

# 无溶剂研磨促进烯烃的三氟甲基化硫氰化/硒氰化反应

高池, 王芒\*

(东北师范大学 化学学院, 吉林 长春 130024)

**摘要:** 三氟甲基化合物广泛应用于医药、农药等领域, 发展绿色、可拓展的三氟甲基化方法是合成化学的重要任务。近期报道的球磨三氟甲基化反应是机械化学与有机氟化学交叉应用的范例。本文报道一种无溶剂研磨促进的烯烃的三氟甲基化硫氰化反应, 高效制备了  $\beta$ -三氟甲基硫氰酸酯类化合物。该反应无需压电材料催化, 以  $\text{PhICl}_2$  为三氟甲基化试剂, 硫氰酸盐为硫氰化试剂, 仅通过对由烯烃、 $\text{PhICl}_2$  和硫氰酸盐组成的 3 组分混合物进行手动研磨 10 min, 反应即可完成。本文所建立的新方法官能团兼容性好, 适用于包括单取代、二取代和三取代烯烃等多种类型的非活化烯和共轭烯, 也可应用于药物分子的后期修饰。此外, 通过简单研磨法还实现了烯烃的全氟烷基化硫氰化反应和三氟甲基化硒氰化反应。机理研究显示反应可能经历自由基氧化还原过程, 硫氰酸根不仅作硫氰化试剂, 还作单电子还原剂。值得注意的是, 该反应的顺利进行主要归因于非环状高碘试剂  $\text{PhICl}_2$  所具有的高效  $\text{CF}_3$  转移能力。总之, 本文所建立的无溶剂研磨法为  $\beta$ -三氟甲基硫氰酸酯的制备提供了新途径, 为药物化学及绿色化学的可持续发展增添了新内容。

**关键词:** 无溶剂反应; 研磨; 烯烃; 三氟甲基化; 硫氰化; 绿色合成

中图分类号: O62 文献标识码: A

文章编号: 0258-3283 (2026) --

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2026.0153

## Solvent-Free and Grinding Thiocyano-/Selenocyano-trifluoromethylations of Alkenes GAO Chi, WANG Mang\*

(School of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024, China)

**Abstract:** Trifluoromethyl compounds are widely used in many fields, such as pharmaceuticals and pesticides. Developing green and scalable trifluoromethylation methods is a crucial task in synthetic chemistry. The recently emerged ball-milling trifluoromethylation reactions are typical examples of combining mechanochemistry and organic fluorine chemistry for application. This work reported a solvent-free and grinding-promoted thiocyanotrifluoromethylation reaction of alkenes, efficiently preparing  $\beta$ -trifluoromethyl thiocyanates. The reaction employed  $\text{PhICl}_2$  as the trifluoromethylating reagent and thiocyanate salts as the thiocyanation reagents, representing a streamlined three-component coupling strategy. The reaction required no piezoelectric material catalyst, only using alkenes,  $\text{PhICl}_2$  reagent and thiocyanate salts. The reaction was completed simply by manually grinding a three-component mixture of alkene,  $\text{PhICl}_2$ , and thiocyanate salt for 10 minutes. Notably, this mechanochemical protocol operated under ambient conditions without the requirement of external heating or cooling, and avoided the use of any auxiliary solvents or piezoelectric additives throughout the entire process. This method exhibited good functional group compatibility, and was applicable to a broad substrate scope. It was suitable for various types of non-activated and conjugated alkenes, including monosubstituted, disubstituted, and trisubstituted alkenes, as well as the late-stage functionalization of drug derivatives, demonstrating remarkable tolerance toward diverse electronic and steric variations. The synthetic utility of this method was further highlighted by its successful extension to perfluoroalkylthiocyanation and selenocyanotrifluoromethylation reactions under identical grinding conditions, thereby establishing a unified platform for the difunctionalization of alkenes with sulfur, selenium, and fluorinated moieties. Therefore, this simple grinding method was also applied to give perfluoroalkylthiocyanation and selenocyanotrifluoromethylation compounds. Mechanistic studies suggested that the reaction likely processed through a radical process, where the thiocyanate salt not only acted as a thiocyanating reagent but also as a SET reducing agent. The dual role of the thiocyanate salt in both bond formation and electron transfer effectively simplified the reaction system and enhanced the overall atom economy. Notably, such smooth reaction should be mainly attributed to the highly efficient  $\text{CF}_3$  transfer capability of  $\text{PhICl}_2$ . The unique reactivity profile of this hypervalent iodine reagent stemmed from its non-cyclic structure, which facilitated the homolytic cleavage of the  $\text{I}-\text{CF}_3$  bond under mechanical force. In summary, this streamlined, solvent-free grinding approach provided a novel approach for the synthesis of  $\beta$ -trifluoromethyl thiocyanates, which were valuable structural motifs frequently encountered in pharmaceuticals, agrochemicals, and bioactive molecules. The operational simplicity, mild reaction conditions, and avoidance of hazardous solvents rendered this approach particularly attractive for industrial applications, and a practical strategy for sustainable development of medicinal and green chemistry. This work not only enriched the toolbox of mechanochemical organic synthesis but also provided new insights into the rational design of multicomponent reactions under solvent-free conditions.

