



Cédric THEUNISSEN

Laboratoire de Chimie Organique,
Service de Chimie et PhysicoChimie Organiques,
Université libre de Bruxelles ULB,
Avenue F. D. Roosevelt 50, CP160/06,
B-1050 Bruxelles, Belgique.
Cedric.Theunissen@ulb.be

Activation de Liaisons Carbone – Azote et Utilisation des Sels d'Ammonium comme Précurseurs de Radicaux

Résumé

L'activation de liaisons généralement considérées comme inertes telles que les liaisons C-N revêt une importance fondamentale pour le développement de nouveaux procédés de synthèse innovants, efficaces et plus respectueux de l'environnement. Malgré des progrès récents, la génération de radicaux par activation de liaisons C-N souffre encore de limitations liées à l'utilisation de précurseurs de radicaux loin d'être idéaux. Dans ce contexte, les sels d'ammonium constituent une alternative de choix et un intérêt grandissant pour leur activation s'est manifesté au cours des dernières années. Cet article décrit nos travaux récents concernant l'activation de sels d'ammonium par catalyse photorédox à l'iridium et l'exploitation des radicaux ainsi formés pour le développement de réactions d'hydrodéamination et de couplages radicalaires. Finalement, la voltammétrie cyclique a été exploitée pour rationaliser les profils de réactivité observés expérimentalement.

Carbon – Nitrogen Bond Activation and Use of Ammonium Salts as Convenient Radical Precursors

Abstract

The activation of inert bonds such as C-N bonds is of prime importance for the development of new, innovative and eco-friendly chemical processes. Despite recent progress, the generation of radicals by C-N bond activation still suffers

from the use of radical precursors far from being ideal. In this context, ammonium salts constitute an attractive alternative and a growing interest has been devoted to their activation in the past few years. This article describes our recent work on the activation of ammonium salts using iridium photoredox catalysis and the use of the corresponding radicals for the development of hydrodeamination reactions and radical couplings. Finally, cyclic voltammetry was exploited to rationalize the reactivity profile observed experimentally.

Keywords

C-N bond activation ; Radical chemistry ;
Ammonium salts ; Photoredox catalysis

1. Introduction générale : importance de l'activation de liaisons carbone – azote

L'importance fondamentale de la synthèse organique dans notre vie quotidienne et dans différents domaines tels que la chimie médicinale, la biologie, les polymères ou encore en science des matériaux est indéniable. Il en résulte une demande toujours plus forte pour la mise au point de nouvelles méthodes de synthèse permettant la préparation de molécules organiques complexes ou biologiquement actives. Ces méthodes doivent être toujours plus efficaces, rapides et respectueuses de l'environnement afin de réduire l'empreinte environnementale de la chimie de synthèse sur l'environnement. Au vu de la crise

énergétique actuelle, il est également impératif de s'affranchir de l'utilisation de matières premières issues du pétrole qui restent encore surexploitées dans l'industrie chimique de nos jours. Ces exigences requièrent le développement de nouvelles stratégies pour assembler rapidement des molécules organiques complexes au départ de réactifs simples, peu coûteux et renouvelables. Dans cette optique, l'activation de liaisons traditionnellement considérées comme inertes revêt une importance cruciale puisqu'elle ouvre de nouvelles perspectives en synthèse organique moderne pour l'élaboration de voies de synthèse innovantes et reposant sur l'utilisation de matières premières bio-sourcées. Si l'activation de liaisons carbone – hydrogène a profondément impacté la synthèse organique, celle de liaisons carbone – azote est restée sous exploitée pendant longtemps, probablement à cause de leur énergie de dissociation élevée qui les rend très stables et donc peu réactives. Néanmoins, l'activation de liaisons C-N présente un énorme potentiel pour le développement de procédés plus respectueux de l'environnement puisque les amines, et nombre de leurs dérivés, sont maintenant facilement obtenues au départ de la biomasse, grâce notamment à la valorisation de la lignine et de la chitine [1]. Le développement de nouveaux procédés innovants reposant sur l'activation de liaisons C-N au départ de matières premières renouvelables, simples et peu coûteuses aura très certainement un impact majeur sur la chimie de synthèse et dans de nombreux autres domaines dans les années à venir.

2. Activation radicalaire de liaisons carbone – azote

2.1. Principaux précurseurs de radicaux dérivés d'amines

Au cours de la dernière décennie, un intérêt grandissant s'est manifesté pour l'activation de liaisons carbone – azote mais les procédés faisant intervenir la génération et l'exploitation d'espèces radicalaires sont restés sous-exploités malgré un potentiel évident [2-4]. En effet, la chimie radicalaire est connue depuis des décennies pour promouvoir une variété de

transformations avec des niveaux d'efficacité et de sélectivité particulièrement élevés [5]. Son utilisation est cependant restée limitée pendant longtemps par la nécessité d'utiliser des dérivés de l'étain ou des peroxydes, particulièrement toxiques et dangereux, qui ont drastiquement restreint son intérêt synthétique. Plusieurs stratégies, telles que la catalyse photorédox [6-7], la catalyse à l'aide de métaux de transition [8] et l'électrochimie [9-10], ont récemment été développées pour faciliter la génération et mieux contrôler la réactivité des radicaux en conditions douces, permettant ainsi de pallier cette limitation majeure.

