

铜催化的串联环化反应研究进展

单系宇¹, 强泳侨^{1,2}, 何华锋^{*1}

(1. 济宁医学院 药学院, 山东 日照 276826;

2. 山东第一医科大学(山东省科学院) 药学院(药物研究所), 山东 济南 271016)

摘要:铜催化的串联环化反应, 凭借条件温和、原子经济性高、反应高效受到合成化学研究人员的广泛关注。系统梳理近年来铜催化的串联环化反应, 以便相关领域研究人员更准确、更便捷认识铜催化的串联环化反应, 进而开展更深入的拓展。文章依据串联反应中铜催化中心的价态, 结合铜盐的参与程度, 分别介绍了单一亚铜盐、亚铜盐协同参与、单一二价铜盐催化以及二价铜盐协同参与的串联环化反应。结合绿色化学要求以及铜盐催化反应涉及的配体、反应拓展可能性, 指出未来铜催化的串联环化反应的研究热点与方向。

关键词:铜催化; 串联反应; 亚铜盐; 二价铜; 杂环化合物

中图分类号: O621.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2025)01-0009-08

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0354

Advances in Copper-Catalyzed Tandem Cyclization Reaction SHAN Xi-yu¹, QIANG Yong-qiao^{1,2}, HE Hua-Feng^{*1} (1. School of Pharmacy, Jining Medical University, Rizhao 276826, China; 2. School of Pharmaceutical Sciences & Institute of Materia Medica, Shandong First Medical University & Shandong Academy of Medical Sciences, Jinan 271016, China)

Abstract: Tandem cyclization reaction catalyzed by copper had been widely concerned by researchers in synthetic chemistry due to its mild conditions, high atomic economy, and high reaction efficiency. Tandem cyclization reactions catalyzed by copper disclosed in recent years were reviewed, so that more precision and more flexible understanding as well as extensive expansion could be achieved. According to the valence state of the copper catalytic center in the reaction and the participation degree of copper salt, the single cuprous salt, cuprous salt co-participation, single bivalent copper salt catalysis and bivalent copper salt co-participation tandem cyclization reactions were introduced respectively. According to the requirements of green chemistry, ligands involved in copper catalyzed reaction and the possibility of reaction expansion, the research hotspot and direction of copper catalyzed tandem cyclization reaction in the future are proposed.

Key words: Copper-catalyzed; cascade reaction; Cu(I); Cu(II); heterocyclic compound

过渡金属催化的化学反应, 以其高效、高选择性成为化学研究的热点, 在新化学键构建、复杂分子合成等领域蓬勃发展, 相关理论研究愈发深入, 众多突破性成果不断涌现。相比于钯、铂、钌、铑、金等稀有的贵金属, 铜分布广泛、价廉易得, 且在催化反应中有着更普遍的应用。现代有机化学研究中, 铜催化的偶联反应是构建碳-碳键(C—C)、碳-杂键(C—X)的最重要和最古老的反应之一, 在 Chan-Lam 偶联反应、Glaser 偶联反应、Sonogashira 偶联反应、Ullmann 偶联反应等经典人名反应中, 均有铜催化的参与^[1]。

Cu 在催化过程中呈现出的 Cu⁰、Cu^I、Cu²、Cu³ 等多个氧化态^[2] 源于其独特的外层价电子排布(3d¹⁰4s¹), 且由于 d 轨道收缩的原因, 其 4s 和 3d 轨道的能量相近, 可杂化形成等价的 dsp² 杂化轨道, 以容纳电子, 进而配位形成活性金属配合物

中间态。例如, 余训明等^[3] 指出形成正方形或平面四边形结构的 CuCl₂ 分子(图 1), 其中心的 Cu²⁺ 即以 dsp² 杂化的方式提供 4 个空轨道, 用于容纳配体的孤对电子, 形成金属配合物。

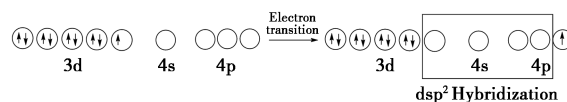


图 1 Cu²⁺ 外层电子排布示意

Fig.1 Outer electron configuration of Cu²⁺

近年来, 随着绿色化学、环境友好型化学的内在要求不断提高, 原子经济性强、催化效能高成为

收稿日期: 2024-06-28; 修回日期: 2024-09-24

作者简介: 单系宇(2002-), 女, 山东日照人, 本科生, 主要从事药物分子设计与合成研究。

通讯作者: 何华锋, E-mail: captainhuafeng@mail.jnmc.edu.cn。

化学工作者开发新反应的首要着眼点。串联反应 (Cascade Reaction), 又称多米诺反应、级联反应, 通过底物结构的精巧设计, 在一次操作中实现多位点序次反应, 连续构建多个化学键, 省去中间体的分离和纯化, 减少了废物的排放, 更加符合绿色化学的要求, 同时提高了反应物的利用率。基于此, 开发铜作为催化中心的串联反应成为合成化学工作者的研究热点。文章综述了铜盐参与催化串联反应的最新研究进展, 依据催化中心铜盐的价态, 从铜盐的参与程度方面, 系统分析近年来铜盐催化串联环化反应的研究进展。