**Key words:** solvent-free; grinding; Alkene; trifluoromethylation; thiocyanation; green synthesis

向有机分子引入三氟甲基 ( $\text{CF}_3$ ) 可以调节母体分子的理化性质或生物活性<sup>[1]</sup>, 因此, 三氟甲基化合物在医药、农药等诸多领域的应用十分广泛。据统计, 在上市药物中, 约有 8% 的药物分子含有三氟甲基<sup>[2,3]</sup>。含硫氰基 ( $\text{SCN}$ ) 的有机物是药物

合成中重要的合成中间体<sup>[4]</sup>, 将  $\text{CF}_3$  和  $\text{SCN}$  组装到同一分子中, 有望为新药创制提供新颖的合成砌块。烯烃的双官能团化反应<sup>[5]</sup>为  $\beta$ -三氟甲基硫氰酸酯的合成提供了一条经济、简洁的路径。

近年来, 基于绿色化学理念发展高效的有机合

收稿日期: 2026-06-27; 修回日期: 2026-07-28; 接受日期: 2026-07-29

基金项目: 吉林省自然科学基金项目 (20240101186JC); 国家自然科学基金项目 (22471032)。

作者简介: 高池 (1991-), 男, 四川宜宾人, 博士, 讲师, 主要研究方向为有机合成方法学。

通讯作者: 王芒, E-mail: wangm452@nenu.edu.cn。

成方法取得了长足发展,其中的无溶剂合成和固相研磨合成是重要的合成手段,而基于球磨技术<sup>[6]</sup>发展的三氟甲基化反应<sup>[7]</sup>是机械化学与有机氟化学交叉应用的范例。在球磨反应中通常使用压电材料,通过机械力搅动压电材料以产生暂时高度极化的颗粒,这些颗粒则作为电荷转移催化剂参与氧化还原反应。2020年,Ito和Kubota等<sup>[8]</sup>使用BaTiO<sub>3</sub>为压电材料,经单电子转移(SET)还原Umemoto试剂,释放出的CF<sub>3</sub>自由基可参与芳香族化合物的C-H键三氟甲基化反应。此外,利用BaTiO<sub>3</sub>同样可以压电还原Togni试剂,在少量溶剂存在下能够实现烯烃的C-H键三氟甲基化<sup>[9]</sup>。2025年,Khusnutdinova等<sup>[10]</sup>将天然材料硅藻土开发为机械催化剂,通过球磨氟烷基高价碘试剂实现了(杂)芳烃的C-H键三氟甲基化和五氟乙基化反应,进一步拓宽了球磨技术的应用范围。

