

自由基介导的未活化烯烃的官能团向远端迁移反应研究进展

秦一洲*

浙江师范大学化学与生命科学学院, 浙江 金华

收稿日期: 2022年2月7日; 录用日期: 2022年3月17日; 发布日期: 2022年3月25日

摘要

自由基介导的烯烃1,2-双官能化大大拓展了烯烃的应用范围, 近年来已成为热门研究领域。通常, 烯烃的应用范围主要局限于活化的烯烃。然而, 一类用于未活化的烯烃的官能化的通用策略已经开发出来。本文总结了分子内官能团向远端迁移的策略的最新进展, 该策略已经有效地应用于自由基介导的未活化烯烃的双官能化, 包括芳基, 氰基, 杂芳基, 亚氨基, 羰基, 炔基和烯基在内的官能团。

关键词

自由基, 未活化烯烃, 官能团远程迁移

Recent Progress of Radical-Mediated Di-functionalization of Unactivated Alkenes through Distal Migration of Functional Groups

Yizhou Qin*

College of Chemistry and Life Science, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

Received: Feb. 7th, 2022; accepted: Mar. 17th, 2022; published: Mar. 25th, 2022

Abstract

Radical-mediated 1,2-difunctionalization of alkenes has greatly expanded the application range of alkenes and has become a hot research area in recent years. In general, however, the scope of al-

*通讯作者。

kene is largely restricted to the activated alkenes. However, a general strategy for functionalization of unactivated olefins has been developed. This paper summarizes the latest progress in the strategy of distal migration of intramolecular functional groups. This strategy has been effectively applied to the bifunctionalization of non activated olefins mediated by free radicals, including aryl, cyano, heteroaryl, imino, carbonyl, alkynyl and alkenyl functional groups.

Keywords

Radicals, Unactivated Alkenes, Remote Migration of Functional Groups

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

工业上, 烯炔类化合物是合成不同有机化合物的重要原料。自由基介导的两种不同官能团对烯炔的加成, 即烯炔的双官能化, 为烯炔的应用提供了一种有效且经济的方法。一般来说, 该反应高度依赖于烯炔的电子性质, 主要局限于活化烯炔[1]。从机理上讲, 该反应通过邻位基团或杂原子 P-P 共轭来稳定烯炔接受自由基进攻产生的碳自由基, 这有利于第二个官能团的引入。然而, 非活化烯炔的自由基双官能化仍然是一项挑战性的任务。

自由基介导的分子内官能团迁移是非活化烯炔实现双官能团化的有效策略[2]。在过去的几十年里, 不光通过 1,2-芳基迁移实现了烯炔的芳基化[3], 还发展了不同迁移位点的芳基迁移[4]。然而, 除芳基以外的官能团的迁移还没有得到进一步的研究。直到 2016 年, Zhu 课题组首次开发了未活化烯炔的远端氰化迁移[5]。此后, 又研究了杂芳基, 亚氨基, 羰基, 炔基和烯基等官能团。这是一个新兴的研究领域, 本文将简要介绍已经实现的官能团迁移反应。因为羟基在一定程度上可以稳定邻位的碳自由基, 所以目前只有 α -羟基醛可以进行该反应(图 1)。

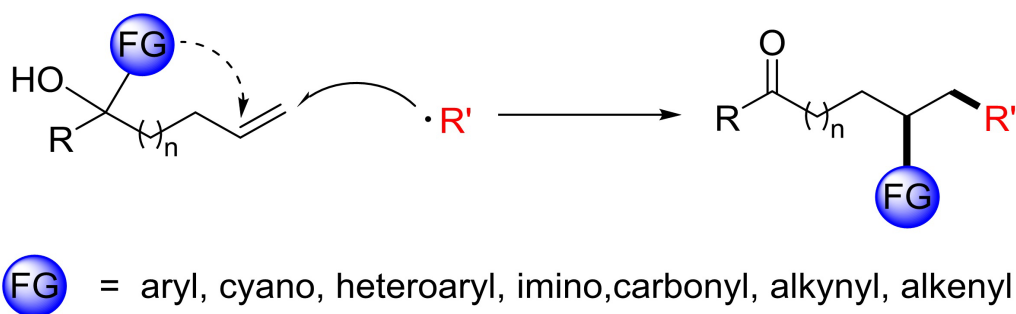


Figure 1. Difunctionalization of unactivated olefins by means of distal functional group migration
图 1. 通过远端官能团迁移实现未活化烯炔的双官能化

2. 分子内官能团远端迁移反应

2.1. 芳基迁移反应

2014 年, Pohmakotr 等人[4]公开了一种通过芳基取代的叔醇 1 合成 3,3-二氟-2-丙酰基双环-[3.3.0]辛烷 2 的方法, 该方法涉及到分子内自由基环化和 1,4-芳基迁移级偶联(图 2)。

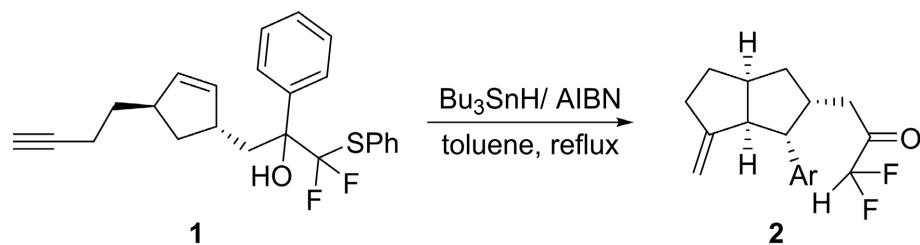


Figure 2. Radical cyclization/1,4-aryl migration coupling reaction
图 2. 自由基环化/1,4-芳基迁移偶联反应

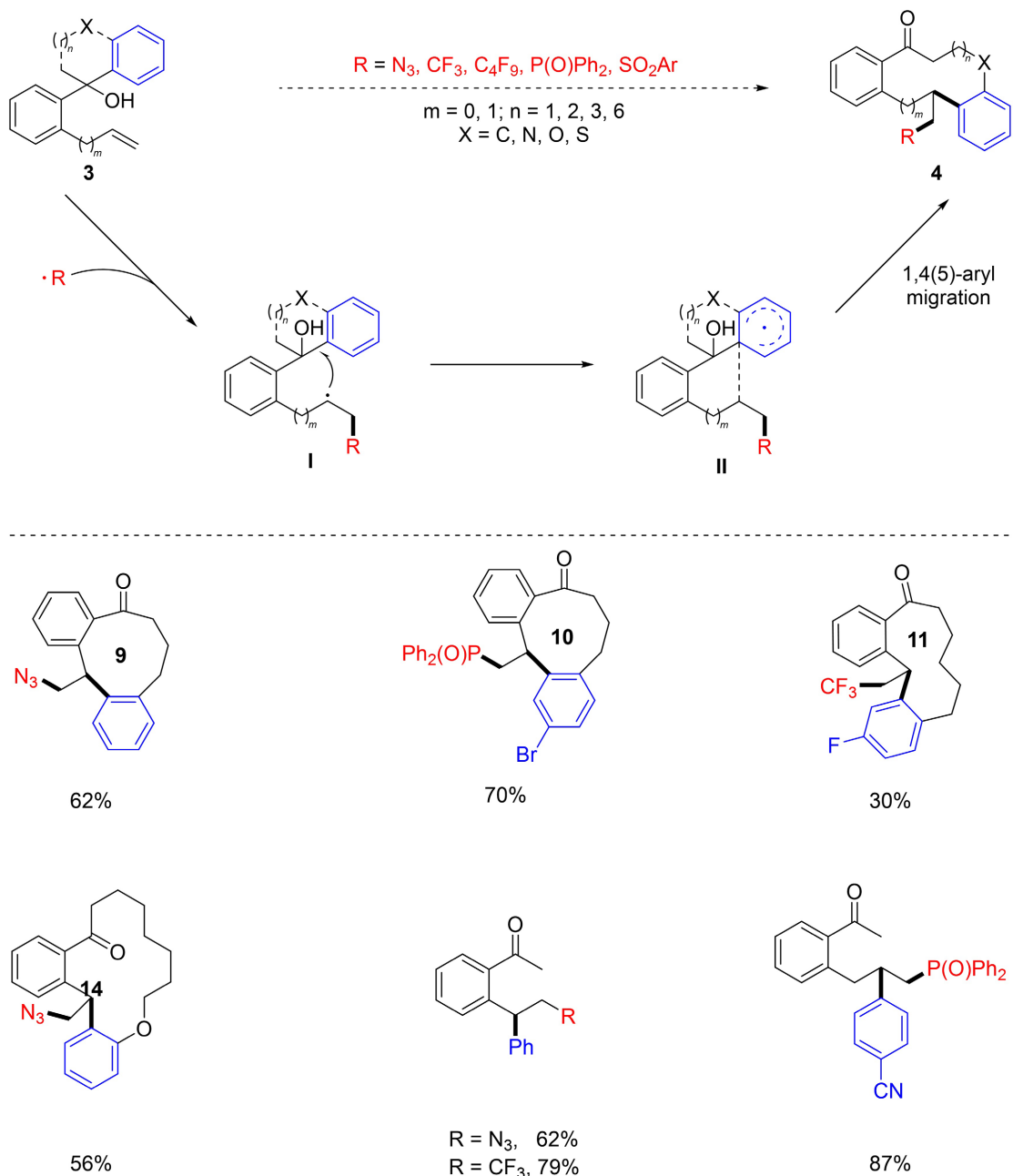


Figure 3. Remote aryl migration for the synthesis of cyclic and acyclic ketones
图 3. 远程芳基迁移用于环酮和无环酮的合成

