烯炔磷酰化

Figure 11 Visible-light mediated cobalt-catalyzed allylic phosphonylation of alkenes

4 镍

可见光介导的镍催化在有机转化中的应用有多种光催化机制,本节主要讨论涉及激发态直接活化底物的催化,不涉及 LMCT 和 MLCT 机制的催化应用。2022 年,Changzhen Yin 等人^[19]对可见光介导的镍催化进行了综述,故本节主要对近三年的研究工作回顾。

2023 年,Kai Guo 等人^[33]报道了一种可见光介导的镍(II)复合物催化的半胱氨酸残基选择性 S-芳基化反应,该反应无需外源光敏剂(图 12)。这一成果为肽类和生物分子的修饰提供了新的研究途径,并可能在合成设计和化学生物学中得到应用。研究团队发现,通过利用原位形成的 Ni(II)-半胱

氨酸(Cys)复合物吸收光能,可以引发单电子转移并提供后续自由基转化的途径。实验结果表明,该反应对电子性质不敏感,能够兼容多种取代基。此外,该方法还成功应用于更复杂的肽类底物,包括商业可获得的肽和谷胱甘肽。研究还展示了通过连续流技术可以加速光催化反应,从而在更短的时间内实现高转化率,并且可以将反应规模扩大到克级。在机理研究方面,通过一系列实验,包括光暗间隔实验、自由基捕获实验和循环伏安实验,研究者们提出了可能的反应机理。研究表明,Ni(II)复合物在可见光照射下被激发,然后通过 TT(四氢噻吩)还原为[Ni—Cys][•],随后[Ni—Cys][•]还原芳基硫鎓盐生成芳基自由基,最终与另一个负离子偶联形成目标硫醚。

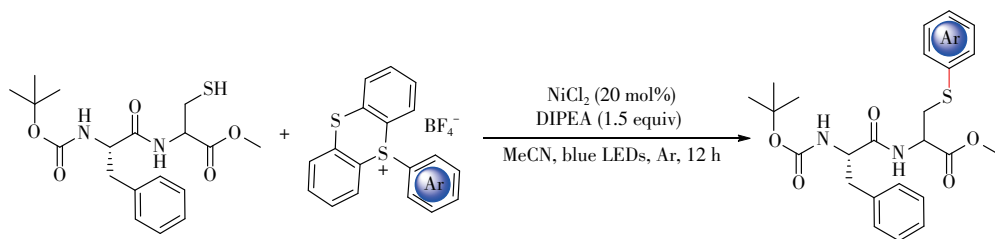


图 12 可见光介导镍催化的半胱氨酸残基选择性 S-芳基化

Figure 12 Visible-light mediated nickel-catalyzed selective S-arylation of cysteine residues

2024 年,Chunyang He 等人^[34]报道了一种在可见光照射下实现光催化还原三氟甲基溴化物并合成烷基化杂环的新方法(图 13)。该反应体系不仅实现了 α-三氟甲基烷基溴化物的还原,还实现了四氢呋喃(THF)与杂环的交叉偶联。通过镍催化剂和可见光激活的交叉整合,辅以卤键的辅助效应,实现了原子经济性和对官能团的耐受性。机制研究表明,反应通过卤键和镍催化的协同作用进行。这项

工作为构建三氟甲基烷基化合物和烷基化杂环提供了一种高效的方法,展示了在温和条件下实现高产率的潜力,并为药物发现中复杂分子框架的构建提供了新的策略。

2025 年 Dong Xue 等人^[35]报道了联吡啶-镍(II)配合物在多功能光氧化还原 C(sp²)—C(sp³)交叉偶联中的应用,但其所用光源为 365~370 nm 的紫外光,不属于可见光范围,故不在此讨论。

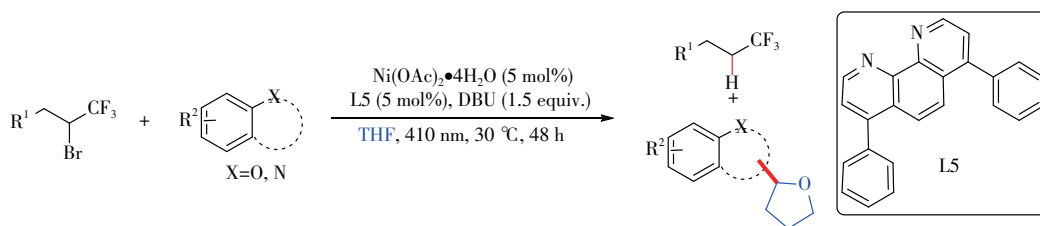


图13 可见光介导镍催化的溴代烃的还原

Figure 13 Visible-light mediated nickel-catalyzed reduction of bromohydrocarbons

5 铜

可见光介导的铜催化是近年来有机合成与光化学交叉融合的创新领域,其通过整合铜金属的多样催化特性与光能的精准驱动优势,为绿色化学合成提供了高效、可持续的新范式。铜作为地壳中储量丰富、成本低廉且生物毒性低的过渡金属,具备灵活的氧化还原能力(如Cu(I)/Cu(II)价态转换)和独特的配位调控空间,在光激发条件下可形成高活性铜中间体或自由基物种,显著拓宽了传统铜催化的反应边界。该技术利用可见光直接激发铜配合物介导的能量/电子转移,触发单电子转移(SET)、配体到金属电荷转移(LMCT)或光诱导配体解离等机制,在温和条件下实现惰性C—H键活化、交叉偶联、不对称环加成及CO₂/N₂等小分子转化。相较于贵金属催化剂,铜体系在光能利用效率、底物兼容性 & 环境友好性上表现突出,尤其在构建C—N、C—O键及杂环化合物合成中展现出独特优势。近两年,

已有多篇文献对可见光介导的铜催化进行了综述^[36-38],故本节主要对近两年的文献进行回顾。

2024年,Luqing Lin等人^[39]报道了一种蓝光介导的铜催化级联自由基加成/环化反应,利用未活化的烷基碘化物作为自由基前体,通过单电子转移(SET)过程,实现了N-芳基丙烯酰胺与烷基碘化物的高效偶联(图14)。该方法在室温下无需任何添加剂或氧化剂,即可在可见光照射下由铜催化生成烷基自由基。该反应体系对多种官能团具有良好的兼容性,包括一级、二级和三级烷基碘化物。研究还发现,通过可见光激发的铜催化剂可以激活未活化的烷基碘化物,进而合成吡啶衍生物。此外,该方法还成功应用于复杂分子的后修饰,并可扩展至香豆素的C—H烷基化。机制研究表明,反应通过自由基途径进行,即在可见光激发下,铜(I)配合物转化为激发态铜(I)配合物,进而通过内层单电子转移促进未活化烷基碘化物的卤素原子转移,生成烷基自由基和铜(II)配合物。

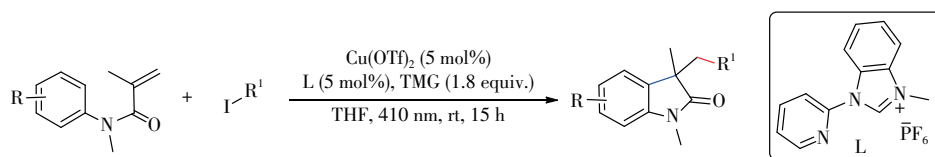


图14 可见光介导铜催化的级联自由基加成/环化反应

Figure 14 Visible-light mediated copper-catalyzed cascade radical addition/cyclization reactions