尽管机械化学条件下的三氟甲基化方法取得了重要进展,但目前均需要使用压电材料、分散剂、甚至微量溶剂,并在球磨机内完成。在上述氧化还原型三氟甲基化反应中,亲电型三氟甲基化试剂,包括Umemoto试剂和Togni试剂,能否被顺利还原,从而高效释放出CF<sub>3</sub>自由基至关重要。本课题组一直致力于高效三氟甲基试剂的开发和应用研究,成功开发了一种非环状的三氟甲基高价碘试剂PhICF<sub>3</sub>Cl<sup>[11]</sup>。同广泛使用的环状高价碘三氟甲基化试剂—Togni试剂<sup>[12]</sup>相比较,PhICF<sub>3</sub>Cl具有独特的三氟甲基转移能力<sup>[11]</sup>,基于该试剂,发展了系列烯烃的三氟甲基化双官能团化反应<sup>[13-16]</sup>,其中包括水相中烯烃的三氟甲基化硫氰化反应<sup>[16]</sup>。鉴于PhICF<sub>3</sub>Cl所具有的氧化性,以及硫氰酸盐所具有的还原性,在后续的研究中设计并成功实施了无溶剂研磨条件下烯烃的三氟甲基化硫氰化反应。该方法操作简便,仅需混合3种反应物并在环境条件下快速研磨反应混合物,三氟甲基化硫氰化反应即可完成。

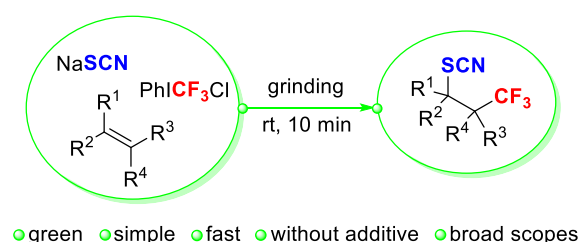


图1 反应示意图

Fig.1 Reaction diagram

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

Bruker-600型核磁共振仪、Bruker-500型核磁共振仪、Bruker micro-TOF II (ESI)型质谱仪(德国布鲁克公司); INOVA-500型核磁共振仪(美国瓦里安公司); WRS-A型数字熔点仪(上海仪电物理光学仪器有限公司); Gemini R Ultra型X-单晶衍射仪(日本理学牛津衍射公司)。

醋酸碘苯、TMSCF<sub>3</sub>、KF、硫氰酸钠、硫氰酸钾等试剂(安徽泽升科技股份有限公司); 乙酸乙酯、乙腈、丙酮、二氯甲烷(上海泰坦科技股份有限公司)。所用试剂均为分析纯。本文中使用的烯烃原料的合成均按照文献<sup>[16]</sup>方法制备。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 烯烃的三氟甲基化硫氰化反应— $\beta$ -三氟甲基硫氰酸酯的制备

以邻苯二甲酰亚胺衍生的烯烃S1的三氟甲基化硫氰化反应为例,其步骤如下:实验室所处的自然环境条件下,向一个5 mL的塑料离心管中加入53.8 mg(0.25 mmol)烯烃S1和154.2 mg(0.5 mmol)PhICF<sub>3</sub>Cl,混合均匀后加入101.4 mg(1.25 mmol)硫氰酸钠。使用一根金属棒手动加力搅拌研磨,反应体系放热且逐渐变得黏稠,颜色加深至棕黄色。10 min后,以乙酸乙酯(2 mL  $\times$  3)溶解反应混合物并转移至圆底烧瓶中,经减压浓缩得粗产物,并通过硅胶柱层析纯化(洗脱剂:V(石油醚):V(乙酸乙酯)=100:20),最终得到72.7 mg白色固体为2-(5,5,5-三氟-3-甲基-3-硫氰基戊基)异吲哚啉-1,3-二酮(1),产率85%。

当烯烃为液体时,使用2倍质量的硅藻土为分散剂辅助研磨;2 mmol的放大反应可在15 mL的厚壁玻璃管中进行,产物1的分离产率为71%;烯烃的三氟甲基化硫氰化反应步骤和试剂用量与三氟甲基化硫氰化反应的相同,其中,以硒氰酸钾替代硫氰酸钠;全氟己基化硫氰化反应步骤和试剂用量与三氟甲基化硫氰化反应的相同,其中,以4-MePhI(C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>)Cl替代PhICF<sub>3</sub>Cl。