La génération de radicaux par activation de liaisons carbone – azote nécessite généralement de pré-activer les amines de départ afin de générer des précurseurs de radicaux plus réactifs. A l'heure actuelle, les principaux précurseurs de radicaux dérivés d'amines sont les sels de diazonium [11-12], les sels de Katritzky [13] ainsi que, dans une moindre mesure, les imines rédox-actives [14-15] (Figure 1). Ces dérivés ont en effet déjà prouvé leur efficacité dans une série de transformations radicalaires donnant accès à différentes molécules d'importance en synthèse organique moderne, et trois exemples représentatifs sont brièvement présentés à la Figure 1. Les sels de diazonium ont notamment été activés par catalyse photorédox et couplés à des hétérocycles riches en électrons pour la synthèse de biaryles, qui sont des motifs d'une grande importance en synthèse organique et en chimie médicinale [16]. Plus récemment, l'utilisation de la catalyse au nickel a été mise à profit pour générer des radicaux au départ de divers sels de Katritzky et promouvoir des réactions de couplages croisés avec des acides boroniques en conditions douces [17]. Finalement, l'activation d'imines rédox-actives par catalyse photorédox a également été exploitée pour le développement de nouvelles réactions de Giese offrant un accès rapide et efficace à divers composés possédant un atome de carbone quaternaire [14]. Malgré un intérêt évident, ces composés souffrent néanmoins de diverses limitations qui impactent sévèrement leur utilité synthétique. Les sels de diazonium permettent en effet de générer des radicaux aryles avec une excellente économie

d'atomes (diazote libéré comme sous-produit de la réaction) mais leur utilisation pose problème en terme de sécurité de par leur caractère explosif. Les sels de Katritzky et les imines rédox-actives permettent quant à eux de générer des radicaux alkyles en conditions douces mais avec une très mauvaise économie d'atomes. L'activation et le clivage des liaisons C-N d'intérêt de ces précurseurs s'accompagnent en effet de la génération de sous-produits particulièrement volumineux (la 2,4,6-triphénylpyridine et le 2,4,6-triméthoxybenzotrile) qui sont très souvent plus lourds que les radicaux alkyles d'intérêt. Afin de pallier ces limitations, il est donc nécessaire de développer de nouveaux procédés

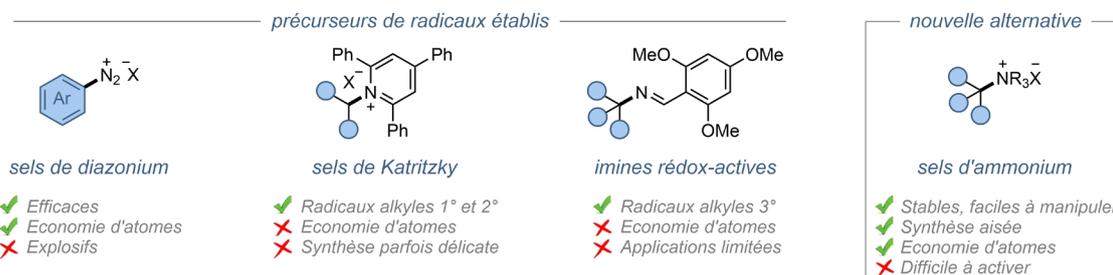
reposant sur l'activation de liaisons C-N au départ de précurseurs de radicaux plus attractifs. Dans cette optique, les sels d'ammonium constituent une alternative particulièrement intéressante puisqu'ils sont stables, non-toxiques, sûrs d'utilisation et facilement synthétisables à grande échelle [18]. Ils sont également particulièrement attractifs en termes d'économie d'atomes puisque le clivage de leur liaison C-N s'accompagne de la génération d'une simple trialkylamine comme seul sous-produit de la réaction. En conséquence, un intérêt marqué s'est manifesté au cours des dernières années pour le développement de nouveaux procédés de synthèse au départ de sels d'ammonium [19].

Stratégie générale pour l'activation radicalaire de liaisons C-N



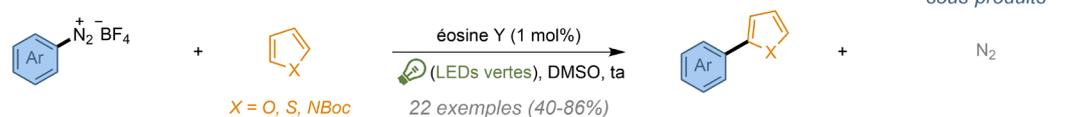
catalyse photorédox catalyse métallique électrochimie