2024年,Fanhong Wu等人^[40]报道了一种可见光介导的铜催化的区域和立体选择性二氟烷基硫氰化反应,该反应涉及炔烃与BrCF₂R和KSCN在可见光介导下的转化(图15)。这一过程无需额外的光催化剂或自由基引发剂,铜复合物光敏化剂在原位生成,既促进了CF₂-烷基自由基的生成,也有助于C—SCN键的构建,使得反应能够顺利进行。此外,该反应还适用于中间炔,这为合成含CF₂基团的全取代烯烃提供了一种高效方法,对于农业和药物化学领域具有潜在应用。作者还对反应机理进行了初步探讨,提出了一个可能的反应机制,即在可见光

激发下,铜配合物转化为激发态铜配合物,进而通过内层单电子转移促进未活化的二氟烷基溴化物的溴原子转移,生成二氟烷基自由基和铜(II)配合物,二氟烷基自由基与炔烃发生自由基加成,而硫氰化则通过金属催化进行。

2024年,Ramakrishna G. Bhat等人^[41]聚焦于可见光介导的铜催化合成六取代芳香族化合物,特别是均苯四甲酰亚胺(PMDI)核心结构中的应用,成功实现了从重氮芳基亚甲基琥珀酰亚胺(DASs)合成PMDI(图16)。这一转化涉及DASs中的碳自由基与铜催化剂或光催化剂通过质子耦合电子转移(PCET)过

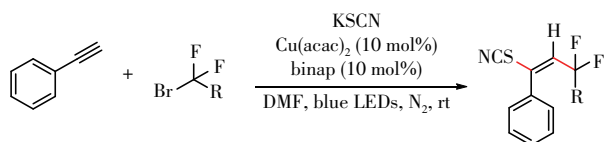


图 15 可见光介导铜催化的炔烃的二氟烷基硫氰化
Figure 15 Visible-light mediated copper-catalyzed difluoroalkylthiocyanation of alkynes

程的相互作用。研究中发现,原位形成的铜配合物(CuNCS)在光引发反应中起着关键作用。通过改变DASs的芳环取代基,他们探索了底物的适用范围,得到了中等至良好的产率。此外,该方法也被用于合成具有聚集诱导发光(AIE)特性的PMDI分子。

2024年,Xueyuan Liu等人^[42]报道了一种蓝光介导的铜催化方法,用于烯烃的双官能团化,特别是氰基烷基化和三氟甲硫基化(图17)。研究团队通过光促进的亚胺基自由基介导的策略,实现了环酮

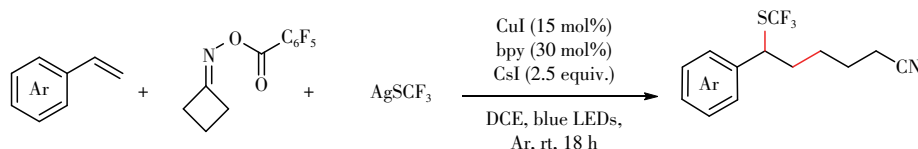


图 17 可见光介导铜催化的烯烃氰基烷基化和三氟甲硫基化

Figure 17 Visible-light mediated copper-catalyzed cyanoalkylation and trifluoromethylthiolation of olefins

2024年,Jiarong Chen等人^[43]也报道了一种可见光介导的铜催化三组分自由基碳酰胺化反应(图18)。该反应涉及烯烃、脲碳酸酯和苯甲酰氧基氨基甲酸酯的三组分反应,以高化学选择性、广泛的底物适用性和良好的官能团耐受性,合成了一系列氰基烷基胺。该研究不仅展示了铜催化剂在形成

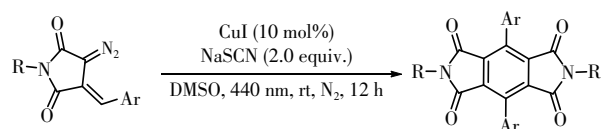


图 16 可见光介导铜催化的重氮芳基亚甲基琥珀酰亚胺的自由基反应

Figure 16 Visible-light mediated copper-catalyzed free radical reactions of diazo arylidene succinimides

脲酯、苯乙烯和 AgSCF_3 之间的三组分自由基交叉偶联。在标准条件下,多种苯乙烯衍生物和环酮脲酯都能与 AgSCF_3 发生反应,生成目标产物。此外,该方法还可扩展至生物活性分子和药物衍生的苯乙烯类似物的后期修饰。通过一系列控制实验,研究团队提出了可能的反应机理,包括亚胺自由基的生成、C—C键的断裂以及与苯乙烯的偶联。整个反应过程是氧化还原中性的,不需要任何外部化学计量的氧化剂或还原剂。

$\text{C}(\text{sp}^3)$ —N键方面的潜力,而且提供了一种快速构建多样化和有价值胺的新方法。研究中发现,铜催化剂同时充当光敏化剂和偶联催化剂,整个过程是一个氧化还原中性过程,反应过程包括光激发、单电子转移、自由基加成和 $\text{C}(\text{sp}^3)$ —N键形成等步骤。

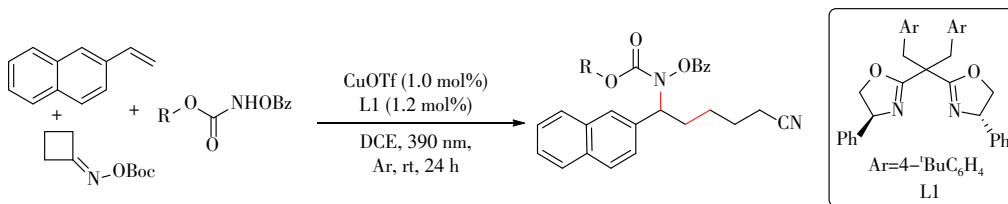


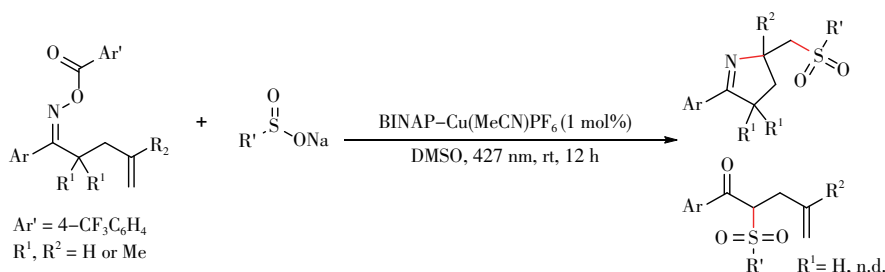
图 18 可见光介导铜催化的烯烃的碳酰胺化反应

Figure 18 Visible-light mediated copper-catalyzed carboamination of styrene derivatives

2024年,Jingya Yang等人^[44]报道了在可见光介导的铜催化下从脲酯合成 β -酮酰胺和磺化吡咯啉的高效转化(图19)。这一过程涉及1,3-氢原子转移(HAT)和分子内烯胺磺化及环化过程,展现了铜催化在构建 $\text{C}(\text{sp}^3)$ —S键中的潜力。该反应体系具有低催化剂用量、广底物适用性、无需外加氧化还原剂、条件温和及良好的官能团耐受性等特点。通过机理