基于芳基迁移策略,最近 Liu 等人报道了一种合成苯并环酮的有效方法(图 3)。该方案涉及 1,4 或 1,5-芳基迁移。该反应向芳基叔醇 3 外加各种自由基引发的迁移(例如, N_3 、 CnF_{2n+1} 、 $P(O)Ph_2$ 、 $ArSO_2$ 等)。新产生的烷基自由基 I 环化产生双环自由基 II。中间体 II 开环最终生成产物 4。该方法为中、大环环状支架的构建提供了一种新的策略。

2.2. 氰基迁移反应

烷基腈通常作为胺、酰胺、羧酸和其他有用化学产品的前体,烷基腈的合成具有重要意义。自由基介导的烯炔氰化反应为将氰基添加到不饱和分子中生成烷基腈提供了新方法。然而,未活化烯炔的自由基腈化反应鲜有报道[6]。2016 年, Zhu 等人(图 4)利用远端氰基迁移策略首次公开了未活化烯炔的叠氮腈化反应[5]。触发迁移的叠氮自由基由 PIDA 和 $TMSN_3$ 反应生成。该反应显示出对官能团的广泛耐受性,在温和的反应条件下获得了多种合成有用的烷基腈。

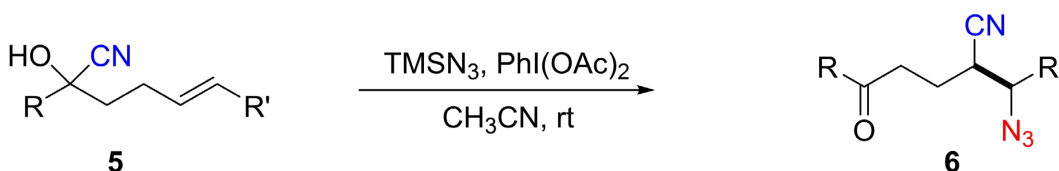


Figure 4. Azide cyanation of unactivated olefins
图 4. 未活化烯炔叠氮氰基化反应

通过研究羟基和烯炔之间的链长发现 $n = 2$ 和 $n = 3$ 的反应以良好的产率得到了相应的叠氮腈化产物,但 $n = 1$ 和 $n = 4$ 的反应的产率较低。产生差异的原因是迁移经历的过渡态,五元或六元环过渡态比四元或七元环过渡态在动力学上更有利(图 5)。

Migration transition-state

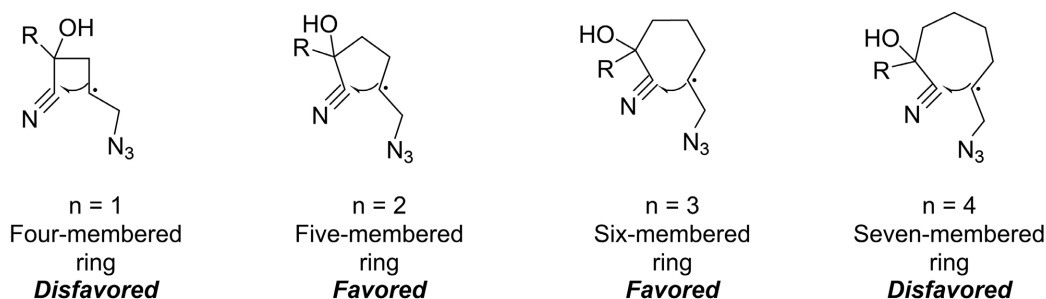


Figure 5. Transition states experienced by migration reactions
图 5. 迁移反应经历的过渡态

作者假设了一种可能的反应机理(图 6)。将 $TMSN_3$ 和 PIDA 相互作用产生的叠氮自由基添加到氰醇 5 中,形成不稳定的烷基自由基 I。中间体 I 通过对 C-N 不饱和键加成形成亚胺自由基 II。II 的均裂解形成热力学上有利的 III。最后,产物 2 可通过两种可能的途径获得: a) 自由基 III 被 PIDA 氧化形成碳正离子 IV, 然后进行脱质子; b) $PhI(N_3)_2$ 捕获自由基 III 产生叠氮醇 V, 然后转化为产物。

由于 SCF_3 的高度亲脂性,将 SCF_3 加入分子中通常会显著提高其生物活性[7]。Zhu 等人[8]将该氰基迁移方案应用于未活化烯炔的氰基三氟甲基硫代反应。将 $AgSCF_3$ 和 $K_2S_2O_8$ 反应产生的 CF_3S 自由基,添加到氰基醇 5 中,在室温下以良好产率得到产品 7(图 7)。

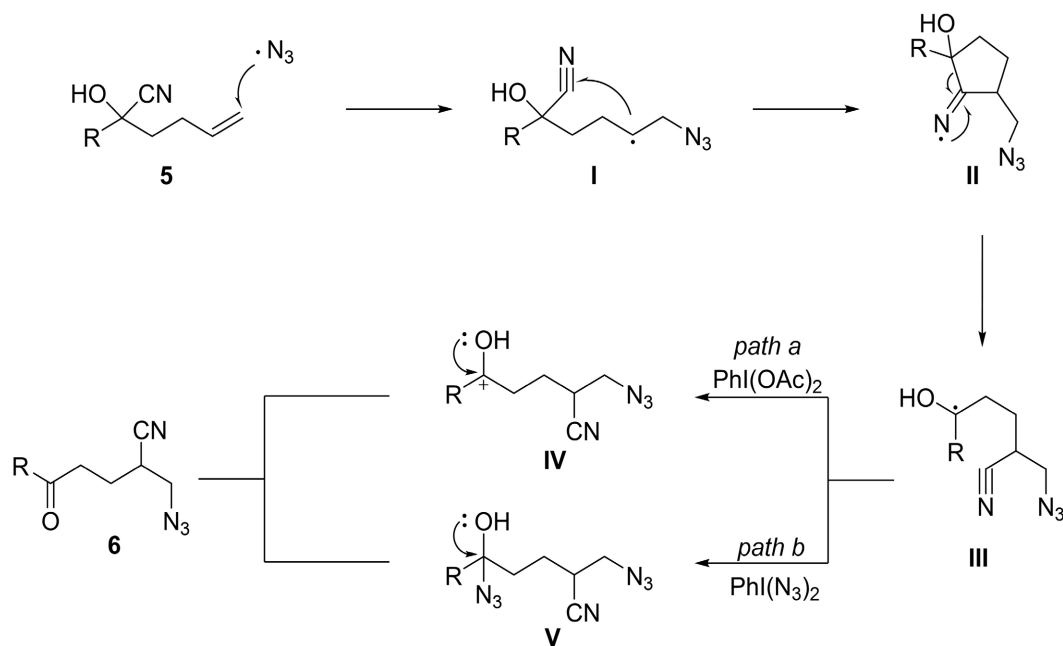


Figure 6. Proposed mechanism for azidocyanation of unactivated olefins
图 6. 未活化烯烃的叠氮氰基化机理

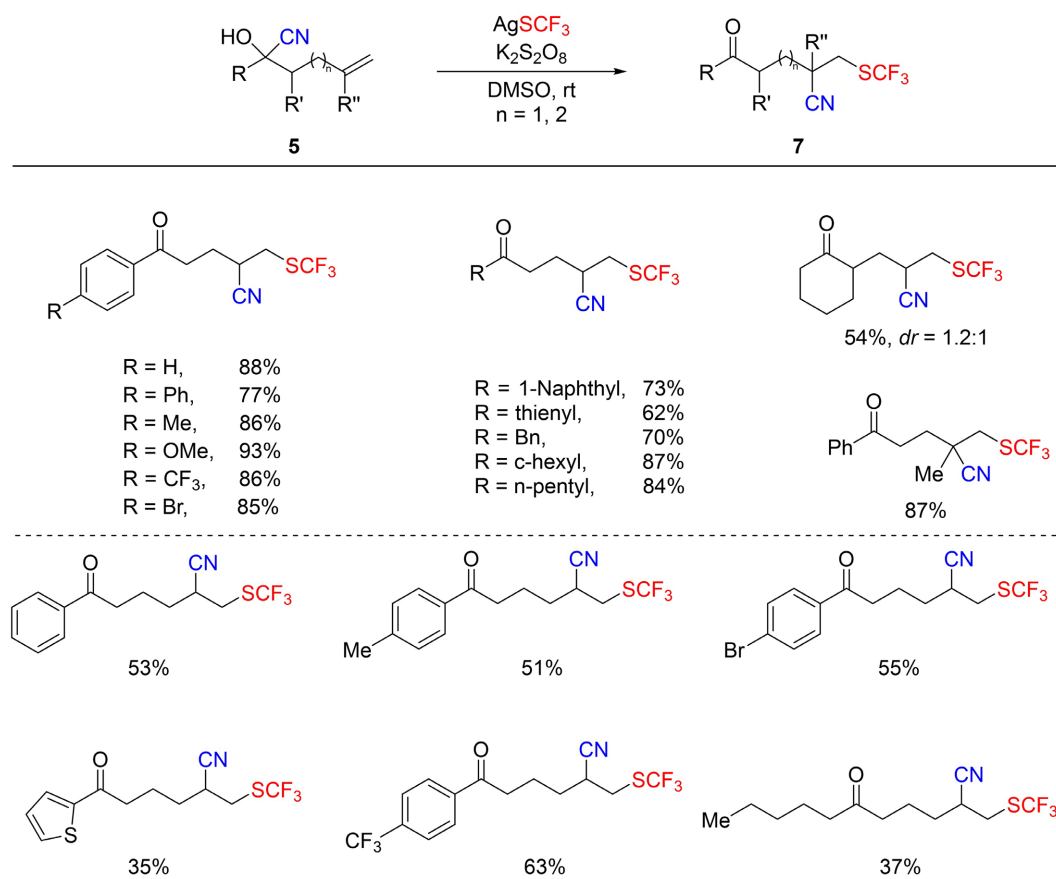


Figure 7. Cyanotrifluoromethylthiolation of unactivated olefins
图 7. 未活化烯烃的硫三氟甲基氰基化反应