Principaux précurseurs de radicaux

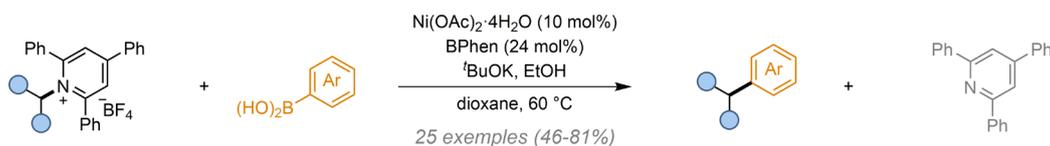


Transformations représentatives

Synthèse de biaryles au départ de sels de diazonium



Couplages croisés au départ de sels de Katritzky



Réactions de Giese au départ d'imines rédox-actives

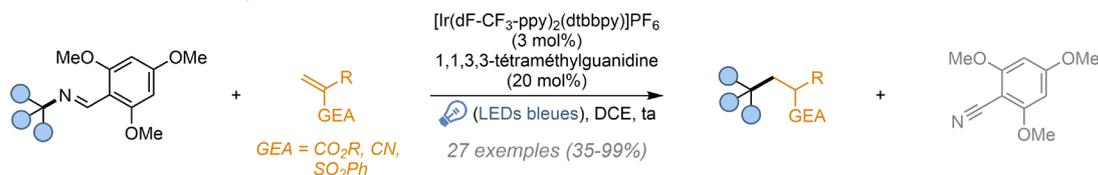


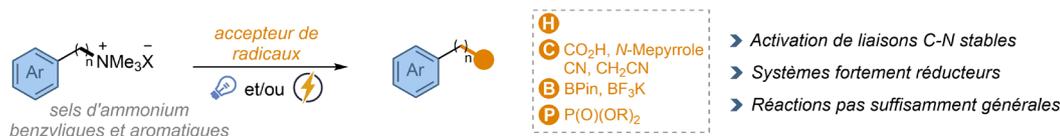
Figure 1. Activation radicalaire de liaisons C-N : stratégie générale, principaux précurseurs de radicaux et transformations représentatives.

2.2. Activation radicalaire de sels d'ammonium : état de l'art

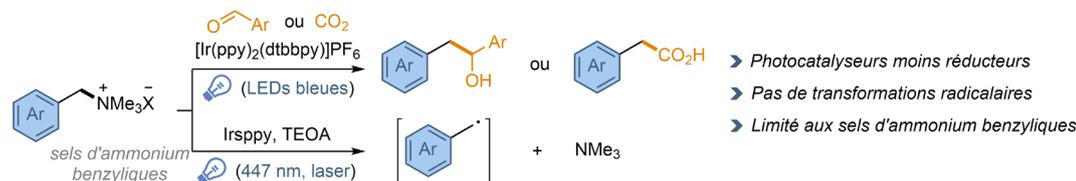
Si la plupart des procédés de déamination développés au départ des sels d'ammonium reposent sur une activation par addition oxydante sur un catalyseur métallique, leur activation radicalaire est longtemps restée peu décrite à cause de la difficulté associée à leur réduction. Au cours des dernières années, plusieurs procédés de déamination radicalaires élégants ont été décrits au départ de sels d'ammonium, certains reposant notamment sur l'utilisation de la catalyse photorédox et de l'électrochimie. Certains sels d'ammonium benzyliques et aromatiques ont ainsi pu être engagés dans des réactions de réduction [20-23], de carboxylation [24-25], d' amino/alcoxycarbonylation [26], de borylation [27-31], de phosphorylation [32] et de cyanation/cyanométhylation [33] radicalaires (Figure 2). Ces procédés efficaces restent néanmoins limités en termes de praticité et de champs d'application, ne donnant en effet accès qu'à un panel relativement restreint de composés. De plus, la plupart des systèmes décrits sont particulièrement réducteurs, ce qui peut poser des problèmes en termes de compatibilité vis-à-vis de certains groupements fonctionnels sensibles

à la réduction. Dans ce contexte, l'utilisation de la catalyse photorédox reposant sur l'emploi de complexes d'iridium pour l'activation de sels d'ammonium benzyliques constitue une perspective attrayante. En revanche, celle-ci est restée limitée à la double réduction de sels d'ammonium benzyliques puis addition des carbanions benzyliques correspondants sur des dérivés de benzaldéhydes et du dioxyde de carbone [34], ainsi qu'à la dégradation du chlorure de benzyltriméthylammonium à l'aide d'un laser et *via* un mécanisme à deux photons [35-36]. Bien qu'élégants, ces travaux n'exploitent donc pas pleinement le potentiel synthétique des sels d'ammonium en tant que précurseurs de radicaux. Par conséquent, nous nous sommes intéressés à étendre l'utilisation de la photocatalyse à l'iridium afin 1) d'activer des sels d'ammonium aromatiques mais également 2) d'engager ces sels d'ammonium benzyliques et aromatiques dans des réactions d'hydrodéamination et dans des couplages radicalaires. Nous nous sommes concentrés sur l'utilisation de complexes d'iridium comme photocatalyseurs qui prédomine à l'heure actuelle par rapport à celle de complexes de ruthénium et de cuivre. En effet, les complexes d'iridium sont caractérisés par une forte absorption dans

Sels d'ammonium en tant que précurseurs de radicaux



Activation de sels d'ammonium par catalyse photorédox à l'iridium (précédents)



Fonctionnalisation radicalaire par catalyse photorédox à l'iridium (notre travail)



Figure 2. Activation radicalaire de sels d'ammonium : état de l'art et fonctionnalisation radicalaire par photocatalyse à l'iridium.

le domaine du visible, une luminescence intense et de longs temps de vie à l'état excité (de l'ordre de plusieurs centaines de nanosecondes à quelques microsecondes), tandis que leur grande modularité permet en outre d'accéder à une large gamme de potentiels d'oxydation et de réduction. Les principaux résultats obtenus au cours de ces travaux sont décrits dans les paragraphes suivants.