研究和计算分析,研究者们揭示了反应机制和取代基控制的区域选择性起源。

2024年,Yu Liu等人^[45]利用可见光介导的铜催化反应实现了1,7-二烯与硫鎓盐的烷基化/外环化串联环化,以合成含硫多环化合物(图20)。研究中发现,光诱导的铜催化开环反应能够提供烷基自由基中间体,这些中间体更倾向于与1,7-二烯中连接

图19 可见光介导的铜催化的脎酯的区域发散性C(sp³)-磺酰化反应Figure 19 Visible-light mediated copper-catalyzed regiodivergent C(sp³)-sulfonylation of oxime esters

芳香环的碳-碳双键发生反应。此外,通过简单的氧化步骤,该策略还为制备含远程氮的多环取代亚砜或亚磺酸衍生物提供了一条途径。同年该课题组还

利用可见光介导铜催化实现了烯烃与环硫鎓盐和亲核试剂的分子间1,2-烷基芳基化反应,通过选择性C—S键断裂,构建含硫醚的1,1-二芳基烷烃^[46]。

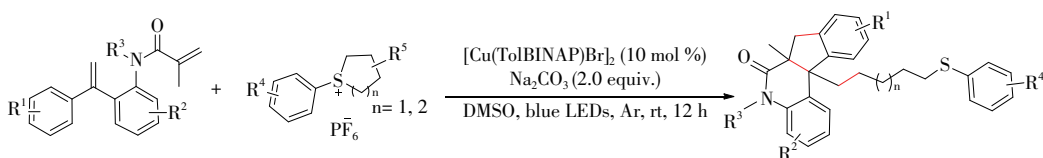


图20 可见光介导铜催化的1,7-二烯的烷基化/外环化

Figure 20 Visible-light mediated copper-catalyzed alkylation/exo-cyclization of 1,7-dienes

2024年,Yu Liu等人^[47]还报道了可见光介导的铜催化在合成含甲基和硫醚取代的苯并N-杂环化合物中的应用(图21),通过协同光氧化还原和铜催化,实现了N-(邻氰基联苯基)丙烯酰胺与硫鎓盐的自由基级联环化反应。这一方法利用硫鎓盐作为甲基自由基的来源,通过选择性C(sp³)—S键断裂,合成了一系列甲基化或远程硫醚取代的苯并N-杂环衍生物,这些衍生物可通过后期多样化轻

松转化为多种高价值的硫酮和硫脒化合物。该方法具有温和的反应条件、简单的操作步骤和良好的官能团兼容性,为药物化学和药物发现中甲基化或远程含硫苯并N-杂环衍生物的合成提供了便捷的途径。通过一系列控制实验和光谱分析,研究者们提出了可能的反应机理,包括光敏化铜催化剂的生成、单电子转移(SET)过程以及自由基中间体的形成。

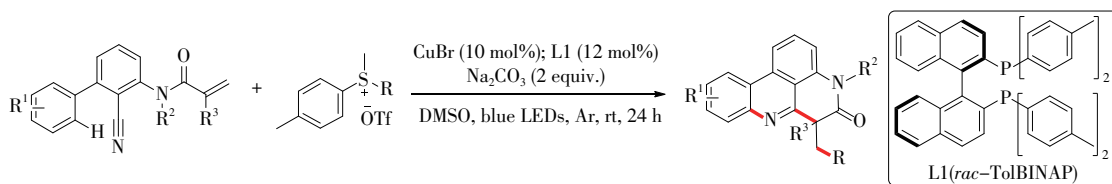


图21 可见光介导铜催化的N-(邻氰基二芳基)丙烯酰胺自由基级联环化

Figure 21 Visible-light mediated copper-catalyzed radical cascade cyclization of N-(o-cyanodiaryl)acrylamides

2024年, Daoshan Yang等人^[48]报道了一种由可见光和铜催化共同促进的四组分反应,该反应利用芳基硫醚盐作为芳基源,实现了烯烃的间分子偶氮磺化反应,高效合成β-偶氮磺(图22)。该方法具有底物范围广泛、官能团耐受性好的特点,为β-氨基磺类化合物的构建提供了一种原子经济性和步骤经济性的新途径。该策略不仅实现了通过区域选择性芳基C—H键官能团化和烯烃双官能团化合成β-偶氮磺的方法,而且对于药物分子的后期修饰和复杂

生物活性骨架的精确编辑具有重要应用价值。同年,该课题组继续用芳基硫醚盐作为芳基前体,在可见光介导的铜催化下,还实现了苯乙烯的芳基氨基双官能团转化^[49]。此外,Wei Liu等人也用芳基硫醚盐作为芳基前体,在可见光介导的铜催化下,实现了唑类化合物的C—H官能化^[50]。

2024年, Daoshan Yang等人^[51]继续利用铜络合物作为光敏剂,通过选择性C—S键断裂,实现循环硫鎓盐与烯烃之间的Heck类偶联反应(图23)。这

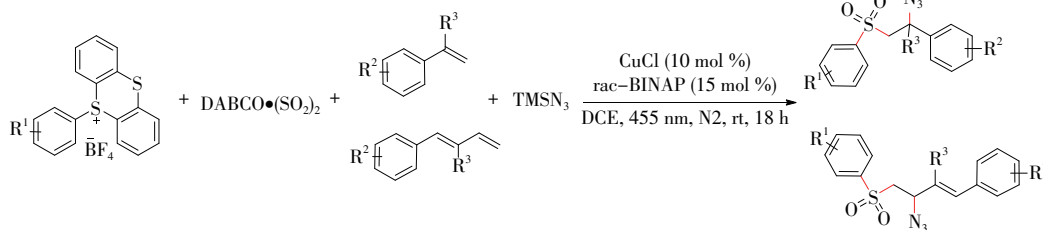
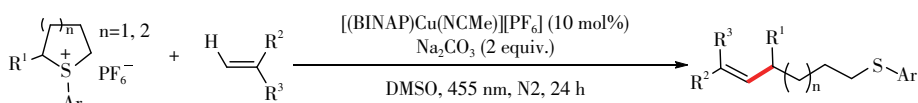


图 22 可见光介导铜催化的四组分反应

Figure 22 Visible-light mediated copper-catalyzed four-component reaction

一光驱动的氧化还原中性过程不仅扩展了硫鎓盐的新反应模式,也为构建 $\text{Csp}^3\text{—Csp}^2$ 键提供了新视角。研究中,以 N -苄基- N -(1-苯基乙烯基)乙酰胺为模型底物,通过优化反应条件,实现了多种含硫醚的芳基烷基化化合物的合成,展现了良好的官能团耐受

性。此外,该策略在药物分子和天然产物的修饰中显示出合成价值。同年,该课题组利用芳基/烯基硫蒽盐作为芳基/烯基前体,在可见光介导的铜催化下,还实现了硫代和二硫代磷酸酯的芳基化和烯基化^[52]。

图 23 可见光介导铜催化的 $\text{Csp}^3\text{—Csp}^2$ 偶联Figure 23 Visible-light mediated copper-catalyzed $\text{Csp}^3\text{—Csp}^2$ coupling