1 Cu(I) 催化的串联环化反应

1.1 亚铜盐催化的含氮杂环高效构建

含氮杂环结构, 如吡啶、喹啉、吲哚等, 广泛存在于自然界, 是诸多天然活性化合物的母核结构, 普遍具有卓越的生物活性, 在药学、生命科学、材料科学等领域有着重要的地位。因此, 高效、选择性地构建杂环化合物一直以来都是化学研究的重要导向。

Yoshikai 等^[4]利用亚铜盐 (Cu(I)) 和仲胺盐 (或胺) 催化体系, 以酮肟与 α, β -不饱和醛为原料, 在温和条件下合成得到了官能团化的吡啶。类似地, 闫旭洋^[5]利用 α, β -不饱和肟, 在亚铜盐催化下, 实现两分子肟的迈克尔加成, 构建得到吡啶骨架。以上反应过程中, 铜催化剂与肟 N—O 键原位生成的亲核试剂——铜 (II) 烯胺是反应进行的关键 (图 2a)。以氧化亚铜 (Cu_2O) 为催化剂, 闫溢哲等^[6]首次利用 1,3-二羰基化合物、甲醇和乙酸铵合成得到一系列 2,3,5,6-四取代吡啶 (图 2b)。作者认为, 甲醇不仅是反应溶剂, 还作为吡啶骨架的碳源参与反应, 且其甲基碳氢键的

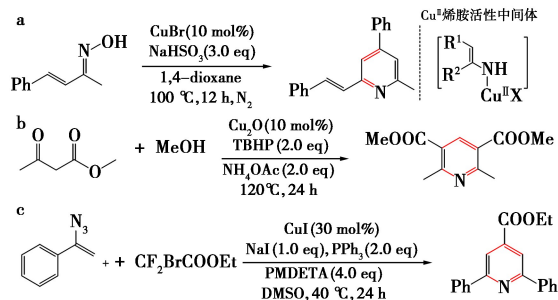


图 2 Cu(I) 催化的吡啶骨架构建

Fig.2 Construction of pyridine skeleton catalyzed by Cu(I)

断裂是决定反应速率关键。以 α -取代烯基叠氮为底物, 朱广玉^[7]在温和条件下通过“一锅法”合成得到了三取代的吡啶结构 (图 2c)。其中, α -取代烯基叠氮既可作为三元合成子又可作为二元合成子参与反应, 该反应经历 [3+2+1] 的串联环化过程。

Rao 等^[8]以 2-氨基吡啶和叔胺作为模板底物, 设计得到了 3-醛基吡啶并咪唑, 探索出含 N 芳香杂环的构建新方法 (图 3)。

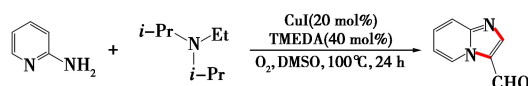


图 3 2-氨基吡啶和三乙胺合成 3-醛基吡啶并咪唑

Fig.3 Synthesis of 3-formylpyridazoimidazole from 2-aminopyridine and triethylamine

魏斯奇^[9]报道了 1 种 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ 和噻唑啉催化 N-氟代苯乙基苯磺酰胺与苯乙烯合成三取代四氢吡啶化合物的方法 (图 4a)。其中, 联烯作为定位基, 接受烷基自由基进攻, 在环化过程中起到关键的作用。同样, 牛士杰^[10]合成得到了具有 meloscine 骨架结构的喹啉衍生物 (图 4b)。

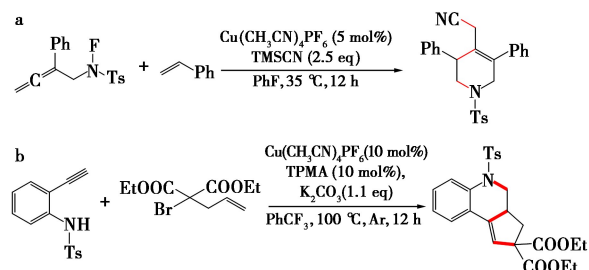


图 4 Cu(I) 催化的自由基串联环化反应构建六元含氮杂环

Fig.4 Synthesis of 6-membered nitrogen-containing heterocycle via Cu(I)-catalyzed free radical tandem cyclization reaction

以双官能团化的 2-叠氮苯甲醛和硝基苯乙烯为原料, 在 Cu(I) 的催化下, 导向性的合成得到了一系列潜在高活性的 3-硝基喹啉类化合物 (图 5a)^[11]。值得一提的是, 该反应无溶剂参与, 副反应少, 反应效率高。过硫酸钾氧化条件下, 秦锋等^[12]以碘化亚铜 (CuI) 为催化剂, 由苯胺和苯乙烯出发, 合成制备了系列喹啉衍生物 (图 5b)。反应过程先形成亚胺中间体, 继而发生 Aza-Diels-Alder 反应, 二甲基亚砷既作为溶剂, 在反应体系

中又作为 C1 来源参与反应。

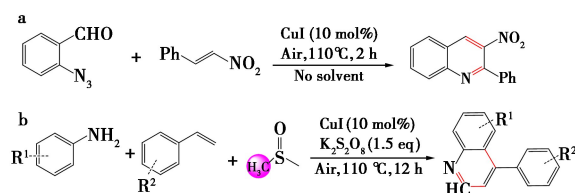
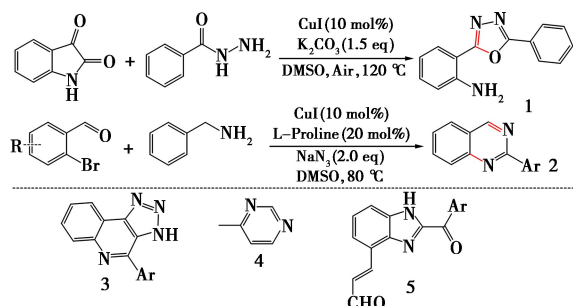