图 8 描述了未活化烯烃的硫三氟甲基氰基化反应机理。首先, 将源自 AgSCF_3 和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 反应产生的 CF_3S 自由基添加到氰基醇 5 中得到不稳定的烷基自由基 I, 其经历自由基环化以形成亚氨基自由基 II。不稳定的亚氨基自由基触发了环状 C-C 键的均裂, 产生更稳定的自由基 III。中间体 III 氧化为 IV 最终脱质子得到产物 7。

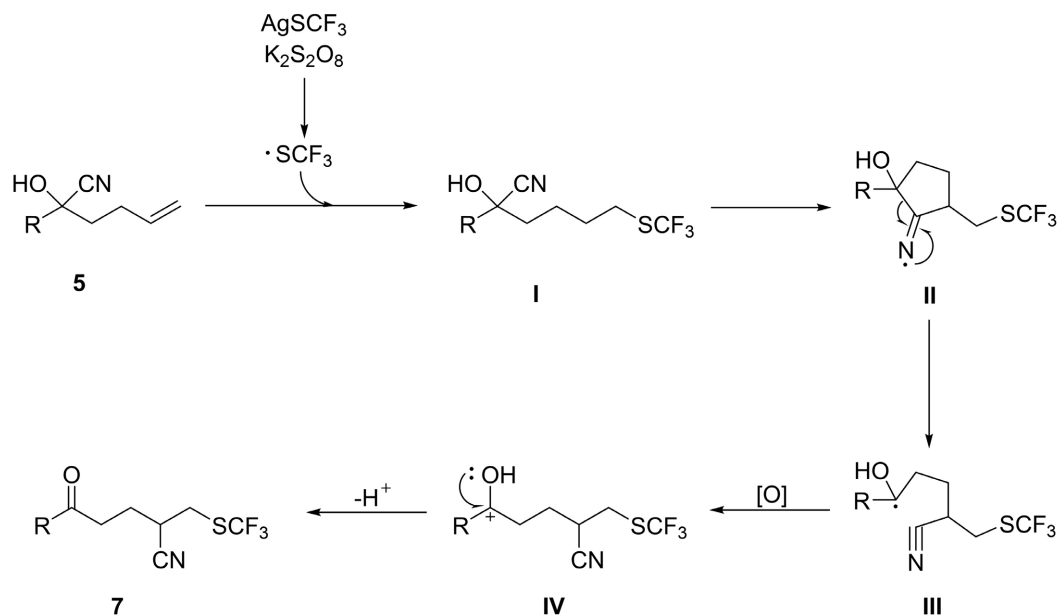
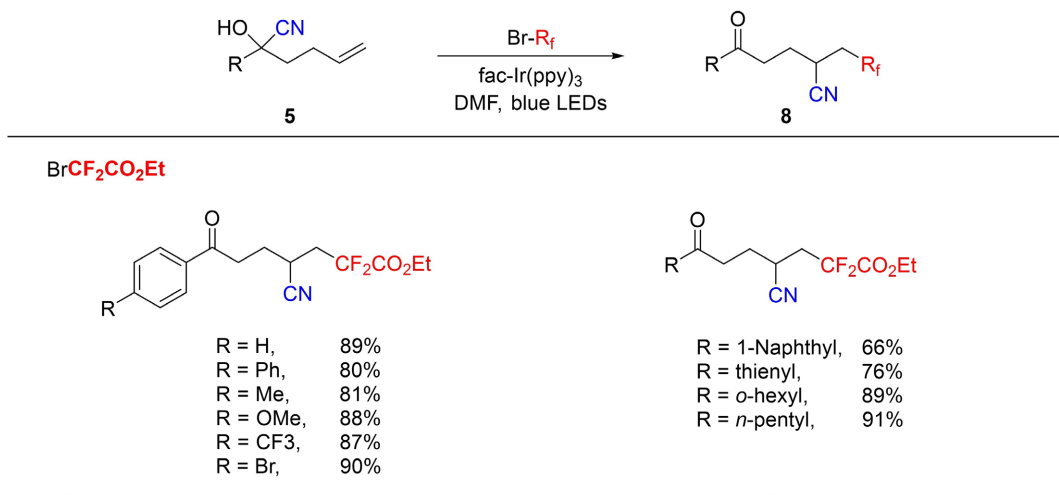


Figure 8. Proposed mechanism for cyanotrifluoromethylthiolation of unactivated alkenes

图 8. 未活化烯烃的硫三氟甲基氰基化反应机理

含氟化合物广泛应用于医药、农药和高分子化学, 因为氟原子的引入常常导致化学稳定性、亲脂性和生物活性的显著变化[9]。同时向烯烃中引入氟烷基和氰基可以得到多种有用结构。Zhu 等人证明远端氰基迁移反应可以实现这一想法。在可见光照射下, 光敏剂催化下生成的二氟烷基自由基加到烯烃中引发接下来的氰基迁移[10]。该反应展示出广泛的底物范围, 在该反应条件下以良好的产率获得多种二氟和单氟烷基腈。温和的反应条件(图 9)。除二氟乙酸盐外, 二氟乙酰胺、二氟甲烷磺酰基苯、溴二氟甲烷和单氟乙酸盐也可与氰基醇反应。



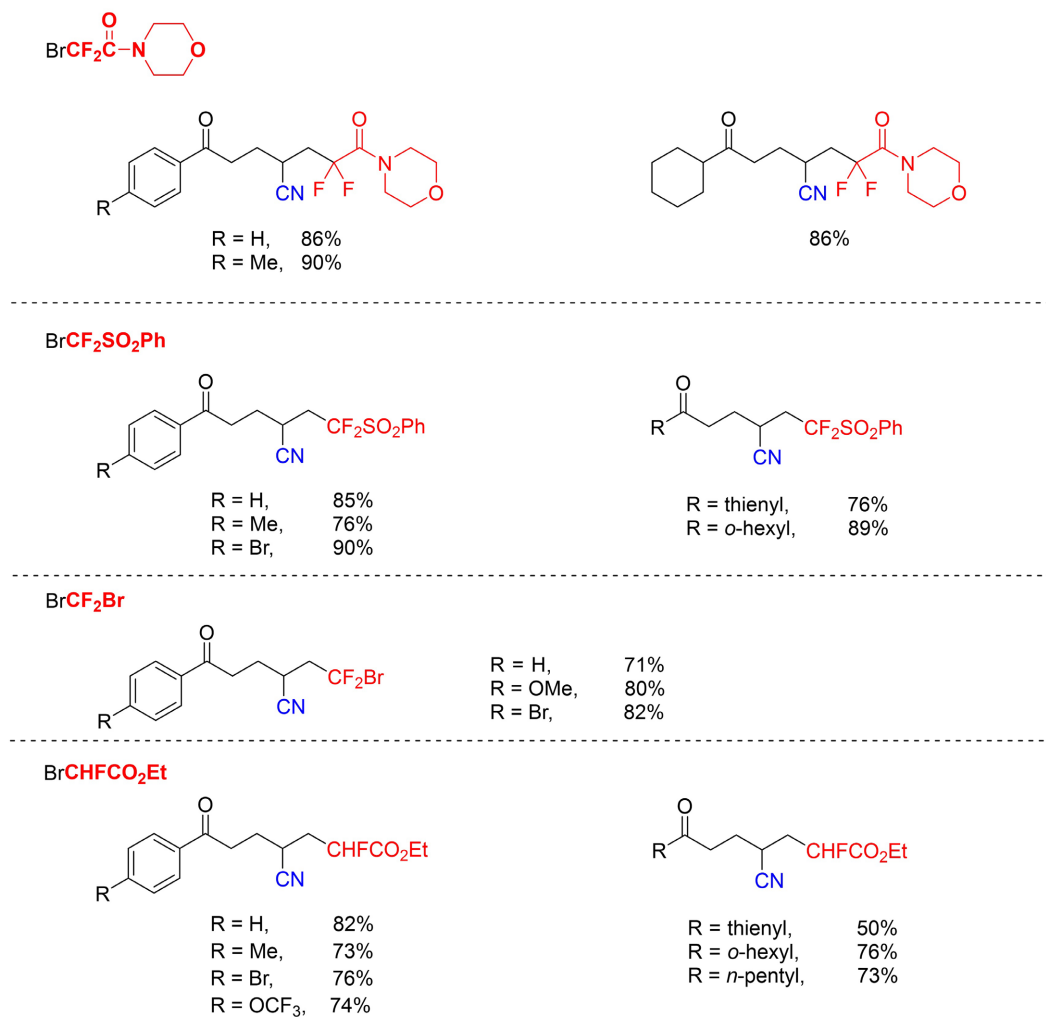


Figure 9. Cyano di/mono-fluoromethylation of unactivated olefins
图 9. 未活化烯烃的氰基二/单氟甲基化反应