2024 年, Daoshan Yang 等人^[53]还报道了一种在温和条件下,通过可见光/铜催化实现环硫鎓盐和烯烃的环化串联反应,高效合成含硫 N -杂环的新方法(图 24)。该方法利用环硫鎓盐作为烷基自由基前体,通过 C—S 键断裂/自由基串联反应,以良好的官能团耐受性,合成了含有芳基烷基硫醚基团的多种 N -杂

环。特别值得注意的是,该体系能够用于复杂生物活性分子的后期功能化,显示出广泛的底物适用性和实用性。该反应机制涉及铜配合物 $[\text{rac-BINAP-Cu}]$ 作为光敏剂,通过单电子转移(SET)过程激活环硫鎓盐,生成烷基自由基并进一步与 N -芳基丙烯酰胺反应,最终通过分子内环化得到含硫 N -杂环。

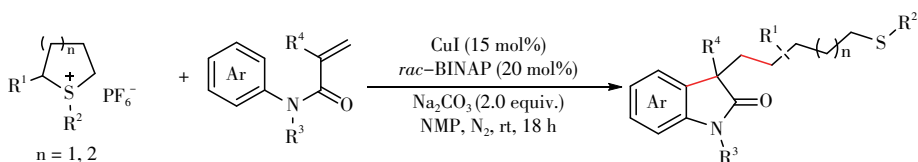


图 24 可见光介导铜催化的烯烃的环化串联反应

Figure 24 Visible-light mediated copper-catalyzed annulation cascades of olefins

2024 年, Congde Huo 课题组利用可见光介导的铜催化通过协同单电子转移和卤原子转移过程实现了甘氨酸衍生物的烷基化,其中芳基硫蒽盐在光催化下产生芳基自由基用于脱卤产生烷基自由基^[54]; 2025 年,该课题组继续在可见光介导的铜催化下,利用芳基硫蒽盐实现了甘氨酸衍生物的连续自由基反应^[55]。

2024 年, Dhandapani Ganapathy 等人^[56]开发了一种经济高效的铜催化体系,使用 CuI/L2 作为的络合物光催化剂,以及 N -氨基吡啶盐作为氮中心自由基前体,实现了对乙烯基芳烃的区域选择性氨基羟化或氨

基烷氧基化(图 25)。该反应在温和的反应条件下进行,能够耐受多种官能团,包括电子给体和电子吸引基团,以及杂环烯烃。此外,该方法还成功地扩展到使用不同醇类作为氧亲核试剂的氨基烷氧基化反应,进一步证明了其在合成 1,2-氨基醇结构中的潜力。

2025 年, Lin Yu 等人^[57]利用可见光介导的铜催化实现了由酰氯和烯烃合成 α, β -不饱和酮(图 26)。他们采用掩蔽烯酮策略,有效抑制了烯酮产物的副反应,实现了在温和条件下,以苯甲酰氯和苯乙烯为模型底物的高效转化,产率高达 88%。该方法具有可持续性和环境友好性,不仅反应条件温和,且对多

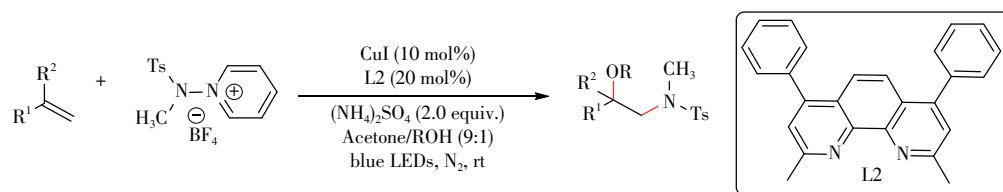


图 25 可见光介导铜催化的烯烃的氨基羟基化和氨基烷氧基化

Figure 25 Visible-light mediated copper-catalyzed aminohydroxylation and aminoalkoxylation of olefins

种官能团具有良好的兼容性。通过机理研究,作者推测反应通过自由基途径进行,并提出了可能的反

应机制。该研究为合成 α, β -不饱和酮提供了一种高效、绿色的新途径。

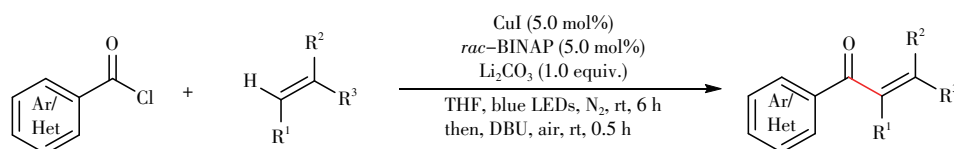


图 26 可见光介导铜催化的烯烃的酰化反应

Figure 26 Visible-light mediated copper-catalyzed acylation of olefins

6 其他第一过渡周期金属

6.1 钪

钪一般以正三价存在,在有机合成领域,其通常被用作路易斯酸。最近,Radek Cibulka 等人^[58]首次证明了钪的三氟甲磺酸盐($\text{Sc}(\text{OTf})_3$)可以作为单一光催化剂,直接参与可见光介导的光氧化反应(图27)。他们发现, $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 不仅具有传统的路易斯酸性,还能在光诱导下促进单电子转移(SET)过程,从而激活底物进行光氧化反应。这一发现打破了以往认为 Sc^{3+} 离子仅作为路易斯酸的观点,扩展了钪盐在光氧化反应中的应用范围。实验中,研究人员使用 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 作为催化剂,通过可见光照射,在氧气存在下实现了芳香底物的直接氧化和氰化反应。这些反应不仅条件温和,而且具有较高的产率和选择性。例如,甲苯的氧化产率可达80%,而苯酚的氧化产率更是达到了当量水平。此外,该研究还探讨了 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 在不同溶剂中的效果,发现在乙腈中效果最佳。研究人员还通过一系列控制实验和机理研究,揭示了 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 在光氧化反应中的作用机制,包括其对氧气的配位能力以及在光激发下产生活性中间体的过程。

6.2 钛

2024年,Jia-Lin Tu 等人已经对可见光介导的钛催化进行了较为全面的综述^[59],此外,该研究领域并未见更新的报道。在此,我们仅举一例进行展示。2020年,Andreas Gansäuer 教授团队^[60]首次将钛用作光氧化还原催化剂,通过绿光照射 Cp_2TiCl_2 ,

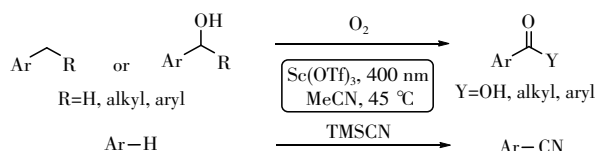


图 27 可见光介导的钪催化

Figure 27 Visible-light mediated scandium catalysis

产生电子激发态的 $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]^*$,用于环氧化物的还原和不饱和环氧化物的5-*exo* 环化反应(图28)。由于钛金属的高丰度和低毒性,使用钛催化剂对于开发可持续反应具有极大的吸引力。此外,钛配合物能轻松改变单电子氧化态(one-electron oxidation-state),因此它们在自由基反应中也可作为电子转移催化剂。实验中,研究人员使用 Cp_2TiCl_2 作为催化剂,通过绿色LED照射,在N,N-二异丙基乙胺(DIPEA)存在下,实现了环氧化物的还原。通过改变光源和反应条件,团队优化了反应产率,最高可达85%。此外,该团队还探索了不同胺和钛配合物的反离子X对反应性能的影响,发现仅在X为Br时,才能在DIPEA存在下获得较好的产率。