3. Utilisation des sels d'ammonium comme précurseurs de radicaux par catalyse photorédox à l'iridium

3.1. Hydrodéamination de sels d'ammonium benzyliques et aromatiques

Nous avons débuté notre étude par la mise au point d'une réaction d'hydrodéamination de sels d'ammonium benzyliques pour laquelle le système optimal repose sur l'utilisation de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$ comme photocatalyseur et d'un excès de la base de Hünig ($(i\text{Pr})_2\text{NEt}$) comme réducteur sacrificiel dans de l'acétonitrile à température ambiante (ta) et sous irradiation avec de la lumière bleue. Dans ces conditions, le champ d'application de la réaction a pu être évalué et divers sels d'ammonium benzyliques ont pu être aisément réduits (Schéma 1). Outre la réduction du sel d'ammonium **1a** utilisé comme substrat modèle lors de l'étape d'optimisation (83%), d'autres groupements aromatiques sont également tolérés, comme illustré par la réduction des sels d'ammonium **1b-d** avec de bons rendements (63-74%). La présence de substituants électroattracteurs tels qu'un cyano **3f**, un ester méthylique **3g** ou un groupement trifluorométhyle **3h** est également bien tolérée (54-95%) tandis que celle de substituants électrodonneurs tels qu'un 3-OBn **3i** ou un 4-Me **3j** inhibe totalement la réaction. Contre toute attente, une absence de réactivité similaire a également été observée au départ du sel d'ammonium benzylique non substitué **1k**. En revanche, la substitution de la position benzylique avec des groupements variés (méthyle, phényle, ester éthylique) est bien tolérée, comme le montre la réduction des sels d'ammonium **1l-n** (60-86%). Finalement,

l'activation de sels d'ammonium dérivés de la pyrrolidine **5** (62%) et du DABCO **6** (77%) a également pu être démontrée.

Par la suite, nous nous sommes intéressés à l'activation plus délicate de sels d'ammonium aromatiques. Celle-ci a nécessité une ré-optimisation des conditions réactionnelles qui reposent maintenant sur l'utilisation d'un photocatalyseur plus réducteur ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$) et d'un mélange de base de Hünig et d'acide formique comme réducteur sacrificiel, toujours dans de l'acétonitrile à température ambiante et sous irradiation avec de la lumière bleue. Dans ces conditions, une variété de sels d'ammonium aromatiques a pu être activée et un profil de réactivité similaire à celui de leurs congénères benzyliques a été observé (Schéma 1). Plusieurs sels d'ammonium biaryliques ont pu être aisément réduits pour fournir les produits de réduction correspondants **4a-d** avec des rendements modérés à excellents (50-99%). A titre de note, la diminution de la charge catalytique à 0.25 mol% a permis de maintenir un excellent niveau de réactivité pour la réduction de **2a** en **4a** (88%). À nouveau, la présence de groupements attracteurs tels qu'un cyano **4f**, des esters méthylique **4g** et benzylique **4h** ou encore un groupement trifluorométhyle **4i** est bien tolérée (36-85%) tandis que celle de groupements électrodonneurs et l'absence de substitution inhibent totalement la réaction, aucune trace des produits de réduction correspondants **4j-m** n'étant observée dans ces cas. Enfin, la réduction de sels d'ammonium dérivés de la pyrrolidine **7** et de la morpholine **8** a permis d'obtenir le biphenyle correspondant avec des rendements de 52% et 81%, respectivement.

3.2. Couplages radicalaires au départ de sels d'ammonium aromatiques

Après avoir procédé à la réduction des radicaux benzyliques et aryles, nous avons cherché à exploiter ces derniers pour la création de nouvelles liaisons carbone – carbone et carbone – hétéroatome en les piégeant avec différents accepteurs de radicaux connus pour réagir rapidement avec des espèces radicalaires. En effet, le succès du développement de ces couplages