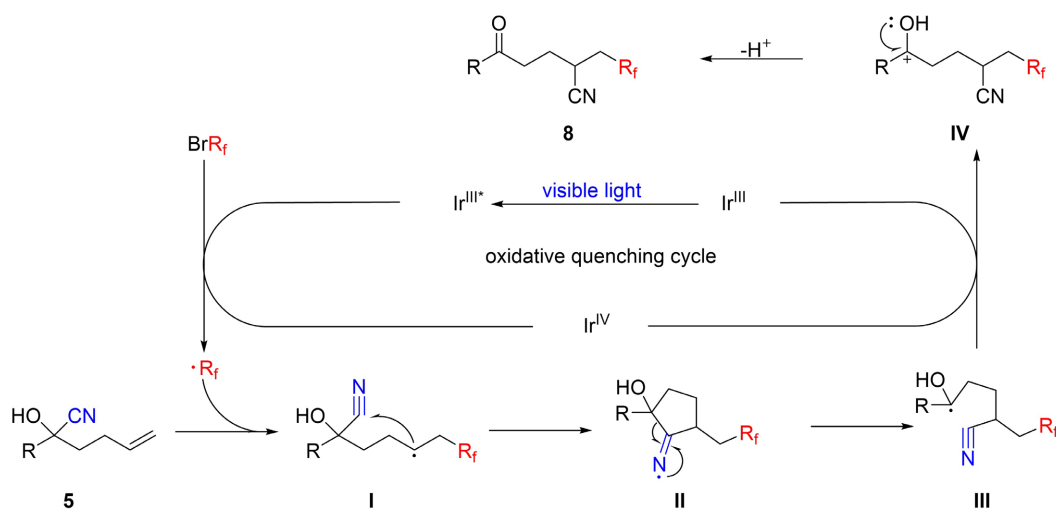


Figure 10. Plausible mechanism of cyano di/mono-fluoromethylation of unactivated olefins
图 10. 未活化烯烃氰基二/单氟甲基化的反应机理

图 10 描述了该反应机理。强还原激发态 $^*Ir(III)$ [$E(Ir^{III/IV}) = -1.73$ V vs. SCE]通过单电子转移(SET)被烷基溴代物猝灭,生成 $Ir(IV)$ 和氟烷基自由基。氟烷基自由基与烯烃的亲电加成得到中间体 I,该中间体 5-exo 环化下形成亚氨基自由基 II。随后中间体 II 的 C-C 键均裂产生更稳定的 III,氧化性 Ir^{IV} 物种 [$E(Ir^{IV/III}) = 0.77$ V vs. SCE]对 III 的单电子氧化生成相应的碳正离子 IV,再脱质子后生成产物 8。

最近, Liu 等人[11]报告了类似方案实现未活化烯烃的氰基化(图 11)。使用 TMS 保护的氰基醇 9 作为起始材料。1,4 或 1,5-氰基迁移过程由多种自由基触发,包括氟烷基、磷酰基、叠氮基和磺酰基。在铜盐、银盐催化下实现反应。与上述反应机理类似的反应机理也以 α -烷氧基自由基的单电子氧化和随后保护基团的脱除而结束,得到酮产物 10。

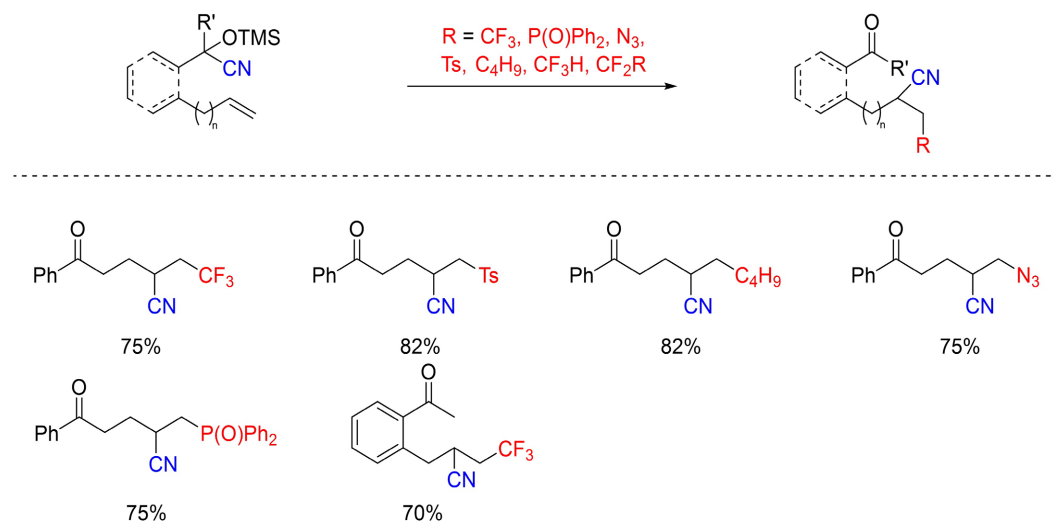


Figure 11. Cyanofunctionalization of unactivated olefins triggered by various radicals
图 11. 各种自由基引发的未活化烯烃的氰基化反应

2.3. 杂芳基迁移反应

除了 C-N 三键的氰基外,含有 C-N 双键的官能团的也展现了出色的迁移能力。含 C-N 双键的杂芳基在天然产物中普遍存在,在前 200 种药物中几乎有一半都含有杂芳基[12]。最近, Zhu 等人[13]开发了自由基介导的杂芳基远端迁移在未活化烯烃杂芳基化中的应用。在 Langlois 试剂(CF_3SO_2Na)和 PIFA 存在下,发生了杂芳基迁移(图 12)。无论电子效应和空间效应如何,在室温条件下以良好产率得到产物 12。除苯并噻唑外,其他五元杂芳基,如噻唑、苯并恶唑和咪唑也可迁移。此外,六元杂芳基如吡啶和喹啉也能发生迁移。实验结果显示,当五元杂芳基和六元杂芳基同时存在时,五元杂芳基的迁移比六元杂芳基容易。

图 13 中描述了一种合理的反应机理。PIFA 与 CF_3SO_2Na 的相互作用生成三氟甲基自由基,该自由基添加到烯烃中产生不稳定的烷基自由基 I。I 经历五元环过渡态的分子内环化得到双环 N 中心自由基 II。II 的 C-C 键均裂促使 1,4-杂芳基迁移产生更稳定的中间体 III。III 单电子氧化和随后的脱质子最终得到产物 12。

之后又将远端杂芳基迁移策略应用于未活化烯烃的杂芳基二氟烷基化/单氟烷基化(图 14) [14]。以苯并噻唑取代叔醇 11 为底物,氟烷基化反应在可见光照射下顺利进行。该反应表现出良好的官能团耐受性。富电子或缺电子取代基得到的相应产物 13 的产率均较高。除苯并噻唑外,该方案还适用于多种五元和六元含氮杂芳基的迁移。

最近, Gu 等人[15]报道了通过远端杂芳基迁移实现未活化烯烃的双官能团化。该反应由添加烷基自由基引发(图 15), 二烷基醚 14 被用作自由基供体, 反应机理与 Zhu (图 13)所提出的类似。