6.3 钒

可见光介导的钒催化在有机转化中的应用可以追溯到2015年,Han Sen Soo 等人^[61]利用地球丰富的钒配合物作为光氧化还原催化剂,在温和条件下高效地催化木质素模型化合物的C—C键断裂,生成了具有丰富功能的化学品,如多取代芳基甲醛和甲酸酯。

2023年,Silvia Gaspa 团队^[62]报道了一种由氧化

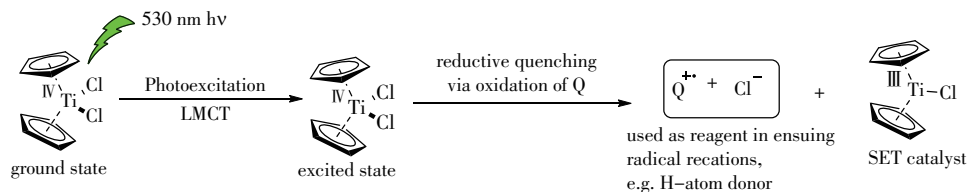


图 28 可见光介导的钛催化

Figure 28 Visible-light mediated titanium catalysis

钒(IV)硫酸盐($V^{IV}OSO_4$)催化的光驱动酯化反应(图 29)。这一过程通过可见光介导,在室温下、无需添加剂的条件下,使用 H_2O_2 作为绿色氧化剂,实现了醛的 C—H 键酯化。实验表明, $V^{IV}OSO_4$ 在酯化反应中表现出高效性,能够耐受芳香族和脂肪族醛以及不同官能团的苄基溴化物。这一成果不仅为钒

盐在卤化过程以及 C—H 活化中的潜在应用开辟了新视角,也为基于地球丰富金属的催化领域做出了贡献。研究团队通过一系列实验,优化了反应条件,并探索了不同醛和苄基溴化物的底物范围。结果显示,该方法具有广泛的底物适用性,能够高效地将醛转化为相应的酯类化合物。

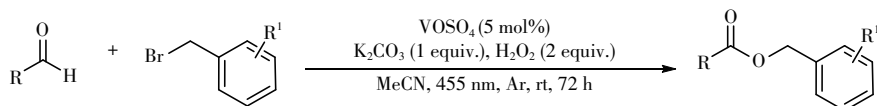


图 29 可见光介导钒催化的醛的 C—H 键酯化

Figure 29 Visible-light mediated vanadium-catalyzed C—H esterification of aldehydes

2023 年, Silvia Gaspa 等人^[63]利用氧化钒(IV)硫酸盐($V^{IV}OSO_4$)作为催化剂,实现了在室温下通过可见光照射高效催化醛与 N-氯胺衍生物的酰胺化反应(图 30)。研究团队通过实验和理论计算相结合的方法,提出了可能的反应机制。电子顺磁共振(EPR)光谱学表明胺与 $V^{IV}O^{2+}$ 离子相互作用,形成 V^{IV}/V^V 和有机自由基中间体。密度泛函理论(DFT)计算揭示了一种光诱导的自由基机制,涉及一个不寻常的 $V^{IV}OCl(SO_4)$ 复合物。这一机制的提出为钒盐在脱氯过程以及苛刻的 C—H 活化中的扩展应用打开了新视角。

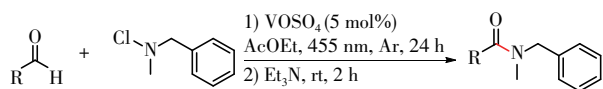


图 30 可见光介导钒催化的醛的 C—H 酰胺化反应

Figure 30 Visible-light mediated vanadium-catalyzed C—H amidation of aldehydes

6.4 铬

2024 年, Zhengjia Shen 等人^[64]已经对可见光介导的铬催化进行了较为全面的综述,此外,该研究领域并未见更新的报道。在此,我们仅举一例进行展示。2022 年, Wenger 等人^[65]探索了铬(III)多吡啶配合物中自旋翻转激发态的氧化性质,并利用三价铬配合物实现了四种光催化反应,包括富电子芳烃的溴化、N-苯基吡咯烷的烷基化、芳基硼酸的脱硼

羟基化和四苯基乙烯的氧化断裂(图 31)。激发态的 $[Cr(dqp)_2]^{3+}$ 配合物的强氧化性质允许氧化富电子芳香底物形成芳基自由基阳离子,这些阳离子随后经历溴化。类似地, N-苯基吡咯烷很容易被激发态的 $[Cr(dqp)_2]^{3+}$ 配合物激活,形成一个氮自由基阳离子中间体,该中间体在碱存在下在氮的 α 位置形成自由基。这促进了在自由基受体存在下的烷基化反应。酚类化合物不仅作为药物活性剂具有深远的重要性,而且作为非常多功能的合成中间体。Wenger 等人展示了激发态的 $[Cr(dqp)_2]^{3+}$ 铬配合物在促进羟基化转化中的实用性,通过这种操作简单的方案得到了相应的酚类产品。Wenger 等人还将可见光介导的铬催化策略扩展到了 1,1,2,2-四苯基乙烯的氧化断裂,有效地将 TPE 转化为二苯甲酮,展示了可见光介导的铬催化在有机转化中的多功能性。

7 总结与展望

自 2020 年以来,可见光介导的第一过渡金属催化反应已经取得了显著的进展,尤其在铬、锰、铁、钴、镍和铜等金属催化体系的研究中。研究者们通过调控金属催化剂的光学性质、氧化还原特性和反应条件,极大地提升了这些金属催化剂在 C—H 活化、氧化还原反应、交叉偶联反应等领域中的催化效率和选择性。特别是在铁和铜的研究中,新的催化