图 5 Cu(I) 催化的喹啉结构的构建

Fig.5 Construction of quinoline catalyzed by Cu(I)

2019 年,徐程^[13]选用 Cu/air、K₂S₂O₈、I₂/DMSO 等几类氧化体系,设计、合成得到了噁二唑(1)、喹啉(2)、三氮唑并喹啉(3)、5-甲基嘧啶(4)以及具有共轭烯醛片段的 2-酰基苯并咪唑(5)等多种含氮杂环(见图 6)。其中,以靛红和苯甲酰肼为反应原料,设计了连续的缩合、碱促进的开环以及关键性的脱羧偶联的串联环化反应,高效构建了 2-(1,3,4-噁二唑-2-)苯胺衍生物;通过连续的缩合、亲核取代、Cu/O₂ 协同催化氧化、分子内脱氮环化等过程,实现邻溴芳基甲醛、苄胺和叠氮化钠 3 组分反应,构建了喹啉骨架。



1.噁二唑;2.喹啉;3.三氮唑并喹啉;4. 5-甲基嘧啶;
5. 2-酰基苯并咪唑

图 6 Cu(I) 催化的串联环化反应构建氮杂环结构

Fig.6 Construction of N-heterocycles via

Cu(I)-catalyzed cascade reaction

李悦^[14]以碘苯和(Z)-3-芳基-3-氨基丙烯酸酯为起始物,在铜催化条件下,通过分子间 Ullmann 反应构建 C—N 键,同时串联分子内的交叉脱氢偶联反应,高效合成了 2-苯基吲哚-3-甲酸乙酯的吲哚衍生物(图 7)。

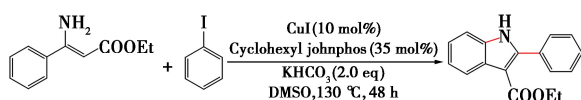


图 7 Cu(I) 催化的吲哚骨架的构建

Fig.7 Construction of indole skeleton catalyzed
by Cu(I)

室温条件下,Kumar 等^[15]以 CuTc 催化,报道了色胺衍生物与供体-受体重氮化合物的环丙烷化/开环/亚胺鎓环化的串联反应,一步产生 3 个连续的立体中心,得到系列四氢吡咯并吲哚骨架衍生物(图 8)。

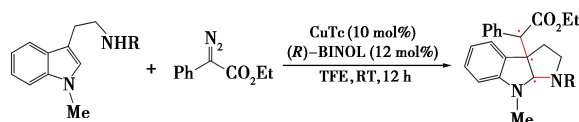


图 8 串联反应制备吡咯并吲哚骨架衍生物

Fig.8 Preparation of pyrroloindole skeleton
by domino reaction

以邻苄醇苯乙炔和磺酰叠氮为底物,任安妮^[16]设计合成了 4-重氮异色酮-3-亚胺类化合物,发展了一种 CuAAC 串联重氮转移的反应新方法(图 9a)^[17]。反应经历了一个 Cu(I) 催化的叠氮-炔烃环加成反应(CuAAC)形成烯酮亚胺和分子内亲核加成等的串联反应过程,其中,Cu(I) 对端炔氢的活化至关重要。此外,在双环化串联策略驱动下,张亚辉^[18]选用邻苯乙炔基芳基异硫氰酸酯与叠氮化钠,以 Cu(I) 为催化中心,构建逐步的[3+2]环加成-迈克尔加成-质子化反应序列,得到 5H-苯并四氮唑并噻吩类化合物(图 9b)。2022 年,Liu 等^[19]在 Cu(I) 催化下,首次实现直接由环丁烷合成高度官能化环丁烯衍生物。机理研究表明,这种新的自由基转化策略包括罕见的 4 个或 5 个 C—H 键断裂和 2 个 C—N/C—S 或 3 个 C—Br 键形成(图 9c)。

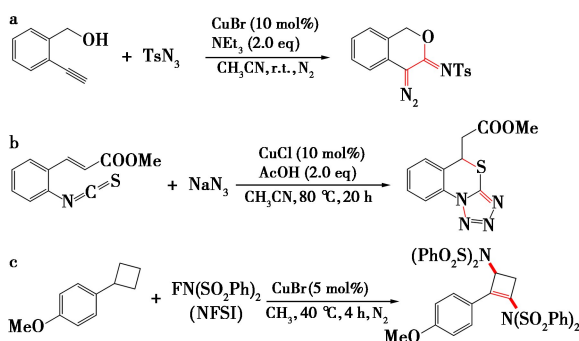


图 9 Cu(I) 催化的串联反应同时构建多个化学键

Fig.9 Simultaneous construction of multiple bonds
via Cu(I)-catalyzed cascade reaction

含硒有机化合物普遍具有抗肿瘤、抗真菌等药理活性。2022 年,刘立秋^[20]开发了一种 Cu(I) 催化的 1,2-邻苯二胺、叔丁基异腈和硒粉参与的 3 组分串联反应,设计合成了苯并咪唑[2,3-c][1,2,4]硒二唑-3-亚胺化合物(图 10)。