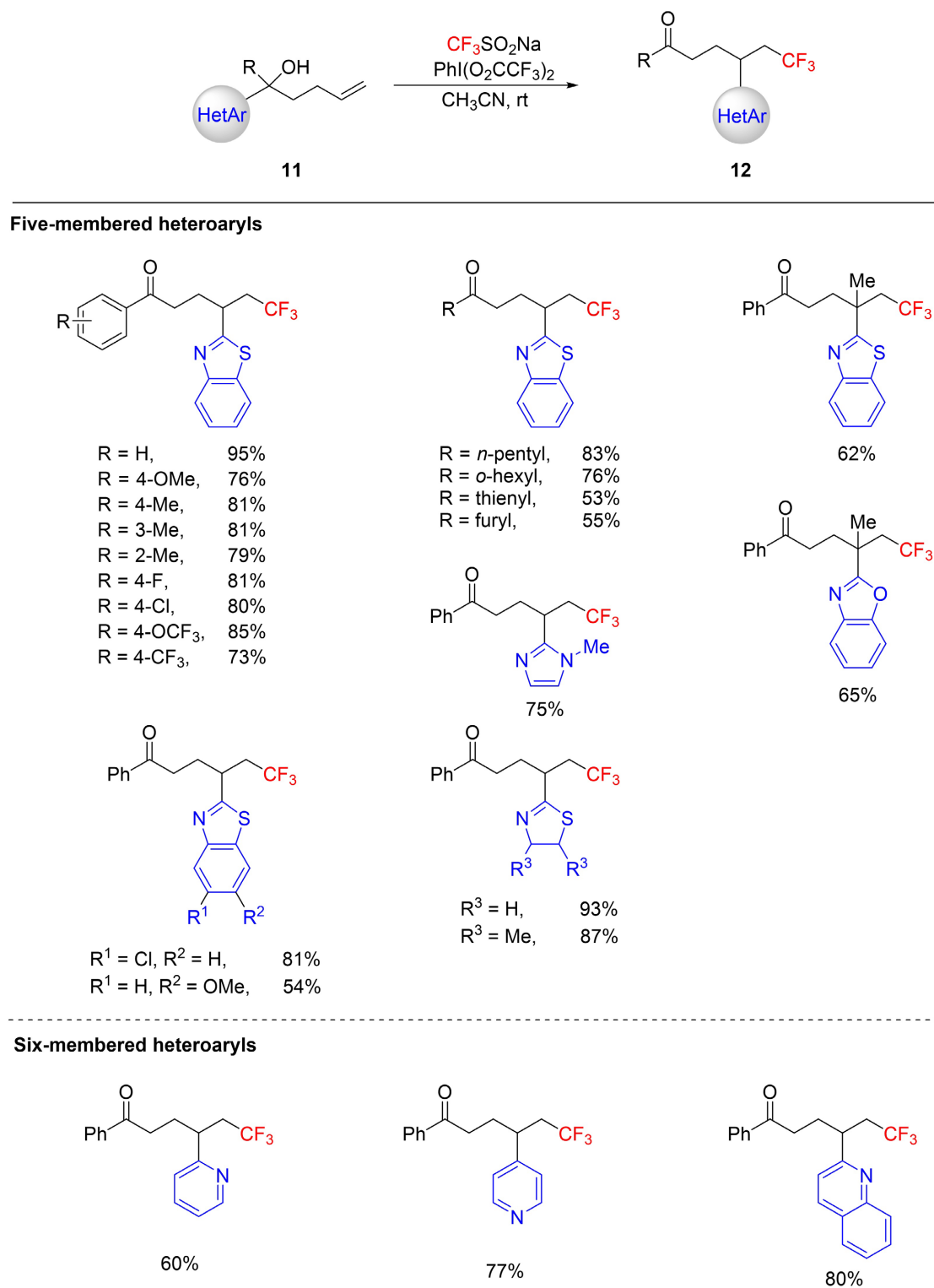


Figure 12. Distal heteroaryl ipso-migration
图 12. 远端杂芳基迁移反应

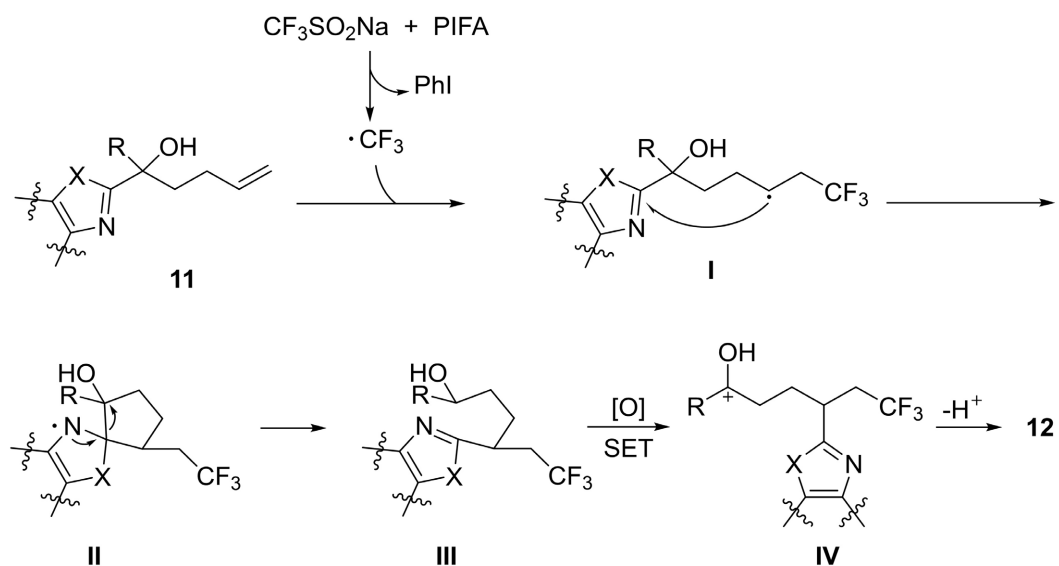


Figure 13. Plausible mechanism of distal heteroaryl ipso-migration

图 13. 远端杂芳基迁移反应机理

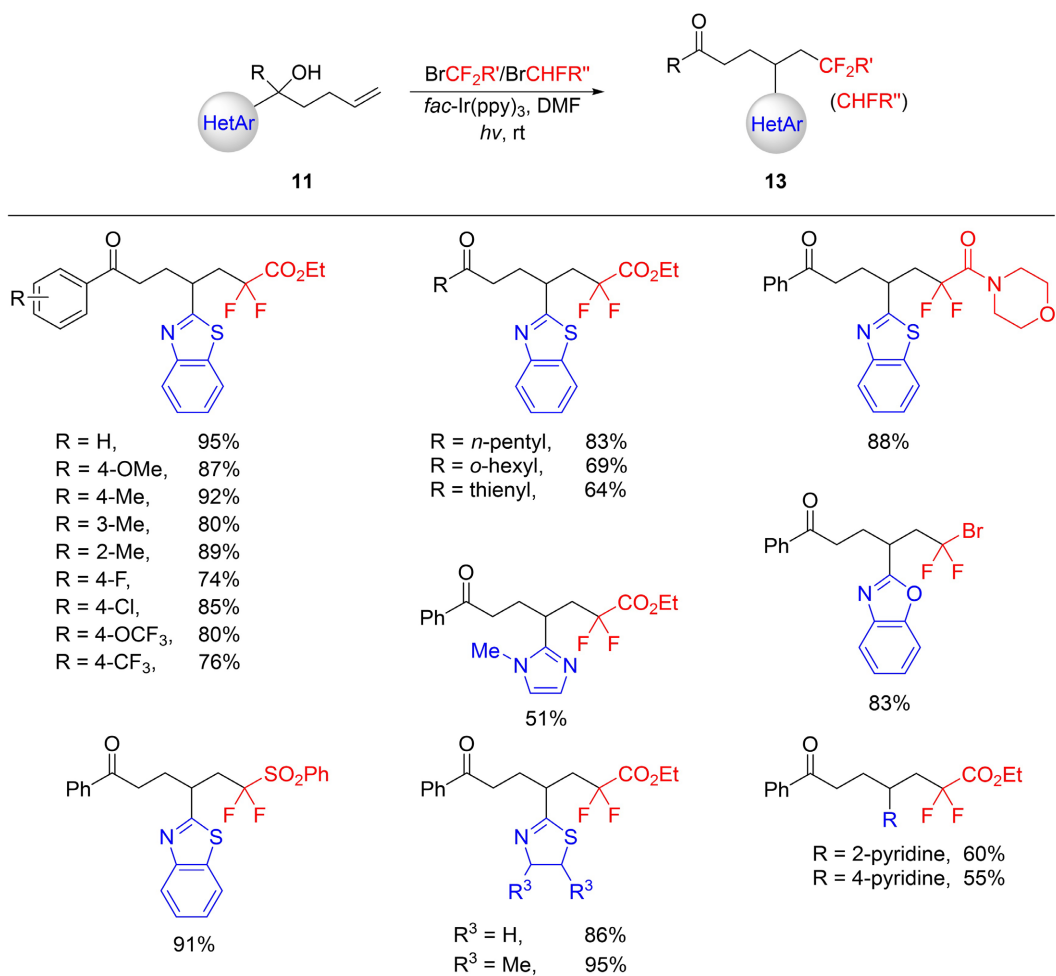


Figure 14. Heteroarylfluoroalkylation of unactivated alkenes

图 14. 未活化烯烃的杂芳基氟烷基化反应

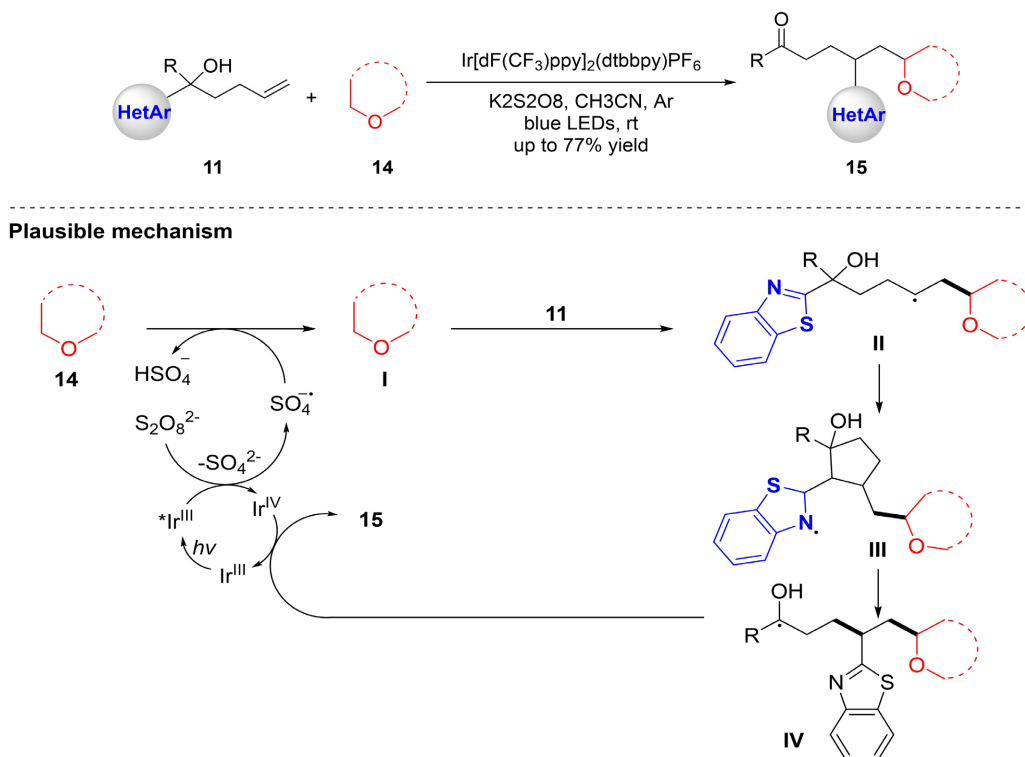


Figure 15. Alkylheteroarylation of unactivated alkenes
图 15. 未活化烯烃的烷基杂芳基化反应

2.4. 亚氨基与羰基迁移反应

亚胺基团，另一种 C-N 双键，可以转化为许多其他有价值的官能团(例如胺、腓和醛)，也能够进行迁移反应。最近，Zhu 等人[14]以亚胺基取代的叔醇 16 为底物，反应在可见光照射下容易进行，以得到相应的亚氨基迁移产物 17 (图 16)。富电子和缺电子底物均能很好地耐受，得到氟化烷基酮。