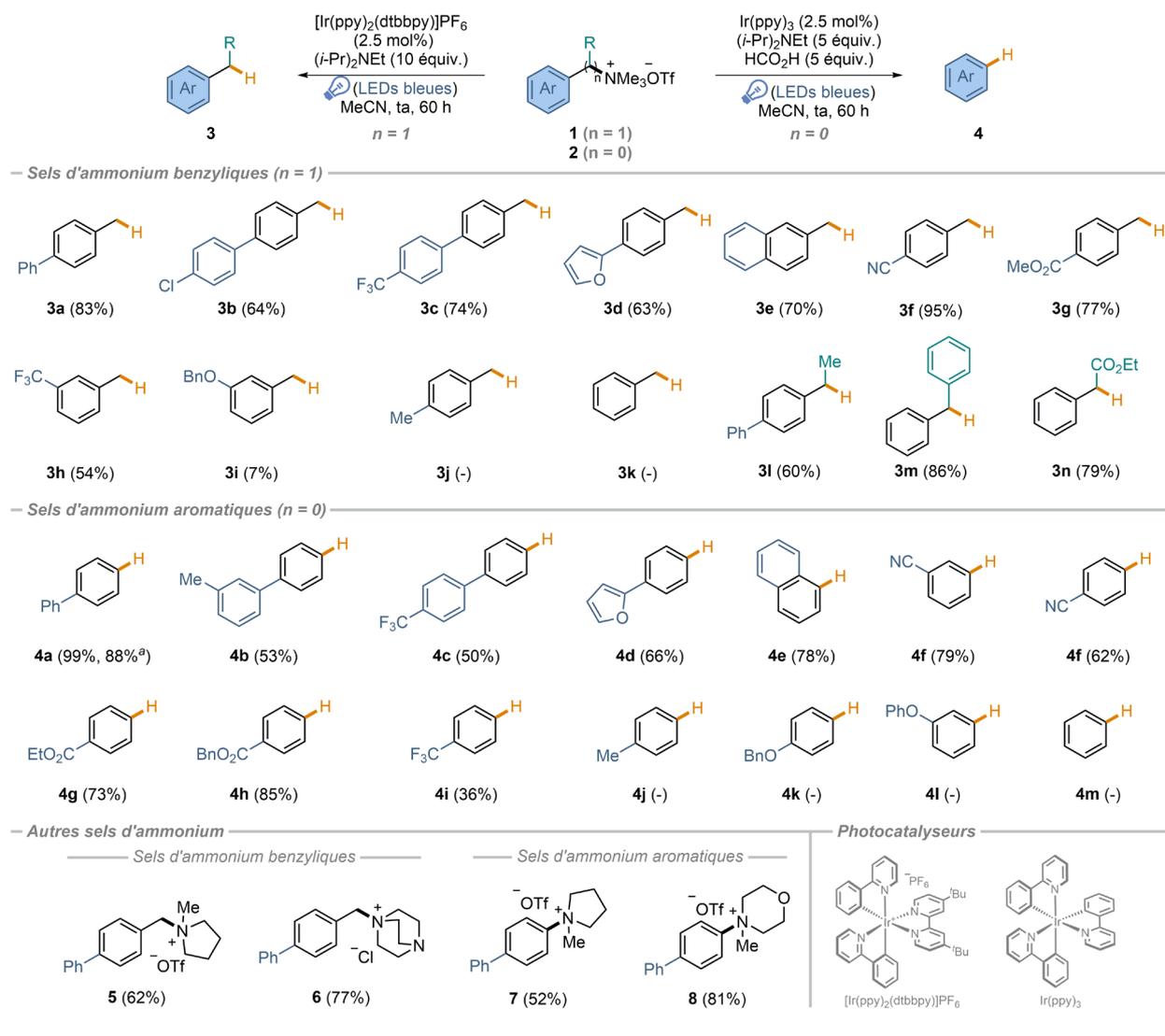


Schéma 1. Hydrodéamination de sels d'ammonium benzyliques et aromatiques : champ d'application. ^aRéaction effectuée avec 0.25 mol% de photocatalyseur.

radicalaires au départ de sels d'ammonium repose sur la capacité des accepteurs de radicaux à piéger les radicaux aryles plus rapidement que le transfert d'un atome d'hydrogène depuis le réducteur sacrificiel ou que leur sur-réduction en anion aromatique [37]. Comme illustré au Schéma 2, différents couplages radicalaires ont ainsi pu être effectués au départ du sel d'ammonium aromatique **2a** tels qu'une réaction d'arylation avec du *N*-méthylpyrrole **9**, une réaction d'addition avec du 1,1-diphényléthylène **11**, ainsi que des réactions de borylation et de phosphorylation à l'aide de bis(pinacolato)dibore **13** et de phosphite de triéthyle **15**. Dans tous les cas, le couplage est favorisé par rapport à la réduction compétitive, le

biphényle **4a** correspondant n'ayant été observé qu'à l'état de traces.

3.3. Quenching de luminescence (Stern-Volmer)

Après avoir étudié l'activation des sels d'ammonium benzyliques et aromatiques à l'aide de photocatalyseurs d'iridium, nous nous sommes intéressés au mécanisme du clivage de leur liaison C-N par le biais d'études de quenching de luminescence de type Stern-Volmer qui évaluent la diminution de la luminescence d'un photocatalyseur à l'état excité en présence d'une quantité grandissante d'un quencheur. Dans notre cas, ces études ont permis de montrer que