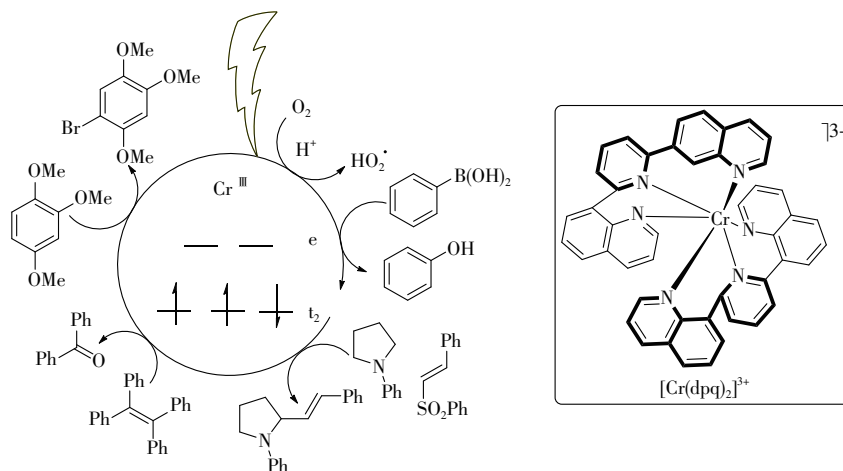


图31 可见光介导的铬催化

Figure 31 Visible-light mediated chromium catalysis

体系和反应机制的提出为可见光催化反应的设计和 应用提供了新的思路。

尽管第一过渡金属催化剂在可见光催化反应中 展现出广泛的应用前景,但仍面临一些挑战,包括: (1)催化剂的稳定性:在某些反应条件下,过渡金属 催化剂的稳定性较差,容易发生还原、氧化或降解。 因此,如何提高催化剂的稳定性,是当前研究的重点 之一。(2)底物适应性和反应选择性:尽管许多催化 反应在简单底物中表现出良好的效果,但在更复杂 的底物体系中,反应选择性和底物适应性仍然是问 题。未来的研究可能会集中于提高催化剂的底物适 应性,减少副反应。(3)催化剂的设计与优化:通过设 计新的配体环境、开发新的催化剂体系,提升催化 反应的速率和选择性,是当前催化领域的重要任务。 利用合成方法来精确调控催化剂的电子结构,将为 提高催化剂的性能提供新途径。为了解决目前的问 题,已经发展更高效实用的反应,未来的潜在的努力 方向将包括:(1)绿色催化反应的开发:进一步研究 可见光介导的过渡金属催化反应,推动其在绿色化 学和可持续化学中的应用,尤其是在药物合成等领 域中。(2)新型催化剂的开发:随着分子设计和纳米 技术的发展,新的金属催化剂及其组合可能会提供 更高效的催化效果,进一步推动可见光催化反应的 应用。(3)光-电催化的结合:结合光催化与电催化的 技术,开发新的光电催化体系,可能会使可见光催化 反应更高效、更具选择性,为能源转化和环境修复等 领域提供新的解决方案。

参考文献:

[1] CHEUNG K P S, SARKAR S, GEVORGYAN V.

Visible light-induced transition metal catalysis[J]. *Chem Rev*, 2022, 122 (2): 1543-1625. DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00403.

[2] KANCHERLA R, MURALIRAJAN K, SAGADE- VAN A, *et al.* Visible light-induced excited-state transition-metal catalysis[J]. *Trends Chem*, 2019, 1(5): 510-523. DOI:10.1016/j.trechm.2019.03.012.

[3] BASLÉ O. Visible-light-induced 3d transition metal-catalysis: a focus on C—H bond functionalization[J]. *Curr Opin Green Sust*, 2021, 32, 100539. DOI: 10.1016/j.cogsc.2021.100539.

[4] ABDERRAZAK Y, BHATTACHARYYA A, REISER O. Visible-light-induced homolysis of earth-abundant metal-substrate complexes: A complementary activation strategy in photoredox catalysis[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60(39): 21100-21115. DOI:10.1002/anie.202100270.

[5] ARIAS-ROTONDO D M, MCCUSKER J K. The photophysics of photoredox catalysis: a roadmap for catalyst design[J]. *Chem Soc Rev*, 2016, 45 (21): 5803-5820. DOI:10.1039/c6cs00526h.

[6] LARSEN C B, WENGER O S. Photoredox catalysis with metal complexes made from earth-abundant elements[J]. *Chem Eur J*, 2018, 24 (9): 2039-2058. DOI:10.1002/chem.201703602.

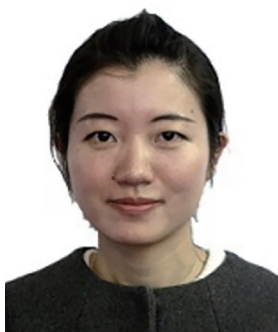
[7] HOCKIN B M, LI C F, ROBERTSON N, *et al.* Photoredox catalysts based on earth-abundant metal complexes[J]. *Catal Sci Technol*, 2019, 9(4): 889-915. DOI:10.1039/c8cy02336k.

[8] XI Y M, YI H, LEI A W. Synthetic applications of photoredox catalysis with visible light[J]. *Org Biomol Chem*, 2013, 11 (15): 2387-2403. DOI: 10.1039/c3ob40137e.

- [9] CHAN A Y, GHOSH A, YARRANTON J T, *et al.* Exploiting the Marcus inverted region for first-row transition metal-based photoredox catalysis[J]. *Science*, 2023, 382(6667): 191-197. DOI:10.1126/science.adj0612.
- [10] WENGER O S. Photoactive complexes with Earth-abundant metals[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(42): 13522-13533. DOI:10.1021/jacs.8b08822.
- [11] MCCUSKER J K. Electronic structure in the transition metal block and its implications for light harvesting[J]. *Science*, 2019, 363(6426): 484-488. DOI:10.1126/science.aav9104.
- [12] FÖRSTER C, HEINZE K. Photophysics and photochemistry with Earth-abundant metals - fundamentals and concepts[J]. *Chem Soc Rev*, 2020, 49(4): 1057-1070. DOI:10.1039/c9cs00573k.
- [13] HUANG T, DU P G, CHENG X L, *et al.* Manganese complexes with consecutive $Mn(IV) \rightarrow Mn(III)$ excitation for versatile photoredox catalysis[J]. *J Am Chem Soc*, 2024, 146(35): 24515-24525. DOI:10.1021/jacs.4c07084.
- [14] DIERKS P, VUKADINOVIC Y, BAUER M. Photoactive iron complexes: more sustainable, but still a challenge[J]. *Inorg Chem Front*, 2022, 9(2): 206-220. DOI:10.1039/d1qi01112j.
- [15] JAMATIA R, MONDAL A, SRIMANI D. Visible-light-induced manganese-catalyzed reactions: present approach and future prospects[J]. *Adv Synth Catal*, 2021, 363(12): 2969-2995. DOI:10.1002/adsc.202100151.
- [16] LONG W H, LIAN P C, LI J J, *et al.* Mn-Catalysed photoredox hydroxytrifluoromethylation of aliphatic alkenes using $CFSO_2Na$ [J]. *Org Biomol Chem*, 2020, 18(33): 6483-6486. DOI:10.1039/d0ob01322f.
- [17] GLASER F, AYDOGAN A, ELIAS B, *et al.* The great strides of iron photosensitizers for contemporary organic photoredox catalysis: On our way to the holy grail? [J]. *Coord Chem Rev*, 2024, 500: 215522. DOI: 10.1016/j.ccr.2023.215522.
- [18] DE GROOT L H M, ILIC A, SCHWARZ J, *et al.* Iron photoredox catalysis-past, present, and future [J]. *J Am Chem Soc*, 2023, 145(17): 9369-9388. DOI:10.1021/jacs.3c01000.
- [19] YIN C Z, WANG M, CAI Z X, *et al.* Visible-light-induced iron group metal catalysis: recent developments in organic synthesis[J]. *Synthesis*, 2022, 54(22): 4864-4882. DOI:10.1055/a-1921-0698.
- [20] KUMAWAT S, NATTE K. Iron(II) triflate as a photocatalyst for trifluoromethylation of functionalized arenes under blue LED light: Access to bioactive compounds [J]. *J Catal*, 2024, 434: 115506. DOI: 10.1016/j.jcat.2024.115506.
- [21] ILIC A, STRÜCKER B R, JOHNSON C E, *et al.* Aminomethylations of electron-deficient compounds-bringing iron photoredox catalysis into play [J]. *Chem Sci*, 2024, 15(30): 12077-12085. DOI:10.1039/d4sc02612h.
- [22] SHI Z C, LI H M, SHENG W L, *et al.* Iron-catalyzed, visible-light-mediated decarboxylative cyclization reactions: a viable approach to 2,3-dihydrobenzofuran derivatives[J]. *Chemistryselect*, 2024, 9(39): e202404189. DOI: 10.1002/slct.202404189.
- [23] FERNÁNDEZ-GARCÍA S, CHANTZAKOU V O, JULIÁ-HERNÁNDEZ F. Direct decarboxylation of trifluoroacetates enabled by iron photocatalysis[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63(5): e202311984. DOI: 10.1002/anie.202311984.
- [24] HAN W R, ZHAO Z Y, JIANG K, *et al.* Dual ligand-enabled iron and halogen-containing carboxylate-based photocatalysis for chloro/fluoro-polyhaloalkylation of alkenes[J]. *Chem Sci*, 2024, 15(47): 19936-19943. DOI:10.1039/d4sc04038d.
- [25] JIANG X Y, LAN Y, HAO Y D, *et al.* Iron photocatalysis via Brønsted acid-unlocked ligand-to-metal charge transfer[J]. *Nat Commun*, 2024, 15(1): 6115. DOI: org/10.1038/s41467-024-50507-6.
- [26] GUO H X, LAI W T, NI J, *et al.* Synthesis of alkyl bis(trifluoromethyl) carbinols via Fe-LMCT-enabled hydrobis(trifluoromethyl) carbinolation of alkenes [J]. *Org Lett*, 2024, 26(44): 9568-9573. DOI:10.1021/acs.orglett.4c03609.
- [27] LI L J, WEI Y, ZHAO Y L, *et al.* Radical-mediated decarboxylative C—C and C—S couplings of carboxylic acids via iron photocatalysis[J]. *Org Lett*, 2024, 26(5): 1110-1115. DOI:10.1021/acs.orglett.3c04395.
- [28] YU J X, CHENG Y Y, ZENG X Y, *et al.* 1,3-Difunctionalization of alkenes by cobaloxime photocatalysis[J]. *Org Lett*, 2024, 26(32): 6809-6813. DOI:10.1021/acs.orglett.4c02027.
- [29] LIU W Q, LEI T, ZHOU S, *et al.* Cobaloxime catalysis: selective synthesis of alkenylphosphine oxides under visible light[J]. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(35): 13941-13947. DOI:10.1021/jacs.9b06920.
- [30] LEI T, LIANG G, CHENG Y Y, *et al.* Cobaloxime catalysis for enamine phosphorylation with hydrogen evolution[J]. *Org Lett*, 2020, 22(14): 5385-5389. DOI:10.1021/acs.orglett.0c01709.