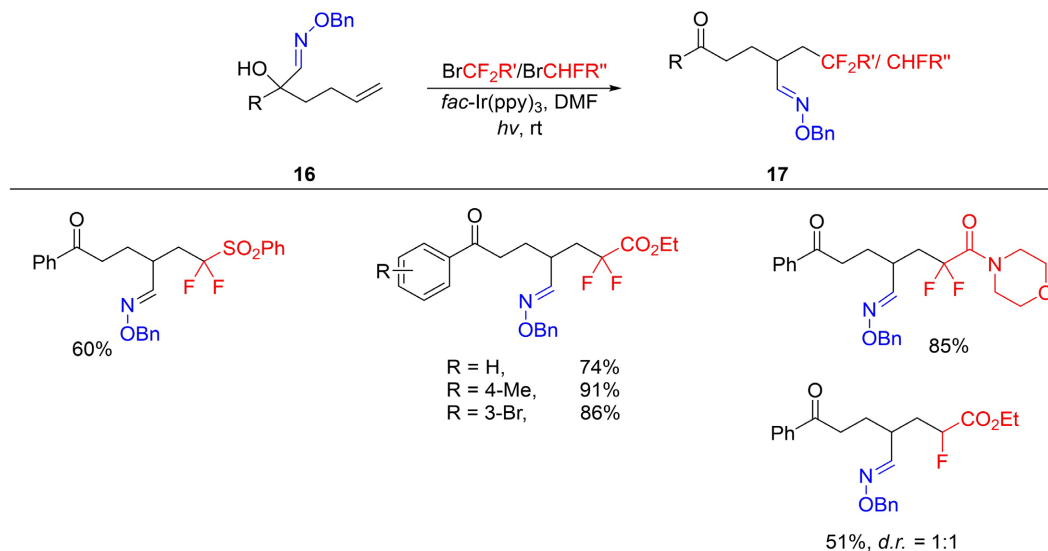
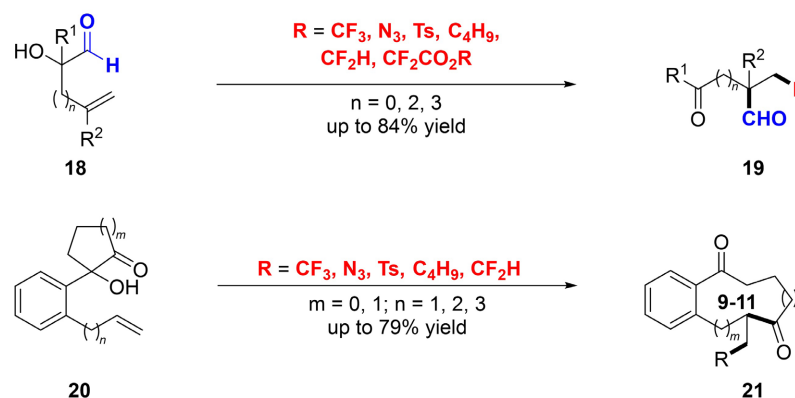


Figure 16. Iminofluoroalkylation of unactivated olefins
图 16. 未活化烯烃的亚氨基氟烷基化反应

与不饱和 C-N 键类似, 不饱和 C-O 键(即羰基)也具有远端迁移的潜力。Liu 等人[16]公开了烯炔的 1,2-羰基官能化, 通过向烯炔中添加各种外部自由基(例如 N_3 、 CnF_{2n+1} 、 $P(O)Ph_2$ 、 $ArSO_2$ 等)引发的羰基迁移, 由铜盐或 Ir 络合物催化, 从而产生多种醛 19。此外, 基于该策略, 在环扩张后, 构建了各种苯环化中型和大型环支架 21 (图 17, 顶部)。

Zhu 等人[14]还揭示了未活化烯炔在可见光催化下通过二氟烷基/单氟烷基自由基诱导的分子内甲酰基迁移进行的自由基介导的甲酰基氟烷基化反应(图 17, 底部)。在反应中, 瞬时烷基自由基 I 添加到羰基中, 形成环氧基自由基 II, 该自由基 II 通过烷氧基促进的 β 键裂解为更稳定的 III。随后的 III 氧化和脱质子化得到氟化烷基醛 23。

Liu et al.



Zhu et al.

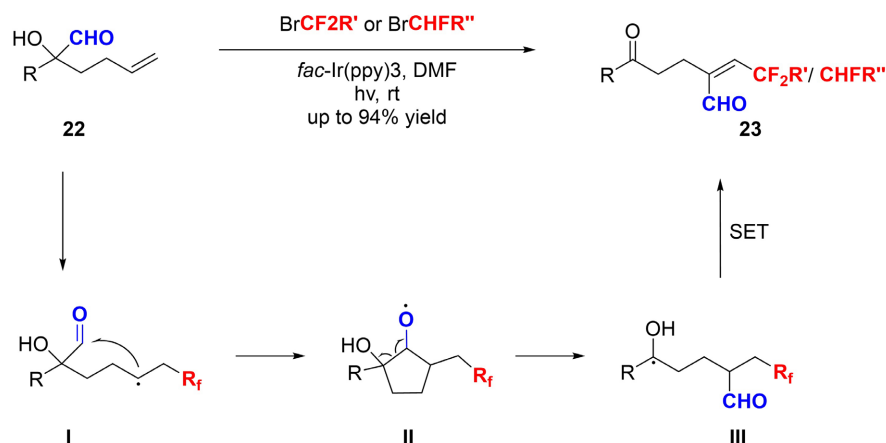


Figure 17. Distal carbonyl migration
图 17. 远端羰基迁移反应

2.5. 炔基迁移反应

不久之后, Zhu 等人[17]将这一策略扩展到炔炔的分子内迁移, 可转化为在有机化学、药物化学和生物化学中有用的多种官能团。当使用炔基取代的叔醇 24 作为底物时, 在 Umemoto 试剂作为自由基源经蓝色 LED 照射和 $fac-Ir(ppy)_3$ 的催化下, 很容易得到的炔基迁移产物 25 (图 18)。底物的电子效应和立体效应对反应结果没有太大影响。除苯基外, 杂环芳基(例如噻吩基和苯并呋喃基)和烷基在反应中也具有良好的耐受性。