#### 1.2.2 产物结构表征

本文中所有三氟甲基化硫氰化产物1~13,全氟己基化硫氰化产物14~17,以及三氟甲基化硒氰化产物18~23均为已知化合物。由本文发展的无溶剂研磨法所得到的双官能团化产物1~23的核磁数据,包括氢谱、碳谱和氟谱,与文献<sup>[16]</sup>数据一致。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应条件的优化

以烯烃 S1 为模型底物, PhICF<sub>3</sub>Cl 为三氟甲基化试剂, 硫氰酸钠为硫氰源, 尝试无溶剂条件下烯烃的三氟甲基化硫氰化反应。总体上, 反应在环境条件下、敞开容器中进行; 首先使用磁力搅拌器搅拌由 S1、PhICF<sub>3</sub>Cl 和 NaSCN 组成的 3 组分固体混合物; 停止搅拌后, 以乙酸乙酯溶解反应混合物, 加入内标 PhCF<sub>3</sub>, 并通过测定混合物的 <sup>19</sup>F NMR 监测反应。由于反应中 PhICF<sub>3</sub>Cl 会被 NaSCN 还原消耗掉一部分, 增加 PhICF<sub>3</sub>Cl 和 NaSCN 的量对 S1 的转化有利 (表 1, Entries 1 和 2), 当使用 2 当量的 PhICF<sub>3</sub>Cl 和 5 当量的 NaSCN 时, 搅拌 10 min 后能以 45% 的产率监测到双官能团化产物 1 (Entry 2); 搅拌 2 h 后, 化合物 1 的产率仅增加到 71% (Entries 2~4), 延长反应时间不能进一步提高产率。为了使固相 3 组份反应物充分接触, 尝试改用研磨方式来提高反应效率。由于反应物用量少, 且为了防止损坏容器, 选择底部尖细的塑料离心管为反应容器, 以钢质搅拌棒手动快速加力搅拌反应混合物。研究发现, 研磨 S1、PhICF<sub>3</sub>Cl 和 NaSCN 的混合物 10 min 后, 能以 87% 的产率获得双官能团化产物 1 (Entry 5)。比较而言, 使用 Togni 试剂或 Umemoto 试剂进行对照实验时, 没有预期反应发生, 延长反应时间也没有监测到目标产物的生成 (Entries 6~8)。其原因应该是非环状高价碘试剂 PhICF<sub>3</sub>Cl 具有离子特征, 其氧化性比环状高价碘试剂-togni 试剂的高, 更易接受电子<sup>[17]</sup>。此外, NH<sub>4</sub>SCN 和 KSCN 也适合研磨条件下烯烃的双官能团化反应, 但产率略有下降 (Entries 9 和 10)。所有固体样品的颗粒尺寸为 100~200 目。

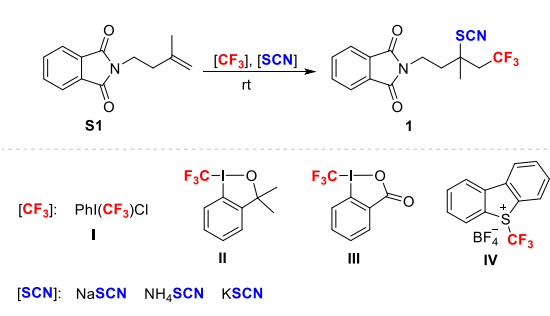
### 2.2 烯烃的适用范围

接下来, 对烯烃的三氟甲基化硫氰化反应的适用范围进行考察。在最优的反应条件下 (表 1, Entry 5), 首先考察了非共轭烯的普适性。如图 1a 所示, 单取代烯 S1 和 1,1-二取代烯 S2 能以良好的产率生成目标产物 1 和 2; 由于空阻原因, 三取代烯 S3 的反应效率较差, 且产物为区域选择性异构体混合物 3 及 3'。为拓展方法学的实用性, 将简单研磨法应用于活性药物分子的后期修饰。研究表明, 基于丙磺舒、脯氨酸、鬼臼毒素的烯烃衍生物均能以中等至良好的产率 (65%~80%) 生成三氟甲基化硫氰化产物 (4~6)。接下来, 又考察了共轭烯烃的适