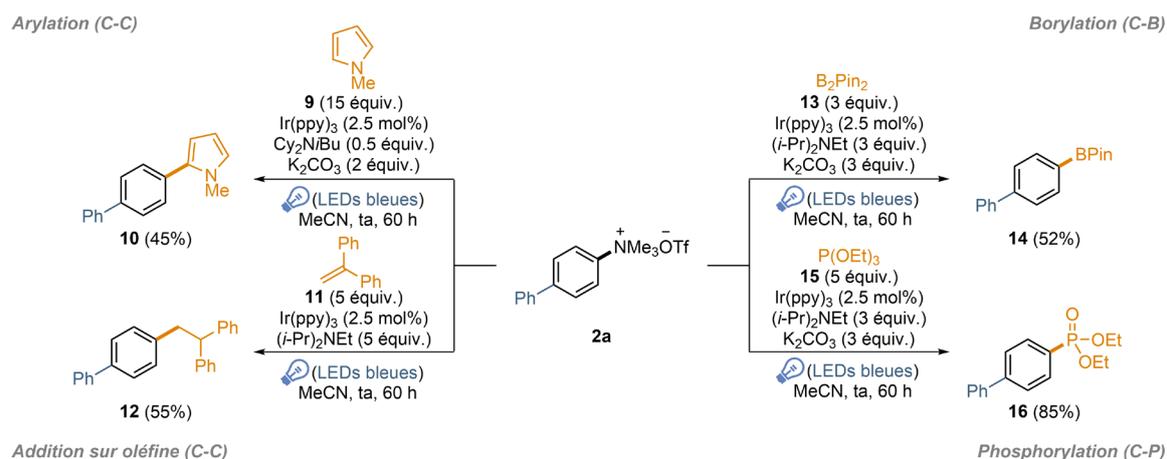


Schéma 2. Couplages radicalaires entre le sel d'ammonium aromatique **2a** et différents accepteurs de radicaux.

les sels d'ammonium benzyliques étaient moins enclins à quencher le photocatalyseur à l'état excité $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6^*$ que la base de Hünig tandis que l'inverse est observé pour les sels d'ammonium aromatiques qui quenchent plus efficacement le photocatalyseur à l'état excité $\text{Ir}(\text{ppy})_3^*$ que la base d'Hünig (Figure 3). Ces résultats suggèrent que des cycles de quenching différents opèrent pour les deux types de sels d'ammonium étudiés au cours de ce travail.

3.4. Détermination des potentiels rédox par voltammétrie cyclique

Afin de rationaliser les différences marquées de réactivité observées pour les différents sels d'ammonium benzyliques et aromatiques, nous nous sommes ensuite attachés à déterminer leurs potentiels rédox par voltammétrie cyclique. Comme illustré à la Figure 3 ci-après, tous les sels d'ammonium présentent des potentiels rédox fortement négatifs allant de -1.70 à -2.47 V vs ECS, ce qui illustre bien la difficulté que représente leur réduction. On remarque également que la substitution des sels d'ammonium a une forte influence sur leur potentiel rédox. En effet, les sels d'ammonium neutres **1k** et **2m** et riches en électrons **1i,j** et **2j-l** sont sensiblement plus difficiles à réduire que les dérivés substitués par des groupements électroattracteurs **1f-h** et **2f,f',g,i**. Les sels d'ammonium substitués par des cycles aromatiques **1a** et **2a** présentent quant

à eux des potentiels rédox intermédiaires, tandis que substituer la position benzylique facilite également la réduction des sels d'ammonium correspondants **1l-n**. Ces tendances sont valables à la fois pour les sels d'ammonium benzyliques et aromatiques et concordent parfaitement avec les profils de réactivité observés lors de l'étude des champs d'application des réactions d'hydrodéamination. L'utilisation de photocatalyseurs d'iridium permet donc d'activer efficacement les sels d'ammonium benzyliques et aromatiques pauvres en électrons et substitués par des groupements aromatiques tandis que les dérivés riches en électrons sont plus difficiles à activer. Finalement, il existe une différence notable entre les potentiels rédox des sels d'ammonium et ceux des photocatalyseurs d'iridium utilisés qui suggère que ces derniers ne devraient pas être suffisamment réducteurs que pour activer la liaison C-N des sels d'ammonium d'intérêt. De telles différences pourraient signifier que les cycles de quenching conventionnels en catalyse photorédox ne sont pas d'application dans le cas présent, même si ceci a déjà été observé avec $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ qui a déjà été exploité pour l'activation de composés possédant des potentiels rédox plus bas que -2.0 V vs ECS [38-39]. De plus amples études mécanistiques sont donc nécessaires afin de déterminer avec précision le mécanisme d'activation des liaisons carbone – azote des sels d'ammonium par catalyse photorédox à l'iridium.