该方法利用自由基串联环化过程,通过一步反应实现了 1 个 N—Se 键、1 个 C—Se 键和 3 个 C—N 键的构建。

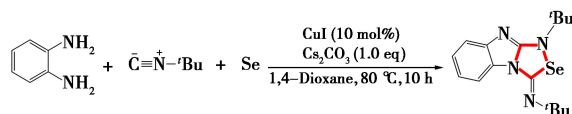


图 10 3 组分串联反应合成含硒亚胺化合物

Fig.10 Synthesis of selenium-containing imine compounds by three-component tandem reaction

2021 年,单翠翠^[21]则以 Cu(I)介导的分子间自由基串联和分子内自由基环化反应,利用 N-烯基-N-烯丙基取代的乙酰胺和缺电子溴代烷烃,合成得到多取代二氢吡咯化合物(图 11)。值得说明的是,该反应避免了毒性较大的有机锡试剂作为自由基引发剂,更加环保、绿色。

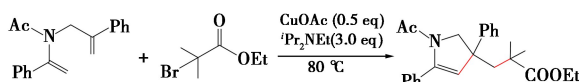


图 11 Cu(I)催化的吡咯烷构建

Fig.11 Construction of pyrrolidine catalyzed by Cu(I)

1.2 Cu(I)协同催化的串联环化反应

具有多金属核心的生物酶在生物体内所表现出的高效、高选择性启发合成化学家设计和发展多金属催化中心的试剂,应用于复杂分子的构建、靶向位点的选择以及可回收催化体系的设计等诸多方面。

孙垒垒^[22]在 Cu(I)和二价钯(Pd(II))的协同催化下,有效构建了吲哚并异喹啉和吡咯并异喹啉衍生物(图 12a)。反应体系对三氟甲基有很好的兼容性,进一步丰富了含三氟甲基的氮杂稠环化合物的实例。在 CuI 和三氟甲磺酸银

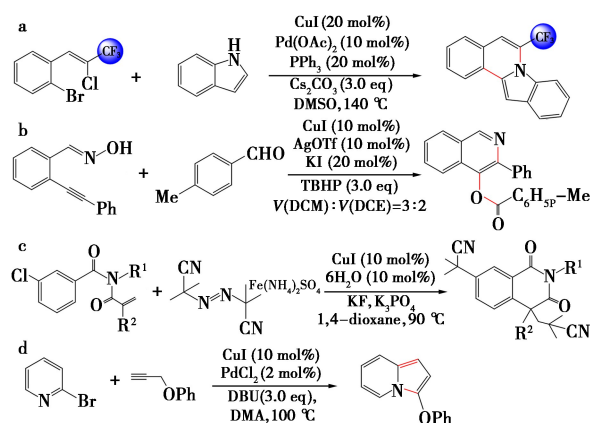


图 12 Cu(I)协同催化构建环状化合物构建

Fig.12 Construction of cyclic compounds co-catalyzed by Cu(I)

(AgOTf)协同催化下,王贤波^[23]以 2-苯炔基苯甲醛和对甲基苯甲醛为原料,高效构建了具有医药生理活性的 4-酯基异喹啉类化合物(图 12b)。夏绿露等^[24]和李增增^[25]分别报道了 Cu(I)/二价铁(Fe(II))协同催化的 7-叔烷基化异喹啉二酮的高效合成新方法(图 12c)。反应经历了 N-烯丙基苯甲酰胺串联加成/环化/偶联过程。反应高效、原料廉价易得,且无需配体参与。徐晓冰^[26]则通过 Pd/Cu 的共催化,高效实现 2-溴吡啶和烯丙基苯基醚的串联,合成得到 3-含氧取代的中氮茈萸类化合物(图 12d)。

2 Cu(II)催化的串联环化反应

2.1 Cu(II)催化的串联反应中 C—H 键活化

8-氨基喹啉独特的骨架特征,可有效螯合金属催化剂,进一步起到稳定活性催化中心,有助于反应的区位选择性(图 13)。碱性条件下,黄航^[27]在两倍量醋酸铜(Cu(OAc)₂)的作用下,合成得到 3-亚甲基异吲哚-1-酮类化合物。遗憾的是,反应对铜金属试剂需求较多,且对底物的结构有一定的要求,局限性较大。

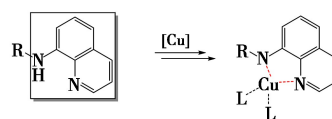


图 13 铜盐双齿螯合示意

Fig.13 Chelation of Cu with bidentate ligands

Cu(II)催化下,刘霖^[28]开发了[3+2]环化/Semipinacol 重排的串联反应,巧妙地通过醌结构的芳构化,“一锅法”立体选择性地构筑了多取代 3H-螺[苯并呋喃-2,1'-环戊烷]骨架(图 14)。

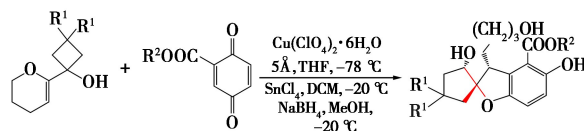


图 14 Cu(II)催化的不对称螺环构建

Fig.14 Construction of asymmetric chiral spiro compound catalyzed by Cu(II)