用范围 (图 1b): 富电子苯乙烯和贫电子苯乙烯均能提供目标产物 8 和 9, 含有活泼氢的官能团 (如 CO<sub>2</sub>H) 对反应具有兼容性, 但贫电子苯乙烯的反应效率相对较低, 如 8 的产率为 50%; 杂芳烃类共轭烯可以顺利进行反应, 9 的产率为 52%; 1,1-二苯乙烯也表现出良好的转化, 以 50% 的产率提供双官能团化产物 10。尤其是  $\alpha$ 、 $\beta$ -不饱和酯类共轭烯也能够以中等的产率生成目标产物 11; 此外, 1,3-丁二烯的双官能团化反应区域选择性地发生在端位双键上, 以 40% 的产率得到保留一个双键的产物 12; 三取代苯乙烯 S13 区域选择性地生成产物 13, *dr* 值为 10: 1。

表 1 反应条件优化<sup>注</sup>

Tab.1 Optimization of reaction conditions

|  |                                |                       |              |                                            |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|-----------------------|--------------|--------------------------------------------|
| Entry <sup>1)</sup>                                                                 | [CF <sub>3</sub> ]<br>(equiv.) | [SCN]<br>(equiv.)     | Time<br>/min | Yield of<br>compound<br>1 <sup>2)</sup> /% |
| 1 <sup>3)</sup>                                                                     | I/1.5                          | NaSCN/3               | 10           | 28                                         |
| 2 <sup>3)</sup>                                                                     | I/2                            | NaSCN/5               | 10           | 45                                         |
| 3 <sup>3)</sup>                                                                     | I/2                            | NaSCN/5               | 60           | 70                                         |
| 4 <sup>3)</sup>                                                                     | I/2                            | NaSCN/5               | 120          | 71                                         |
| 5                                                                                   | I/2                            | NaSCN/5               | 10           | 87 (85) <sup>4)</sup>                      |
| 6                                                                                   | II/2                           | NaSCN/5               | 10           | trace                                      |
| 7                                                                                   | III/2                          | NaSCN/5               | 10           | n.d. <sup>5)</sup>                         |
| 8                                                                                   | VI/2                           | NaSCN/5               | 10           | n.d. <sup>6)</sup>                         |
| 9                                                                                   | I/2                            | NH <sub>4</sub> SCN/5 | 10           | 71                                         |
| 10                                                                                  | I/2                            | KSCN/5                | 10           | 70                                         |

注: 1) 反应条件: 0.25 mmol S1, PhICF<sub>3</sub>Cl (2 equiv.), NaSCN (5 equiv.), 手动研磨, rt, 10 min; 2) <sup>19</sup>F NMR 产率 (PhCF<sub>3</sub> 内标); 3) 磁力搅拌; 4) 括号内为分离产率; 5) 未监测到产物。

基于上述反应结果, 转而尝试了研磨法在烯烃的全氟烷基化硫氰化反应中的应用。首先按文献 [18] 合成了高碘全氟烷基化试剂 *p*-MePhI(C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>)Cl。如图 1c 所示, 对于非活化烯类底物, 反应能够以

良好至优秀的产率生成相应的产物 14 和 15。据文献报导<sup>[19]</sup>, 全氟烷基高价碘试剂容易与亲核试剂 (Nu) 发生全氟烷基化反应, 形成 Nu-R<sub>F</sub> 产物。比较而言, 在无溶剂研磨反应体系中, 主反应是烯烃的全氟烷基化硫氰化反应, 并未形成 C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>SCN 副产物, 这为制备全氟烷基化合物提供了有效途径。此外, 苯乙烯类底物也能够以 40% 左右的产率得到全氟己基产物 16 和 17。硒氰基团 (SeCN) 对药物分子的活性具有调节作用, 因此, 有机硒氰化物在药物研发中有重要的应用<sup>[20]</sup>。鉴于此, 又考察了无