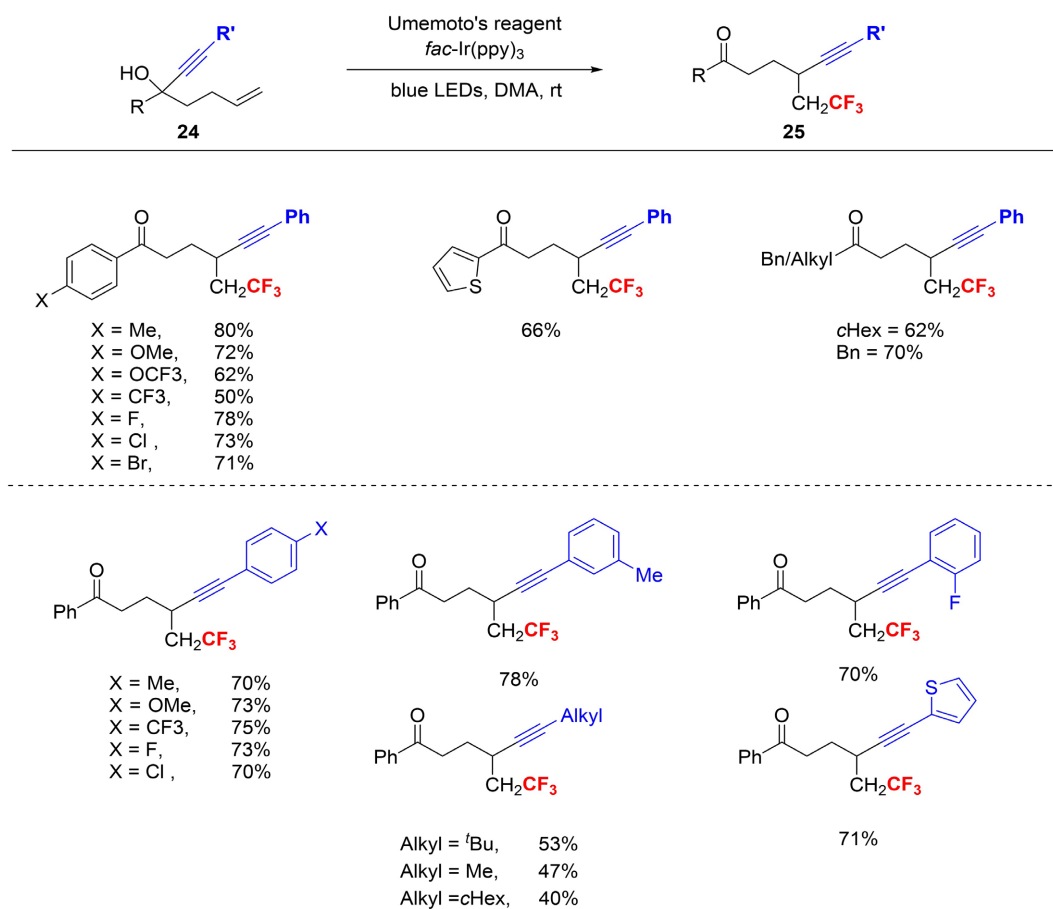


Figure 18. Distal alkynyl migration under photocatalysis

图 18. 光催化炔基迁移反应

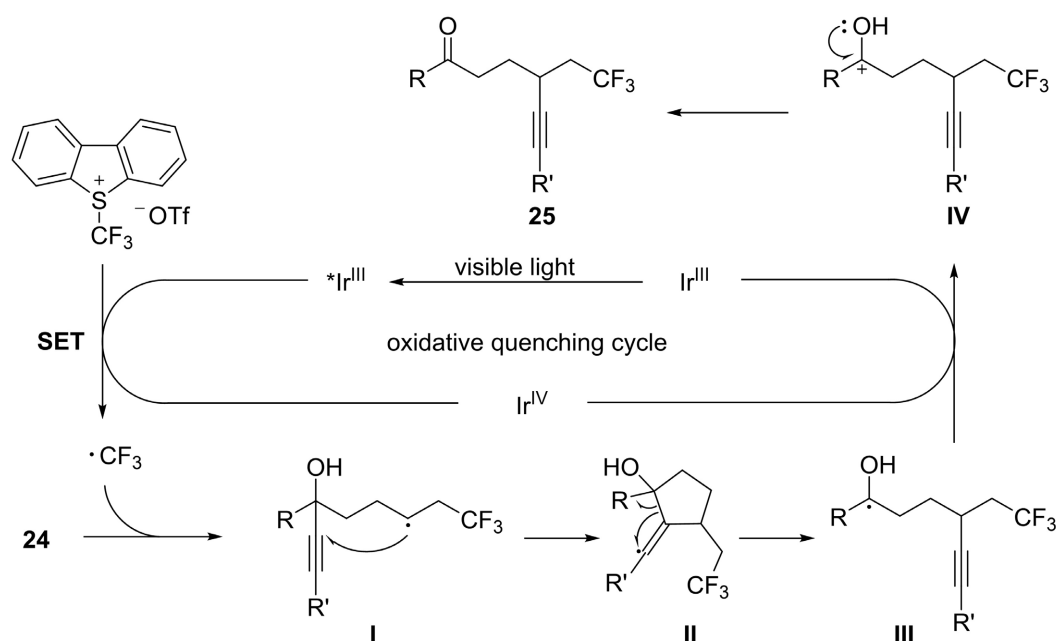


Figure 19. Proposed mechanism for trifluoromethyl-alkynylation of unactivated olefins

图 19. 未活化烯烃三氟甲基炔基化反应机理

三氟甲基炔基化反应的可能机理如下(图 19)。光催化 $fac\text{-Ir(ppy)}_3$ 在可见光照射产生的激发态 $^*Ir^{III}$ 被 Umemoto 试剂氧化猝灭, 形成 CF_3 自由基和 Ir^{IV} 。 CF_3 自由基的亲电加成到 24 生成中间体 I, 该中间体进行环化得到烯基自由基 II。 II 的开环产生更稳定的 III。最后, Ir^{IV} 物种被还原为 Ir^{III} , 随后进行脱质子化, 得到产物为 25。

之后, Studer 等人[18]披露了另一个炔基迁移。通过使用全氟烷基碘作为全氟烷基自由基源, 首次实现了未活化烯烃同时引入全氟烷基和炔基(图 20)。该反应还显示出广泛的底物范围, 以较高产率得到所需的产物 26。

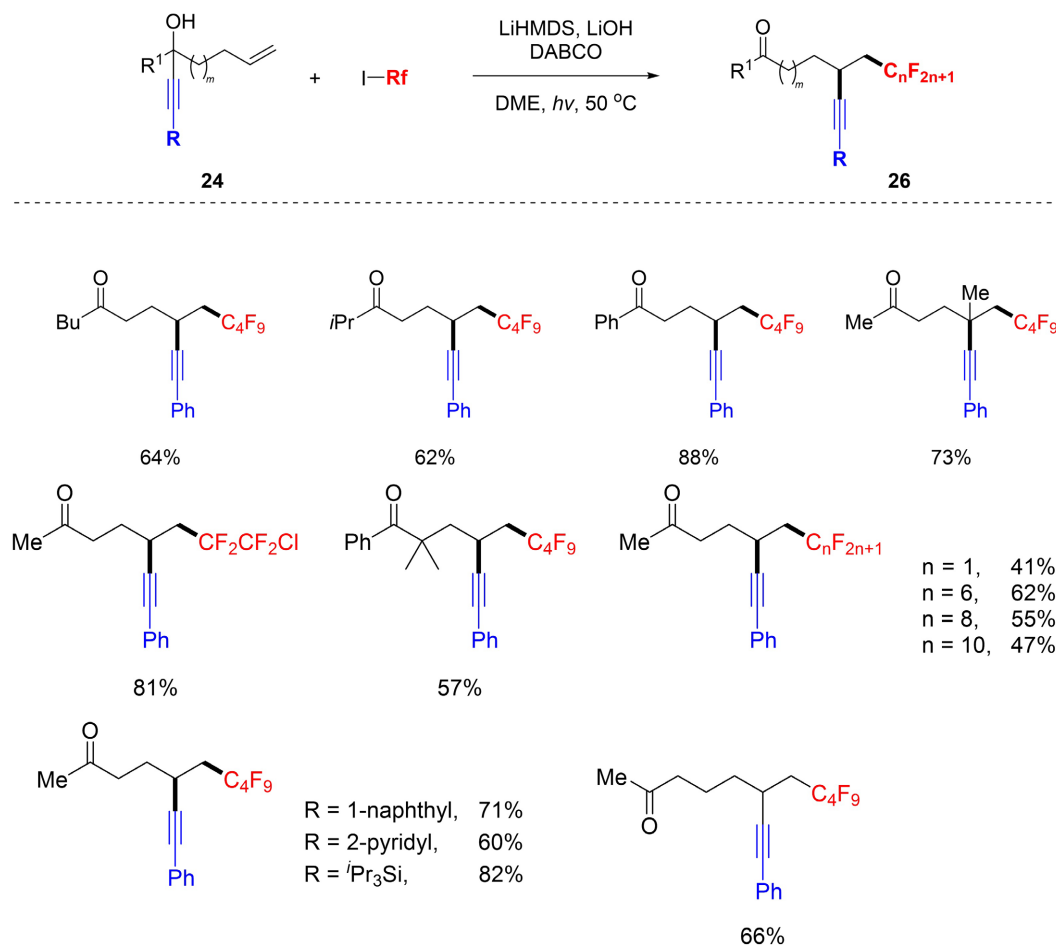


Figure 20. Distal alkynyl migration by electron-catalysis

图 20. 电子催化下炔基远端迁移反应

图 21 中展示了一种合理的反应机理。在 400 W 灯的照射下, DABCO 存在的情况下, 最初的全氟烷基自由基是由全氟烷基碘生成的。全氟烷基自由基添加到原位形成的醇酸盐 24-Li 中得到烷基自由基 I。 I 自由基环化得到乙烯基自由基 II, 环状结构的 β -键断裂, 生成 III。最后, 全氟烷基碘作为强还原剂发生电子转移, 得到所需产物 26。这个连锁过程假定是一个电子催化的过程[19]。

最近, 国内课题组报告了类似的通过炔基迁移策略对未活化烯烃进行二氟烷基/单氟烷基化(图 22)。在两个方案中, 在可见光光催化下生成的氟烷基自由基添加到炔丙醇 24 中, 得到炔基迁移产物 27。虽然是不同的自由基引发剂, 但是炔基迁移步骤, 与图 19 中提出的机理类似。