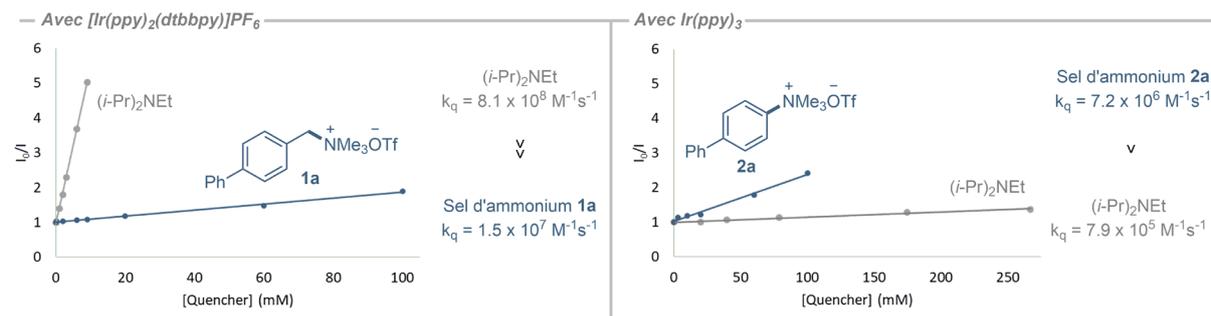
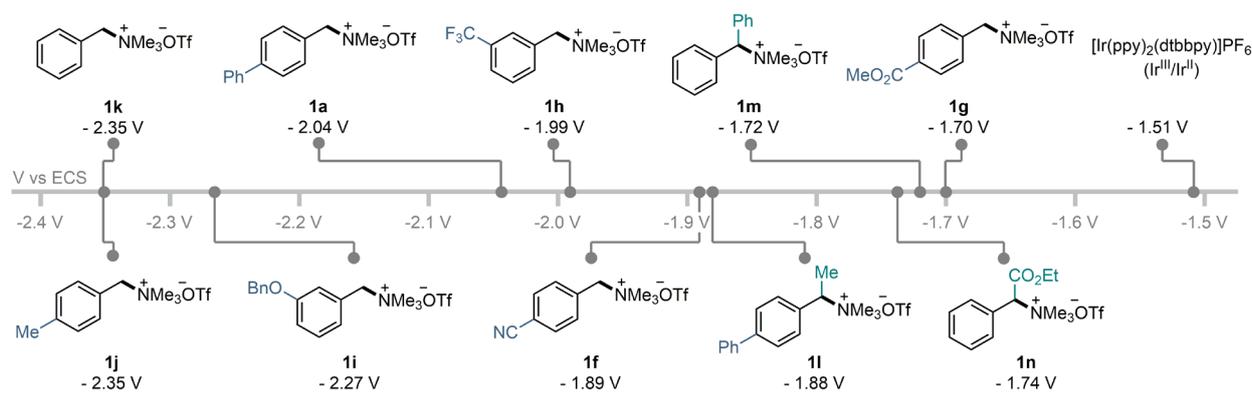
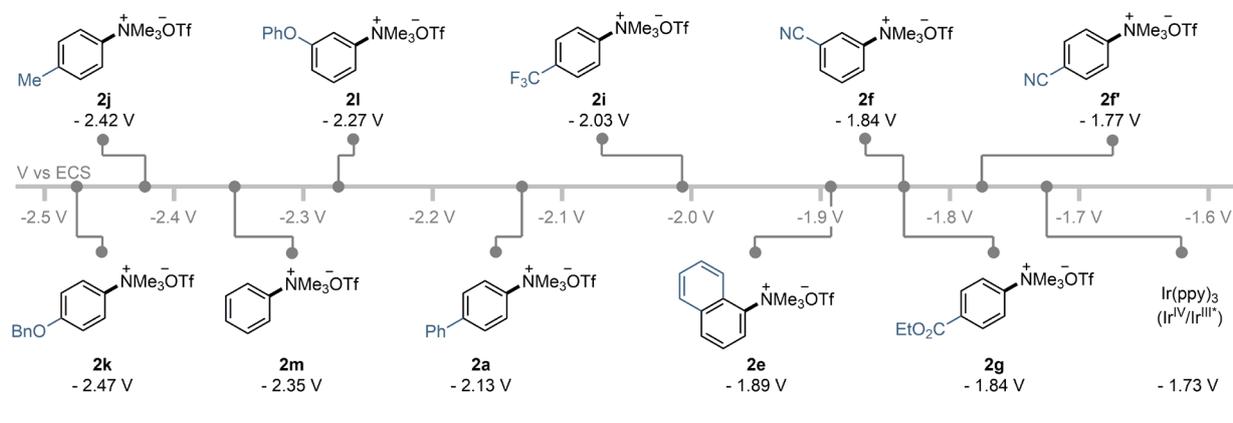
Quenching de luminescence (Stern-Volmer)

Echelle de potentiels rédox de sels d'ammonium benzyliques

Echelle de potentiels rédox de sels d'ammonium aromatiques


Figure 3. Etudes de quenching de luminescence et échelles de potentiels rédox de différents sels d'ammonium représentatifs.

3.5. Conclusion

Si l'activation de liaisons traditionnellement considérées comme inertes telles que les liaisons C-N ouvre de nouvelles perspectives en synthèse organique moderne, le développement de nouvelles stratégies reste nécessaire afin d'exploiter pleinement les amines en tant que matières premières renouvelables. En chimie radicalaire, de récents progrès ont permis de

faciliter l'utilisation des amines et de certains de leurs dérivés comme précurseurs de radicaux même si plusieurs limitations persistent, limitant de ce fait l'intérêt synthétique des procédés correspondants. Dans ce but, l'utilisation des sels d'ammonium comme précurseurs de radicaux plus attractifs a récemment été décrites et celle-ci permet de pallier certaines limitations tout en ouvrant de nouvelles perspectives dans le domaine.

Au cours de notre étude, nous avons pu décrire l'activation de la liaison C-N au sein de sels d'ammonium benzyliques et aromatiques par catalyse photorédox à l'iridium et leur exploitation dans des réactions d'hydrodédamination et dans des couplages radicalaires permettant la formation de nouvelles liaisons C(sp²)C, C(sp²)B et C(sp²)P [40]. La détermination des potentiels rédox d'une série de sels d'ammonium a permis de rendre compte des profils de réactivité observés expérimentalement, ce qui devrait également permettre de mieux prédire la réactivité des sels d'ammonium en conditions réductrices et ainsi faciliter le développement de nouveaux systèmes d'activation dans le futur.