溶剂研磨条件下烯烃的三氟甲基化硒氰化反应。如图 1d 所示, 以硒氰酸钾作为硒氰源, 将其与烯烃、PhICF<sub>3</sub>Cl 混合后研磨, 10 min 后以乙酸乙酯溶解并做纯化处理。总体来看, 脂肪族烯烃和共轭烯烃都能以中等至优秀的产率 (40%~85%) 生成 β-三氟甲基硒氰化物 18~23。需要说明的是, 所发展的研磨法目前仅适用于端烯和 1,2-二取代烯, 多取代烯在该反应条件下不能转化成预期的双官能团化产物, 烯烃底物全部被回收。

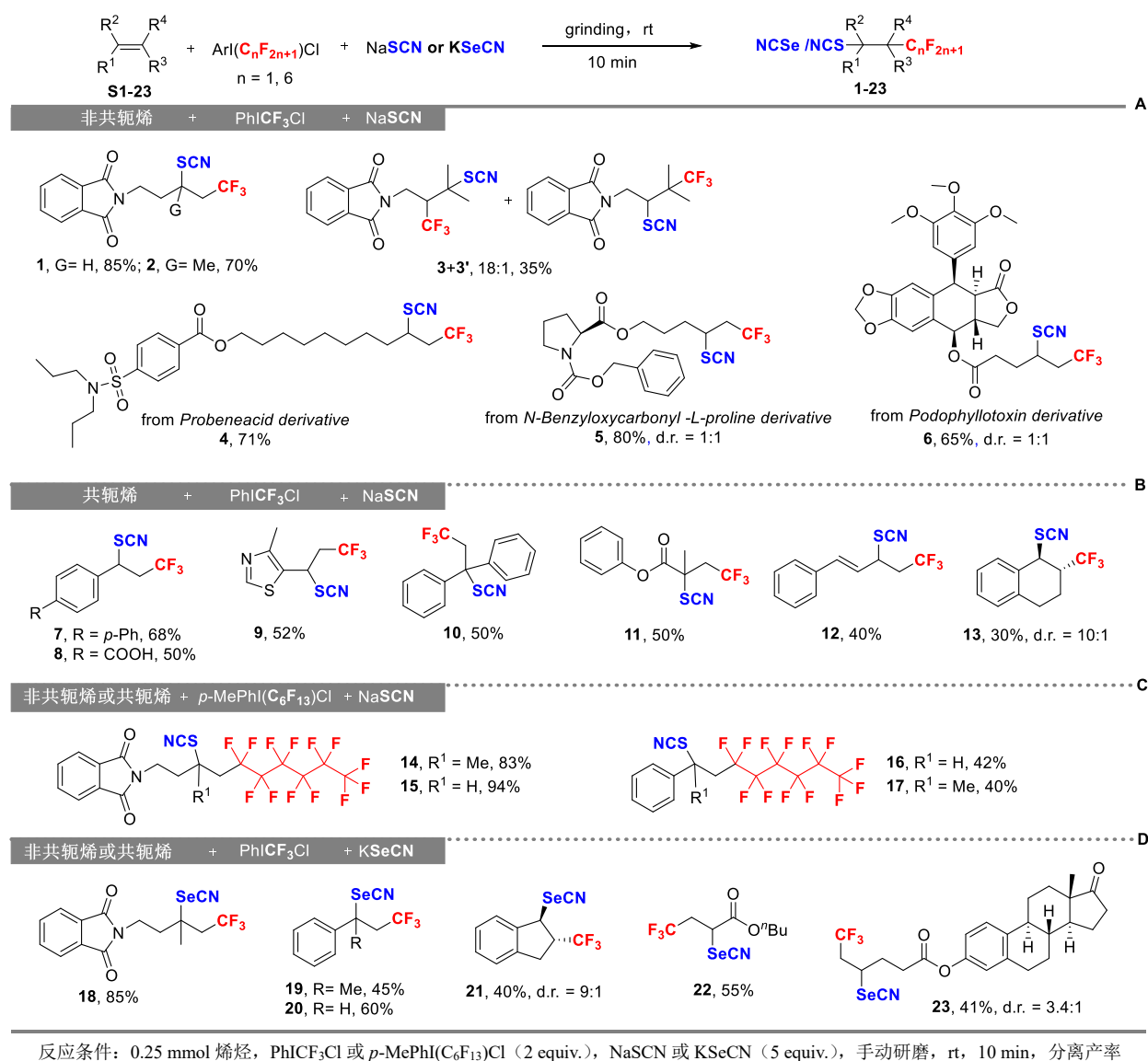


图 2 烯烃的适用范围

Fig.2 Scope of substrates

## 2.3 机理研究

如表 2 所示, 向 S1、PhICF<sub>3</sub>Cl 和 NaSCN 的固



体混合物中加入自由基捕获剂 2,2,6,6-四甲基哌啶-氮-氧自由基 (Tempo), 手动研磨 10 min 后用乙酸乙酯溶解反应混合物, 并进行  $^{19}\text{F}$ NMR 测定 ( $\text{PhCF}_3$  作为内标)。监测结果表明, 产物 1 的生成被极大地抑制, 同时有 80% 的 Tempo- $\text{CF}_3$  的生成 ( $^{19}\text{F}$ NMR 核磁产率以  $\text{PhICF}_3\text{Cl}$  为参照) (Entry 2); 当向体系中加入自由基抑制剂 2,6-二叔丁基对甲酚 (BHT) 时, 几乎没有产物 1 生成 (Entry 3); 而加入 BQ 至固体 3 组分反应体系后, 产物 1 的产率  $< 10\%$  (Entry 4)。综上, 无溶剂研磨反应可能经历自由基反应过程。

表 2 机理研究<sup>注</sup>

| Tab.2 Mechanism studies |                  |                                    |                                                |
|-------------------------|------------------|------------------------------------|------------------------------------------------|