通过 Cu(OAc)₂ 控制的酮与肼或醛胺的区域选择性串联反应,师晓楠等^[29]报道了 1,3-二取代吡唑或 1,3,4-三取代吡唑类化合物的合成方法(图 15a)。该反应首先原位生成烯酮中间体,进而分别发生[3+2]环化或[2+3]环化反应,最终得到相应产物。2019 年,吴昊^[30]以邻氨基苯乙酮和苯基硼酸为模板底物,设计了 Chan-Lam 偶

联、分子内 $\text{sp}^3 \text{C}-\text{Cl}$ 键氧化胺化、 $\text{sp}^2 \text{C}-\text{C}$ 键裂解、脱羰基及环化反应的串联,“一锅法”简便、高效地构建了吡啶酮类物质(图 15b)。该反应以硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)为媒介,进一步丰富了铜催化的 Chan-Lam 偶联反应^[31,32]。

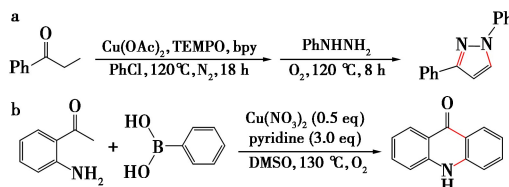


图 15 $\text{Cu}(\text{II})$ 催化的羰基串联环化反应

Fig.15 Cascade cyclization reactions involving carbonyl catalyzed by $\text{Cu}(\text{II})$

在 $\text{Cu}(\text{OAc})_2/\text{O}_2$ 催化氧化体系下,项运玉^[33]发展了构建 4-取代喹啉的简易策略(图 16a)。反应利用空气中的氧气作为氧化剂,由 2-乙烯基苯胺和乙醛酸为底物,快捷(1.5 h)高效地得到 4-芳基取代的喹啉骨架。然而,该反应需消耗 1.5 倍的 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$,对环境的友好性有待进一步提高。王晓培^[34]同样利用该体系,实现两分子的 3-苯基吡啶聚合,得到了稠杂环产物(图 16b)。

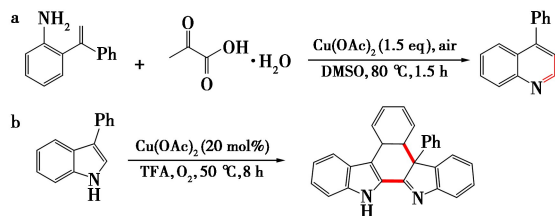


图 16 串联反应中 $\text{Cu}(\text{OAc})_2/\text{O}_2$ 催化体系促进的 C—H 键活化

Fig.16 C—H activation mediated with $\text{Cu}(\text{OAc})_2/\text{O}_2$ in cascade reaction

徐程^[13]基于叠氮化钠具有的双重反应特性,将连续的 Aldol 缩合、[3+2] 氧化环加成、 $\text{Cu}(\text{II})$ 催化的 $\text{S}_\text{N}\text{Ar}$ 反应、分子内脱氮环化等多个单元反应集成,简便快速的合成了一系列 1*H*-[1,2,3]三氮唑[4,5-*c*]喹啉衍生物(图 17a)。类似地,王文博等^[35]以溴化铜(CuBr_2)为催化剂,通过控制吡啶的电子云密度,实现了富电子吡啶对缺电子吡啶 3-号位乙酰基的亲核加成,巧妙地得到了三吡啶取代的乙烷结构(图 17b)。反应底物中 *N*-对甲苯磺酰基的存在,很大程度上提高了其反应活性。此外,催化量 CuBr_2 存在下,邻羟基偕二溴有效捕获 CO,为后续环境保护方面的应用奠定坚实

的基础(图 17c)^[36]。

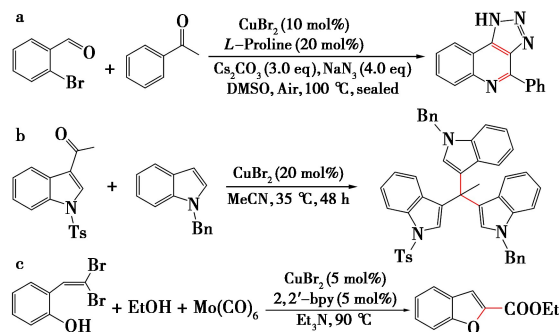


图 17 CuBr_2 催化的串联环化反应

Fig.17 Cascade cyclization reactions catalyzed by CuBr_2

以廉价的三氟甲磺酸钠($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Na}$)为三氟甲基来源,杜科莹等^[37]在 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 的催化下,通过 C—N 键的断裂、C—O 键的构建以及 CF_3 自由基反应的串联,高效构建了 3-号位三氟甲基化的色原酮(图 18)。

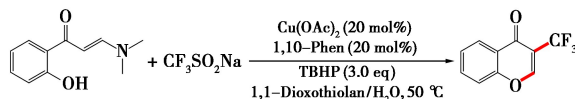


图 18 串联反应高效构建 3- CF_3 色原酮

Fig.18 Efficient construction of 3- CF_3 substituted chromone via tandem reaction

2.2 $\text{Cu}(\text{II})$ 协同催化的串联环化反应

乙酰丙酮钼和三氟甲烷磺酸铜($\text{MoO}_2(\text{acac})_2/\text{Cu}(\text{OTf})_2$)共催化条件下,钟雪等^[38]设计了硝基还原、吡啶 3-号位取代以及分子内环化的串联反应过程,以硝基取代的酮和吡啶为底物,合成了吡啶螺四氢喹啉衍生物,为该类药物的高效构建开拓新的方法(图 19)。