Remerciements

Ce travail a bénéficié de financements provenant du F.R.S-FNRS, de l'Université libre de Bruxelles (ULB, projet ARC - ENLIGHTEN ME) et du programme EoS (BIOFACT, Projet N° O019618F). L'auteur remercie également le F.R.S-FNRS pour des mandats de *Chargé de recherches* et de *Collaborateur scientifique*, le Dr. J. Annibaleto et le Dr. C. Jacob (ULB) pour leur participation aux travaux de recherche décrits, ainsi que le Pr. G. Evano (ULB).

Références

- [1] V. Froidevaux, C. Negrell, S. Caillol, J.-P. Pascault, B. Boutevin, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 14181.
- [2] K. Ouyang, W. Hao, W.-X. Zhang, Z. Xi, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12045.
- [3] Q. Wang, Y. Su, L. Li, H. Huang, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 1257.
- [4] J. García-Cárceles, K. A. Bahou, J. F. Bower, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 12738.
- [5] *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*; C. Chatgililoglu, A. Studer, Eds.; Chechester, **2012**.
- [6] J. M. R. Narayanam, C. R. J. Stephenson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 102.
- [7] C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322.
- [8] A. Kaga, S. Chiba, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 4697.
- [9] E. J. Horn, B. R. Rosen, P. S. Baran, *ACS Cent. Sci.* **2016**, *2*, 302.
- [10] S. Möhle, M. Zirbes, E. Rodrigo, T. Gieshoff, A. Wiebe, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6018.
- [11] C. Galli, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 765.
- [12] D. P. Hari, B. König, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4734.
- [13] S. L. Rössler, B. J. Jelier, E. Magnier, G. Dagousset, E. M. Carreira, A. Togni, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 9264.
- [14] M. A. Ashley, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 18310.
- [15] J. R. Dorsheimer, M. A. Ashley, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 19294.
- [16] D. P. Hari, P. Schroll, B. König, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2958.
- [17] C. H. Basch, J. Liao, J. Xu, J. J. Piane, M. P. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5313.
- [18] J. B. Washington, M. Assante, C. Yan, D. McKinney, V. Juba, A. G. Leach, S. E. Baillie, M. Reid, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 6949.
- [19] Z.-X. Wang, B. Yang, *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 1057.
- [20] B. Yan, Y. Zhou, J. Wu, M. Ran, H. Li, Q. Yao, *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 5244.
- [21] C. P. Chernowsky, A. F. Chmiel, Z. K. Wickens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 21418.
- [22] A. F. Chmiel, O. P. Williams, C. P. Chernowsky, C. S. Yeung, Z. K. Wickens, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 10882.
- [23] C. M. Hendy, G. C. Smith, Z. Xu, T. Lian, N. T. Jui, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 8987.
- [24] D.-T. Yang, M. Zhu, Z. J. Schiffer, K. Williams, X. Song, X. Liu, K. Manthiram, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 4699.
- [25] J.-J. Brunet, C. Sidot, P. Caubere, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1919.
- [26] A. M. Veatch, S. Liu, E. J. Alexanian, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202210772.
- [27] X. Kong, L. Lin, Q. Chen, B. Xu, *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 702.
- [28] A. M. Mfuh, J. D. Doyle, B. Chhetri, H. D. Arman, O. V. Larionov, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2985.
- [29] S. Jin, H. T. Dang, G. C. Haug, R. He, V. D. Nguyen, V. T. Nguyen, H. D. Arman, K. S. Schanze, O. V. Larionov, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 1603.
- [30] S. Wang, H. Wang, B. König, *Chem.* **2021**, *7*, 1653.
- [31] M. Li, S. Liu, H. Bao, Q. Li, Y.-H. Deng, T.-Y. Sun, L. Wang, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 4909.
- [32] L. Pan, A. S. Kelley, M. V. Cooke, M. M. Deckert, S. Lahlhac, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2022**, *10*, 691.
- [33] X. Kong, Y. Wang, Y. Chen, X. Chen, L. Lin, Z.-Y. Cao, *Org. Chem. Front.* **2022**, *9*, 1288.
- [34] L.-L. Liao, G.-M. Cao, J.-H. Ye, G.-Q. Sun, W.-J. Zhou, Y.-Y. Gui, S.-S. Yan, G. Shen, D.-G. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 17338.
- [35] C. Kerzig, X. Guo, O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 2122.
- [36] B. Pfund, D. M. Steffen, M. R. Schreier, M.-S. Bertrams, C. Ye, K. Börjesson, O. S. Wenger, C. Kerzig *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 10468.
- [37] C. P. Andrieux, J. Pinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14801.
- [38] K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1431.
- [39] J. D. Nguyen, E. M. D'Amato, J. M. R. Narayanam, C. R. J. Stephenson, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 854.
- [40] J. Annibaleto, C. Jacob, C. Theunissen, *Org. Lett.* **2022**, *24*, 4170.