| Entry <sup>1)</sup>     | Additive(equiv.) | Yield of compound 1/% <sup>b</sup> | Yield of Tempo- $\text{CF}_3$ / % <sup>b</sup> |
| 1                       | no               | 87                                 | -                                              |
| 2                       | Tempo/2          | 17                                 | 80                                             |
| 3                       | BHT/4            | trace                              | -                                              |
| 4                       | BQ/2             | 7                                  | -                                              |

注: 1) 反应条件: S1 (0.25 mmol),  $\text{PhICF}_3\text{Cl}$  (2 equiv.), NaSCN (5 equiv.), 手动研磨, 室温, 10 min; 2)  $^{19}\text{F}$ NMR 产率,  $\text{PhCF}_3$  为内标。

基于上述实验结果及文献报道<sup>[21]</sup>, 提出了如图 2 所示的自由基反应机理。首先, 硫氰酸根负离子还原  $\text{PhICF}_3\text{Cl}$ , 释放三氟甲基自由基; 该自由基与烯烃双键加成, 生成的碳自由基中间体 Int-I 经氧化形成碳正离子 Int-II; 之后, Int-II 被硫氰酸根负离子捕获得到三氟甲基硫氰化物产物 (路径 A)。然而, 目前尚不能排除硫氰酸根自由基直接捕获中间体 Int-I 的另一反应路径 (路径 B)。