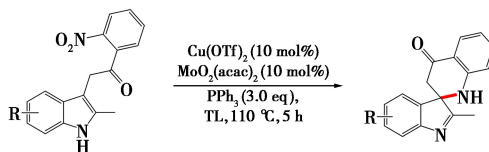


图 19 串联反应合成吡啶螺四氢喹啉衍生物

Fig.19 Synthesis of spiro-indo-quinoline derivatives by tandem reaction

多金属共催化的反应中, $\text{Cu}(\text{II})$ 更多的是起到氧化剂的作用,使得贵金属催化剂得以循环再生。新研究结论表明, $\text{Cu}(\text{II})$ 继续参与到某些后续的转化过程,这也为 $\text{Cu}(\text{II})$ 进一步的串联反应应用提供了新的思路^[39]。

2021 年,习志威^[40]报道了硫代苯甲酰胺和苯基异腈在钨/铜的共催化下,经过苯基异腈双插

入/串联环化反应的串联,高效合成得到多取代噻二唑并二噻唑双杂环衍生物(图 20)。

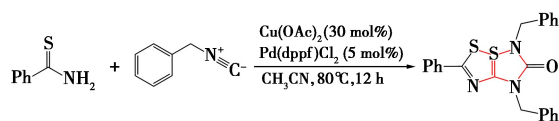


图 20 钯/铜共催化合成多取代噻二唑并二噻唑双杂环衍生物

Fig.20 Pd/Cu co-catalyzed synthesis of multisubstituted thiadiazolo-dithiazole bisheterocyclic derivatives

3 研究展望

铜作为一种应用广泛廉价低毒的过渡金属催化剂,在化学反应和有机合成中的应用十分广泛,一直以来得到学术界持续而广泛的关注。文章聚焦铜盐催化在串联反应中的应用,从环化反应、芳构化、异构化等反应类型出发,系统梳理了近年来单一金属铜盐催化以及多金属共催化的串联反应的应用和研究进展。综合分析当前铜参与的串联反应研究现状,在以下几方面仍亟待突破:

3.1 高效配体的设计合成

在有机催化体系中,配体的使用可通过与金属催化中心的配合,起到稳定催化剂中间体、活化反应位点、增强反应选择性的作用,从而提高反应效率和产物选择性。谢建伟等^[41]详尽分析了二胺类、喹啉类等配体的结构特点,为适用于铜催化串联反应的配体开发提供一定参考。后续,新型配体的设计、开发以及配位能力筛选,将成为铜参与的反应开发领域的研究热点之一。

3.2 绿色、环境友好型试剂的替代

绿色化学越来越受到当今社会和化学工作者的重视。以水、超临界二氧化碳等绿色溶剂为媒介开展有机化学反应,逐渐成为铜催化串联反应的攻关方向^[41,42]。另外,Wang 等^[43]基于自由基化学和光氧化还原催化领域的研究,指出了铜促进自由基介导的构建新 C—O 键的趋势,对铜催化自由基介导的 C—O 交叉偶联反应在药物相关的复杂分子构建以及材料的后期官能化等领域的进一步应用,进行了前瞻性的分析。未来,绿色、环保试剂的替代必然将成为铜催化的串联反应以及后续工业化生产的内在要求。

3.3 新型铜参与的串联反应开发

伴随有机合成化学各领域研究的深入,化学键构建的手段不断涌现。有效嫁接铜催化的反应,有机实现新化学键、新颖结构目标分子的构

筑,将成为未来铜催化串联反应的研究热点。比如,含硼官能团作为重要的合成子,广泛应用于复杂分子的构建。杨晨等^[44]综述了近年来亚铜盐催化下, B_2pin_2 、 $ArB(OH)_2$ 以及 RBF_3K 等有机硼试剂参与的烯烃多组分双官能化反应。其中, B_2pin_2 可作为硼源,被引入到一系列底物中,制备结构多样性的含硼官能团分子,为后续的衍生提供无限可能。此外,二价铜盐的催化性能,结合自身的氧化属性,在氧化条件下的 C—H 键活化领域以及多米诺反应中的应用具有诸多的可能性。并且,随着协同催化和研究技术的不断发展,以此为突破口,发展以铜为中心的多金属催化模式,也可以为合成具有药理活性的结构单元提供更多的可能性,突破现有研究的局限性。探索条件温和、操作简单、选择性高、绿色高效的铜催化多组分反应,必将为工业化合成相关药物中间体及活性有机化合物提供重要的参考价值。

参考文献:

- [1] Li J. Name Reactions (5th Ed). Springer, 2014: 125, 282, 572, 611.
- [2] Zhang R X, Chen Y, Ding M H, Zhao J. Nano Res., 2022, 15(4): 2 810-2 833.
- [3] Yu X M, Xu S W. Chin. J. Chem. Edu., 1989, (2): 49-50. 余训明, 徐声文. 化学教育, 1989, (2): 49-50.
- [4] Wei Y, Yoshikai N. J. Am. Chem. Soc., 2013, 135(10): 3 756-3 759.
- [5] Yan X Y. Synthesis of Pyridine Compounds Based on Tandem Reactions. Xinxiang: Henan Normal University, 2018. 闫旭洋. 基于串联反应策略合成吡啶化合物的研究. 新乡: 河南师范大学, 2018.
- [6] Yan Y Z, Li Z, Cui C, Liu Y Q. Chin. J. Org. Chem., 2018, 38(12): 3 381-3 385. 闫溢哲, 李政, 崔畅, 刘延奇. 有机化学, 2018, 38(12): 3 381-3 385.
- [7] Zhu G Y. Research on Copper Catalyzed α -Substituted Vinyl Azide [3+2+1] Cyclization and Aldehyde Reaction. Jinan: Shandong Normal University, 2019. 朱广玉. 铜催化 α -取代烯基叠氮 [3+2+1] 环合及羟醛反应研究. 济南: 山东师范大学, 2019.
- [8] Rao C Q, Mai S Y, Song Q L. Org. Lett., 2017, 19(18): 4 726-4 729.
- [9] Wei S Q. α -Cyanation and Radical Cyclization of N-Fuorosulfonamides. Jinhua: Zhejiang Normal University, 2022. 魏斯奇. N-氟代磺酰胺 α -氰基化与自由基环化反应研

- 究.金华:浙江师范大学,2022.
- [10] Niu S J. Studies on Synthesis of Quinoline Derivatives by Copper Catalyzed Radical Cyclochemical Reaction. Changshan: Hunan University, 2019.
牛士杰.铜催化自由基环化反应生成喹啉衍生物的研究.长沙:湖南大学,2019.
- [11] Zheng L. Study on the Tandem Reaction of Organic Azides and its Application in the Synthesis of Quindoline. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2019.
郑镭.基于有机叠氮化合物的串联反应研究及其在合成天然产物 quindoline 上的应用.武汉:武汉工程大学,2019.
- [12] Qin F, Tang L, Huang F, Li X Y, Zhang W. *Chin. J. Org. Chem.*, 2021, **41**(1): 318-324.
秦锋, 汤琳, 黄飞, 李晓悦, 张武. 有机化学, 2021, **41**(1): 318-324.
- [13] Xu C. The Design and Construction of Nitrogen Heterocyclic Structures via Tandem Cyclization Strategy in Oxidation Systems. Wuhan: Central China Normal University, 2019.
徐程.基于氧化体系下串联环化策略设计构建氮杂环结构体的研究.武汉:华中师范大学,2019.
- [14] Li Y. Copper Catalyzed Synthesis of Indole Derivatives. Harbin: Northeast Forestry University, 2018.
李悦.铜催化吲哚环构建反应的研究.哈尔滨:东北林业大学,2018.
- [15] Kumar D, Chaudhary D, Ishu K, Yadav S, Maurya N K, Kant R, Kuram M R. *Org. Biomol. Chem.*, 2022, **20**(44): 8 610-8 614.
- [16] Ren A N. Studies on the Preparation and Reactions of 4-Diazoisochroman 3-Imines. Hangzhou: Zhejiang University, 2018.
任安妮.4-重氮异色酮-3-亚胺的制备与反应研究.杭州:浙江大学,2018.
- [17] Wang C, Zhou F, Zhou J. *Chin. J. Org. Chem.*, 2020, **40**(10): 3 065-3 077.
王才, 周锋, 周剑. 有机化学, 2020, **40**(10): 3 065-3 077.
- [18] Zhang Y H. Tandem Dicyclization of Substituted Aryl Isothiocyanates Catalyzed by Cheap Copper. Nanchang: Jiangxi Normal University, 2021.
张亚辉.廉价金属铜催化的取代芳基异硫氰酸酯参与的串联双环化反应.南昌:江西师范大学,2021.
- [19] Liu C Y, Shang Guan X Y, Li Y, Zhang Q. *Chem. Sci.*, 2022, **13**(26): 7 886-7 891.
- [20] Liu L Q. Study on Construction of Organic Selenium Compounds by Multicomponent Reaction Involving Selenium Powder/Diselenides. Jishou: Jishou University, 2022.
- 刘立秋.硒粉/二硒醚参与的多组分反应构建有机硒化合物研究.吉首:吉首大学,2022.
- [21] Shan C C. Copper Mediated Functionalization of Unsaturated Carbon-Carbon Bonds. Hefei: University of Science and Technology of China, 2021.
单翠翠.铜介导的不饱和碳碳键的官能团化反应研究.合肥:中国科学技术大学,2021.
- [22] Sun L L. Study on the Synthesis of Heterocycles by Palladium or Copper-Catalyzed Cyclizations. Wenzhou: Wenzhou University, 2013.
孙垒垒.钯、铜催化环化反应合成杂环化合物的研究.温州:温州大学,2013.
- [23] Wang X B. Construction of Nitrogen-containing Compounds via Tandem Reactions. Nanchang: Nanchang University, 2015.
王贤波.利用串联反应合成一些含氮小分子化合物.南昌:南昌大学,2015.
- [24] Xia L L, Wang L N, Li Z Z, Li R J, Sheng H C, Wu Y Q, Li P, Li L, Tang S. *J. Jishou University (Natural Science Edition)*, 2018, **39**(5): 64-70.
夏绿露, 王良能, 李增增, 李荣杰, 盛回春, 吴亚琴, 李培, 李玲, 唐石. 吉首大学学报(自然科学版), 2018, **39**(5): 64-70.
- [25] Li Z Z. Studies on Radical Cyclization of N-benzenesulfonic/ben Zoyl Acrylamides. Jishou: Jishou University, 2018.
李增增. N-苯磺/甲酰基丙烯酰胺自由基环化反应研究.吉首:吉首大学,2018.
- [26] Xu X B. Transition Metal-Catalyzed Synthesis of Heterocyclic Compounds. Shanghai: East China Normal University, 2010.
徐晓冰.过渡金属催化的含氮、氧杂环化合物的合成方法学研究.上海:华东师范大学,2010.
- [27] Huang H. Cu-promoted Tandem C—H Activation/Intramolecular Cyclization Reaction Assisted by Bidentate Directing Group. Changsha: Hunan University, 2018.
黄航.铜促进双齿配体导向的碳氢活化/分子内环化串联反应研究.长沙:湖南大学,2018.
- [28] Liu L. Study on 8-Oxabicyclo[3.2.1] Octane Skeleton and Semipinacol Rearrangement Reaction. Lanzhou: Lanzhou University, 2018.
刘霖.氧杂[3.2.1]桥环骨架与 Semipinacol 重排反应的研究.兰州:兰州大学,2018.
- [29] Shi X N, Tian M M, Wang M H, Zhang X Y, Fan X S. *Chin. J. Org. Chem.*, 2019, **39**(6): 1 630-1 641.
师晓楠, 田苗苗, 王幕华, 张新迎, 范学森. 有机化学, 2019, **39**(6): 1 630-1 641.