- [31] MÄRSCH J, REITER S, RITTNER T, *et al.* Cobalt-mediated photochemical C—H arylation of pyrroles [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63 (28): e202405780. DOI:10.1002/anie.202405780.
- [32] ZHANG A J, LI M M, GUO L, *et al.* Photoinduced cobaloxime catalysis for allylic mono- and diphosphinylation of alkenes with hydrogen evolution [J]. *Org Chem Front*, 2024, 12(1): 148-158. DOI:10.1039/d4qo01638f.
- [33] QIN L Z, SUN H, DUAN X, *et al.* Visible-light-induced nickel-catalyzed selective S-arylation of peptides by exogenous-photosensitizer-free photocatalysis [J]. *Cell Rep Phys Sci*, 2023, 4(3): 101292. DOI: 10.1016/j.xcrp.2023.101292.
- [34] WANG G R, GUO P, PU G L, *et al.* Catalytic reduction of trifluoromethylated alkyl bromides and synthesis of alkylated heterocycles under visible light irradiation: synergetic action of a halogen bond and Ni catalysis [J]. *Org Chem Front*, 2024, 11(17): 4722-4729. DOI:10.1039/d4qo00966e.
- [35] LI J S, KANG T F, XIAO Y, *et al.* The multiple roles of bipyridine-nickel(II) complex in versatile photoredox C(sp²)—C(sp³) cross-coupling [J]. *ACS Catal*, 2025, 15(4): 3328-3338. DOI:10.1021/acscatal.4c07605.
- [36] LI N, LI B, MURUGESAN K, *et al.* Visible-light-induced excited-state copper catalysis: recent advances and perspectives [J]. *ACS Catal*, 2024, 14(16): 11974-11989. DOI:10.1021/acscatal.4c03238.
- [37] MUKHERJEE U, SHAH J A, NGAI M Y. Visible light-driven excited-state copper-BINAP catalysis for accessing diverse chemical reactions [J]. *Chem Catal*, 2024, 4(11): 101184. DOI: 10.1016/j.checat.2024.101184.
- [38] SONG L L, CAI L C, VAN DER EYCKEN E, *et al.* Recent advances in copper-catalyzed multicomponent reactions with photoinduction [J]. *Coord Chem Rev*, 2025, 528: 216428. DOI: 10.1016/j.ccr.2024.216428.
- [39] LUO H, YU F N, LIN L Q. Visible-light excited copper activating unactivated alkyl iodides for radical addition/cyclization to access oxindole derivatives [J]. *Org Chem Front*, 2024, 11(22): 6380-6384. DOI: 10.1039/d4qo01329h.
- [40] HU X X, WANG Y Z, XU S B, *et al.* Visible light-induced copper-catalyzed regio- and stereoselective difluoroalkylthiocyanation of alkynes [J]. *J Org Chem*, 2024, 89(12): 9118-9124. DOI: 10.1021/acs.joc.4c00834.
- [41] MEHER K B, LAHA D, DHARPURE P D, *et al.* Visible-light-induced copper-catalyzed radical reactions of diazo arylidene succinimides to access the pyromellitic diimide (PMDI) core [J]. *Org Lett*, 2024, 26(48): 10241-10247. DOI:10.1021/acs.orglett.4c03604.
- [42] XU X J, CHI Z M, RUI R, *et al.* Copper-catalyzed cyanoalkylation and trifluoromethylthiolation of styrene derivatives via a visible-light-promoted cross-coupling [J]. *Adv Synth Catal*, 2024, 366(11): 2607-2612. DOI: 10.1002/adsc.202400116.
- [43] HUAN X D, ZHANG J, XIAO W J, *et al.* Photoinduced copper-catalyzed three-component radical carboamination of styrene derivatives [J]. *Chemcatchem*, 2024, 16(23): e202401234. DOI:10.1002/cctc.202401234.
- [44] MA B, CHEN Z Y, MA M, *et al.* Visible-light-induced copper-catalyzed regiodivergent C(sp³)-sulfonylation of oxime esters with sodium sulfonates [J]. *Org Chem Front*, 2024, 11(20): 5876-5883. DOI: 10.1039/d4qo01099j.
- [45] LIU X Q, FAN J H, TANG K W, *et al.* Visible-light-induced copper-catalyzed alkylation/-cyclization of 1,7-dienes with sulfonium salts to access sulfur-containing polycyclic compounds [J]. *Adv Synth Catal*, 2024, 366(18): 3868-3874. DOI: 10.1002/adsc.202400445.
- [46] CHEN H, SHANG X, JIANG N, *et al.* Photoinduced copper-catalyzed three-component alkylarylation of alkenes involving C—S bond cleavage of sulfonium salts [J]. *Org Chem Front*, 2025, 12: 1498-1505. DOI:10.1039/d4qo01740d.
- [47] LIU X Q, CHEN H, FAN J H, *et al.* Radical Cascade Cyclization of N-(o-Cyanobiaryl) acrylamides with Sulfonium Salts via Synergetic Photoredox and Copper Catalysis [J]. *Org Lett*, 2024, 26(36): 7650-7655. DOI:10.1021/acs.orglett.4c02759.
- [48] XU H, LI X F, WANG Y F, *et al.* Arylthianthrenium salts as the aryl sources: visible light/copper catalysis-enabled intermolecular azidosulfonylation of alkenes [J]. *Org Lett*, 2024, 26(9): 1845-1850. DOI: 10.1021/acs.orglett.4c00017.
- [49] WU Q L, LI X F, MA J, *et al.* Arylcyanation of styrenes by photoactive electron donor-acceptor complexes/copper catalysis [J]. *Org Lett*, 2024, 26(37): 7949-7955. DOI:10.1021/acs.orglett.4c02992.
- [50] WANG Z H, WANG J F, YANG Z N, *et al.* Photoinduced Cu-catalyzed C2-H functionalization of azoles using aryl thianthrenium salts [J]. *Adv Synth Catal*, 2024, 367(4): e202401378. DOI: 10.1002/adsc.202401378.