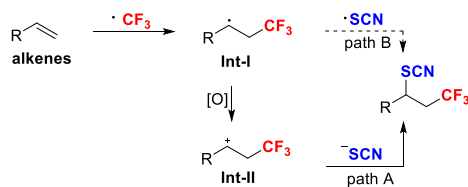


图 3 可能的机理

Fig.3 Plausible mechanism

### 3 结论

本研究通过手动研磨实现了烯烃的三氟甲基化硫氰化/硒氰化反应, 进一步拓展了研磨法的合成应用。该方法无需溶剂和添加剂, 操作简单, 反

应迅速, 可克级放大。机理研究支持自由基氧化还原过程, 其中, 硫氰酸盐既作硫氰化试剂又作单电子还原剂, 通过研磨促进反应的进行。该方法亦可应用于烯烃的全氟烷基化硫氰化反应。结合有机氟化学的发展, 所建立的手动研磨法为将三氟甲基引入有机分子提供了有效途径, 为机械化学和绿色化学方法学研究提供了新思路。

### 参考文献:

- [1] O'hagan D. *ChemBioChem*, 2005, **6**(4): 763.
- [2] Tsukamoto M, Nakamura T, Kimura H, Nakayama H. *J. Pestic. Sci.*, 2021, **46**(2): 125-142.
- [3] Jiang X F. *Chem. Reag.*, 2021, **43**(4): 454-457.  
姜雪峰. 化学试剂, 2021, **43**(4): 454-457.
- [4] Elhalem E, Bailey B N, Docampo R, Ujváry I, Szajnman S H, Rodriguez J B. *J. Med. Chem.*, 2002, **45**(18): 3984-3999.
- [5] Egami H, Sodeoka M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**(32): 8294-8308.
- [6] Mcnaught A D, Wilkinson A. *IUPAC Compendium of Chemical Terminology: The Gold Book*. 2nd ed. Oxford: Blackwell Science, 1997.
- [7] Niu T, Yang T Y, Deng Z B, Jiang L P, Wei H R, Liu Q M, Zhang H F, Guo H Y. *Chem. Reag.*, 2022, **44**(12): 1695-1704.  
牛腾, 杨天宇, 邓周斌, 姜立萍, 魏惠荣, 刘琦敏, 张慧芳, 郭昊岩. 化学试剂, 2022, **44**(12): 1695-1704.
- [8] Pang Y D, Lee J W, Kubota K, Ito H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**(50): 22269.
- [9] Solomin V, Liard M, Jubault P, Castanheiro T. *Org. Chem. Front.*, 2025, **12**(5): 1467-1473.
- [10] Hasiweder T J, Dinh H M, Pandey D K, Sorvanov A, Khusnutdinova J R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025, **64**(33): e202504137.
- [11] Xu C, Song X N, Guo J, Chen S B, Gao J, Jiang J, Gao F Y, Li Y X, Wang M. *Org. Lett.*, 2018, **20**(13): 3933-3937.
- [12] Eisenberger P, Gischig S, Togni A. *Chem.*, 2006, **12**(9): 2579-2586.
- [13] Guo J, Xu C, Liu X W, Wang M. *Org. Biomol. Chem.*, 2019, **17**(8): 2162-2168.
- [14] Xu C, Huang W Q, Zhang R Z, Gao C, Li Y X, Wang M. *J. Org. Chem.*, 2019, **84**(21): 14209-14216.
- [15] Huang W Q, Zhang R Z, Zhang R X, Yu J X, Wang M.

- Org. Chem. Front.*, 2022, **9**(8): 2169-2175.
- [16] Gao C, Liu Y, Zhu H Y, Wang M. *Eur. J. Org. Chem.*, 2023, **26**(45): e202300868.
- [17] Gao C, Liu Y, Li C S, Guo H, Wang S H, Xu C, Wang M. *Chem. Sci.*, 2025, **16**(19): 8561-8568.
- [18] Kuehl C J, Bolz J T, Zhdankin V V. *Synthesis*, 1995, **1995**(3): 312-316.
- [19] Umemoto T. *Chem. Rev.*, 1996, **96**(5): 1757-1778.
- [20] Fourmigué M, Dhaka A. *Coord. Chem. Rev.*, 2020, **403**: 213084.
- [21] Wu D, Fan W, Wu L, Chen P, Liu G. *ACS Catal.*, 2022, **12**(9): 5284-5291.