- [30] Wu H. Synthesis of Nitrogen-Containing Heterocyclic Compounds Based on Copper Catalyzed Series Reaction. Xinxiang: Henan Normal University, 2019.
吴昊. 基于铜催化串联反应合成含氮杂环化合物研究. 新乡: 河南师范大学, 2019.
- [31] Duan X Y, Liu N, Wang J, Ma J Y. *Chin. J. Org. Chem.*, 2019, **39**(3): 661-667.
段希焱, 刘宁, 王佳, 马军营. 有机化学, 2019, **39**(3): 661-667.
- [32] Jia X F, Tong X J. *Chin. J. Org. Chem.*, 2022, **42**(9): 2 640-2 658.
贾雪峰, 仝向娟. 有机化学, 2022, **42**(9): 2 640-2 658.
- [33] Xiang Y Y. Copper-Catalyzed Tandem Cyclization of 2-ene/Alkynylaniline with Glyoxylic Acid. Nanchang: Nanchang University, 2020.
项运玉. 铜催化 2-烯/炔基苯胺与乙醛酸的串联环化反应. 南昌: 江西师范大学, 2020.
- [34] Wang X P. Cooper-catalysed Oxidative Coupling of Indols to Polycyclic Compounds. Xinxiang: Henan Normal University, 2019.
王晓培. 铜催化吲哚的氧化串联反应合成稠环化合物. 新乡: 河南师范大学, 2019.
- [35] Wang W B, Han H B, Wang L L, Wang Q L, Bo Z W. *Chin. J. Org. Chem.*, 2022, 2021, **41**(2): 757-765.
王文博, 韩华彬, 王乐乐, 王琪琳, 卜站伟. 有机化学, 2021, **41**(2): 757-765.
- [36] Mo Q L. Tandem Synthesis of Benzofuran-2-Carboxylic Acids and Their Derivatives via C—O Coupling and Carbonylation Reactions. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2020.
莫琴亮. C—O 偶联/羰基化串联反应合成苯并呋喃-2-羧酸及其衍生物的研究. 杭州: 浙江工业大学, 2020.
- [37] Du K Y, Zhang Z M, Sheng W J. *Chin. J. Org. Chem.*, 2021, **41**(8): 3 242-3 248.
杜科莹, 张展铭, 盛卫坚. 有机化学, 2021, **41**(8): 3 242-3 248.
- [38] Zhong X, He L. *Chin. J. Synth. Chem.*, 2023, **31**(8): 603-609.
钟雪, 何菱. 合成化学, 2023, **31**(8): 603-609.
- [39] Zhang M L, Li T, Wang Z, Zhang H J, Wen T B. Beijing: Chinese Chemistry Society, 2014, 74.
张明亮, 李亭, 王臻, 张慧君, 温庭斌. 北京: 中国化学会第 29 届学术年会第 07 分会: 有机化学, 2014: 74.
- [40] Xi Z W. Research on Synthesis of N/S-containing Compounds Involving Isocyanides Catalyzed by Transition Metal or Rare Earth Metal. Jishou: Jishou University, 2021.
习志威. 过渡金属或稀土金属催化下异腈参与合成含 N/S 化合物反应研究. 吉首: 吉首大学, 2021.
- [41] Xie J W, Wang X C, Wu F T, Zhang J. *Chin. J. Org. Chem.*, 2019, **39**(11): 3 026-3 039.
谢建伟, 汪小创, 吴丰田, 张洁. 有机化学, 2019, **39**(11): 3 026-3 039.
- [42] Bo M J. Visible Light Photoredox Catalyzed Reactions via Radical Addition. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2019.
卜梅杰. 基于自由基加成机理的可见光氧化还原催化有机反应的研究. 南京: 南京理工大学, 2019.
- [43] Wang P Z, Chen J R, Xiao W J. *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, **145**(32): 17 527-17 550.
- [44] Yang C, Jia X F. *Chin. J. Org. Chem.*, 2021, **41**(6): 2 280-2 289.
杨晨, 贾雪峰. 有机化学, 2021, **41**(6): 2 280-2 289.