- [51] LIU X Q, LI X F, WANG L Y, *et al.* Visible light/copper catalysis enabled Heck-like coupling between alkenes and cyclic sulfonium salts selective C—S bond cleavage[J]. *Org Chem Front*, 2024, 11(8): 2195-2200. DOI:10.1039/d3qo02009f.
- [52] GUO G J, MA J, DONG Y Z, *et al.* Visible light/copper catalysis-enabled arylation and alkenylation of phosphorothioates via site-selective C—H thianthrene-ation[J]. *Org Lett*, 2024, 26(39): 8382-8388. DOI: 10.1021/acs.orglett.4c03182.
- [53] MA J, LI X F, CHEN Y Q, *et al.* Annulation cascades of cyclosulfonium salts and alkenes towards sulfur-containing γ -heterocycles by visible light/copper catalysis[J]. *Chin J Chem*, 2024, 42(14): 1637-1643. DOI: 10.1002/cjoc.202400105.
- [54] KONG P, YE Y W, ZHANG X, *et al.* Alkylation of glycine derivatives through a synergistic single-electron transfer and halogen-atom transfer process [J]. *Org Lett*, 2024, 26(36): 7507-7513. DOI: 10.1021/acs.orglett.4c02352.
- [55] YE Y W, JI D S, ZHOU C X, *et al.* Copper-catalyzed successive radical reactions of glycine derivatives[J]. *Org Lett*, 2025, 27(4): 1054-1059. DOI: 10.1021/acs.orglett.4c04707.
- [56] SINGH B, BRIJBHUSHAN T N, KUMAR K, *et al.* Visible-light-mediated copper(II)-catalyzed regio-specific amino-hydroxylation and amino-alkoxylation of vinyl arenes[J]. *Eur J Org Chem*, 2025, 28(1): e202400996. DOI:10.1002/ejoc.202400996.
- [57] YANG X, XIAO Y X, YIN Y, *et al.* Visible-light or sunlight photoredox-catalyzed β -selective acylation of alkenes to access α, β -unsaturated ketones [J]. *Org Chem Front*, 2025, 12: 1543-1549. DOI: 10.1039/d4qo02101k.
- [58] TOLBA A, EL-ZOHRY A M, KHAN J I, *et al.* Redox-innocent scandium(III) as the sole catalyst in visible light photooxidations [J]. *ChemRxiv*, 2024. DOI:10.26434/chemrxiv-2024-m0xw7.
- [59] TU J L, HUANG B B. Titanium in photocatalytic organic transformations: current applications and future developments[J]. *Org Biomol Chem*, 2024, 22(33): 6650-6664. DOI:10.1039/d4ob01152j.
- [60] ZHANG Z H, HILCHE T, SLAK D, *et al.* Titanocenes as photoredox catalysts using green-light irradiation[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(24): 9355-9359. DOI:10.1002/anie.202001508.
- [61] GAZI S, NG W K H, GANGULY R, *et al.* Selective photocatalytic C—C bond cleavage under ambient conditions with earth abundant vanadium complexes[J]. *Chem Sci*, 2015, 6(12): 7130-7142. DOI: 10.1039/c5sc02923f.
- [62] GASPA S, LEDDA L, D'ATRI D, *et al.* A visible-light driven esterification of aldehydes catalyzed by VOSO_4 [J]. *Adv Synth Catal*, 2023, 365(4): 508-514. DOI:10.1002/adsc.202201134.
- [63] GASPA S, SCIORTINO G, PORCHEDDU A, *et al.* Oxidovanadium(IV) sulfate catalyses light-driven C—N bond formation[J]. *Mol Catal*, 2023, 541: 113054. DOI: org10.1016/j.mcat.2023.113054.
- [64] SHEN Z J, TU J L. Chromium in visible-light photocatalysis: unique reactivity, mechanisms and future directions [J]. *Eur J Org Chem*, 2025, 28(1): e202401016. DOI:10.1002/ejoc.202401016.
- [65] BURGIN T H, GLASER F, WENGER O S. Shedding light on the oxidizing properties of spin-flip excited states in a π -conjugated polypyridine complex and their use in photoredox catalysis [J]. *J Am Chem Soc*, 2022, 144(31): 14181-14194. DOI:10.1021/jacs.2c04465.



丁蓓,女,现任上海交通大学化学化工学院教授、张江高等研究院超快科学中心超快光生物课题组组长。主要研究领域为生物物理化学,致力于发展超快光谱和二维红外相干光谱研究光酶和光受体蛋白的分子机制。2019—2021年期间受到海外高层次人才计划资助,2020—2025年担任科技部重点研发蛋白质专项青年科学家项目首席。在*PNAS*,*Nat. Commun.*,*J. Am. Chem. Soc.*,*Angew. Chem.*等杂志发表论文三十余篇。Email: bei.ding@sjtu.edu.cn



樊新元,男,现任北京大学副研究员。国家优秀青年科学基金获得者,*Chinese Chemical Letters*等学术期刊编委。研究领域化学生物学,长期致力于面向生命体系前沿交叉的化学反应和工具的开发与应用研究,特别是提出并发展了“生物正交光催化”,并以此为基础开发了一系列系统性、独特性和实用性兼具的全新生物正交光催化技术体系,突破了生物大分子时空组学化学解码的技术瓶颈,填补了原代、临床等重要生物样品分子原位解析的空白。近五年在*Nat. Catal.*,*Nat. Chem.*,*Chem*,*Nat. Commun.*,*J. Am. Chem. Soc.*,*Angew. Chem.*等期刊发表通讯作者论文二十余篇。Email:xinyuanfan@pku.edu.cn

(责任编辑:陈 立)