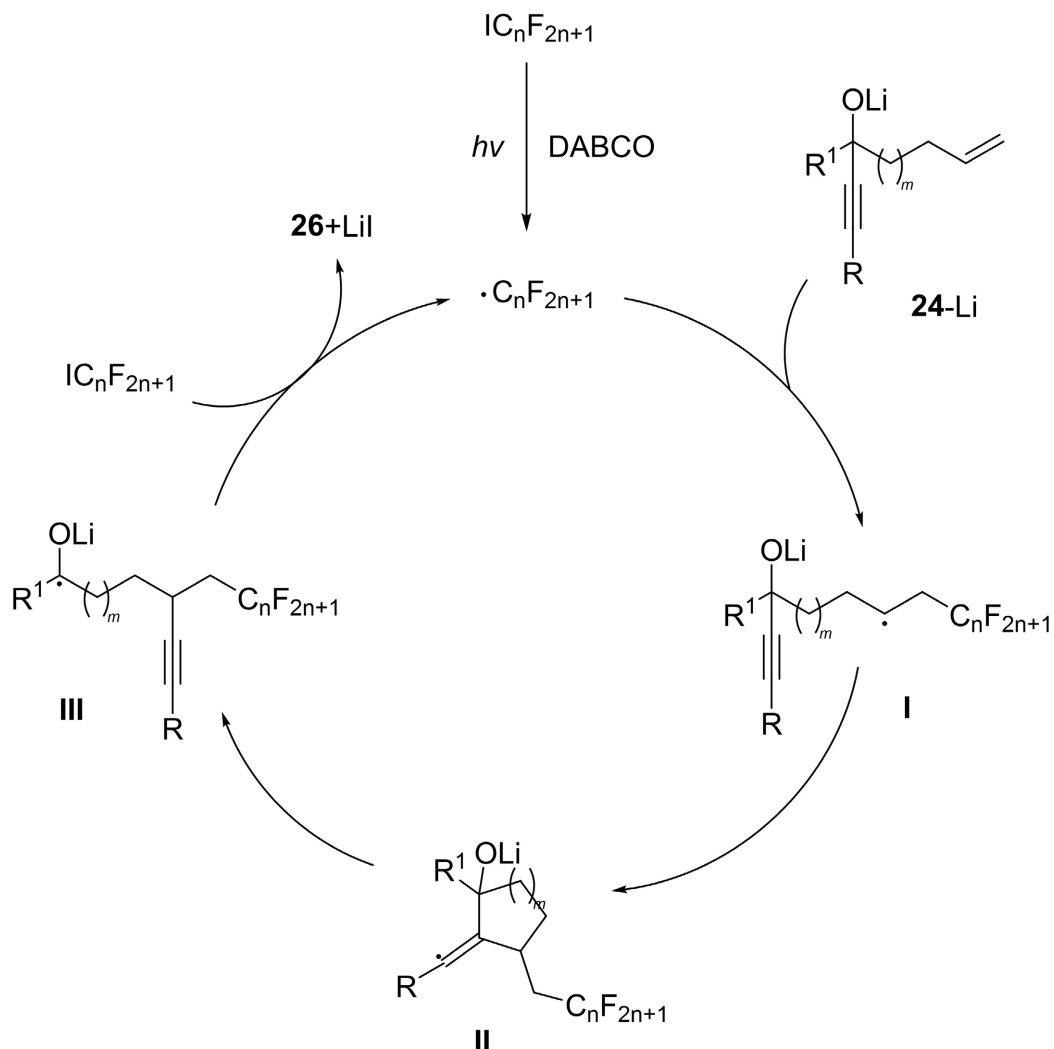


Figure 21. Plausible mechanism of distal alkynyl migration using perfluoroalkyl iodides

图 21. 全氟烷基碘远端炔基迁移反应的可能机理

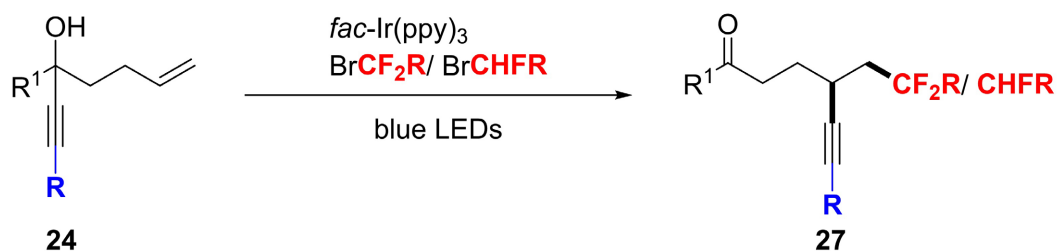


Figure 22. Radical di-/mono-fluoroalkylation

图 22. 炔基二/单氟烷基化反应

2.6. 烯基迁移反应

最近, Liu 和 Studer 组开发了未活化烯烃通过自由基介导的烯基迁移进行 1,2-烯基官能化, 得到多种氟烷基化烯烃。Liu [20] 公开了通过自由基 1,3-、1,4-或 1,5-乙炔基迁移用于烯烃 1,2-氟烷基烯基化的催化 C-C 键重组策略(图 23)。该过程由氟烷基自由基区域选择性进攻的末端烯烃 28 产生瞬时烷基自由基 I,

经历了环化和 β -键断裂来完成环扩张和乙烯基迁移。该方案还提供了一种方法，用于制备各种难以制备的含全氟烷基的中等尺寸和大环烯烃。

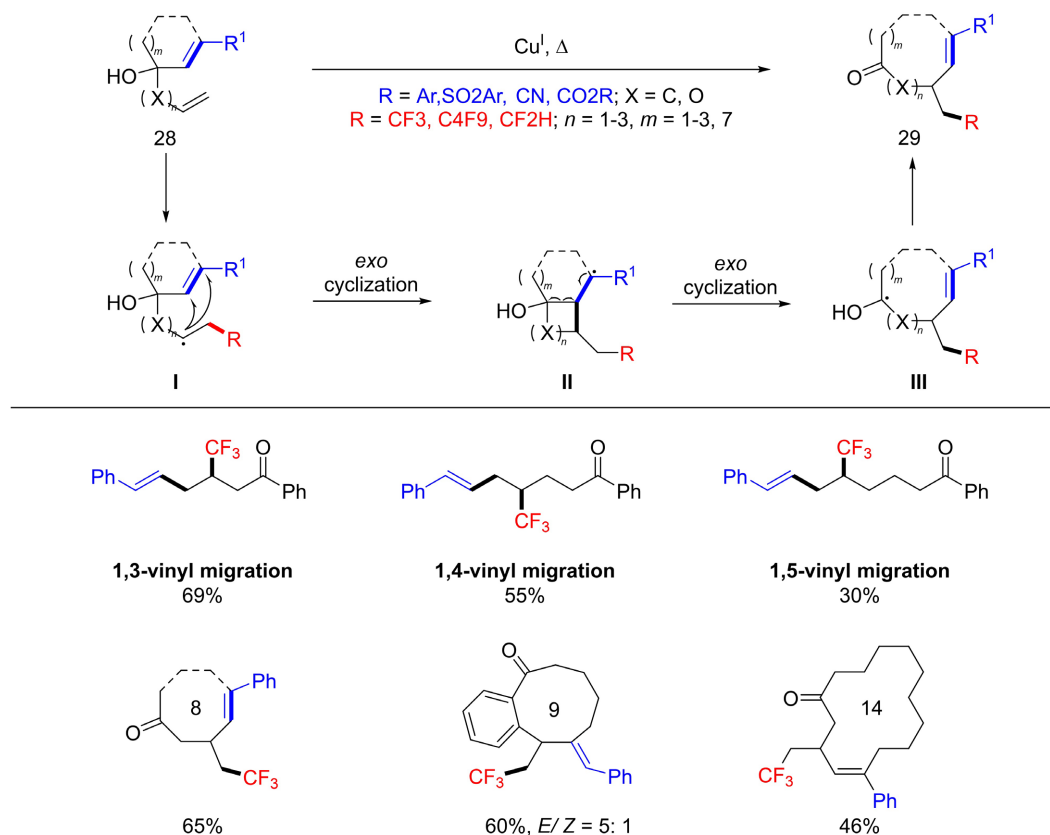


Figure 23. Vinyl migration by Cu^{I} catalysis
图 23. Cu^{I} 催化乙烯基迁移反应

同时，在 Studer [20] 的报告中，描述了过渡金属催化自由基实现未活化烯烃的全氟烷基化(图 24)。可见光照射下的 1,4-或 1,5-烯基迁移反应无论取代基的影响如何，得到了良好的氟烷基化烯烃 30。所提出的机理类似于图 21 中报告的末端炔基迁移机理。

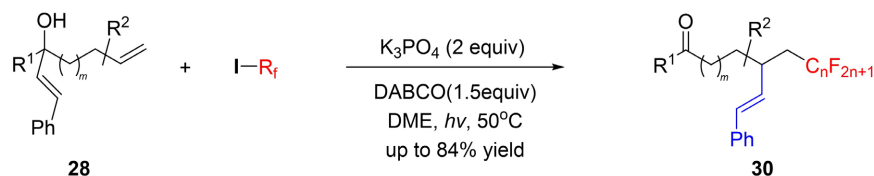


Figure 24. Distal vinyl migration by electron-catalysis
图 24. 电子催化乙烯基远端迁移反应

3. 总结

本文总结了近年来通过分子内远端官能团迁移实现未活化烯烃双官能化的研究进展。包括芳基、氰基、杂芳基、亚氨基、羰基、炔基和烯基在内的一系列官能团的迁移能力。在过去几年中，许多有机化学家在自由基介导的远端官能团迁移方案上不断创新与发展，构建了许多有用的结构。

参考文献

- [1] Pintauer, T. and Matyjaszewski, K. (2008) Atom Transfer Radical Addition and Polymerization Reactions Catalyzed by ppm Amounts of Copper Complexes. *Chemical Society Reviews*, **37**, 1087-1097. <https://doi.org/10.1039/b714578k>
- [2] Studer, A. and Bossart, M. (2001) Radical Aryl Migration Reactions. *Tetrahedron*, **57**, 9649-9667. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)00990-5](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)00990-5)
- [3] Liu, X., Xiong, F., Huang, X., Xu, L., Li, P. and Wu, X. (2013) Copper-Catalyzed Trifluoromethylation-Initiated Radical 1,2-Aryl Migration in α,α -Diaryl Allylic Alcohols. *Angewandte Chemie International Edition*, **52**, 6962-6966. <https://doi.org/10.1002/anie.201302673>
- [4] Palframan, M.J., Tchabanenko, K. and Robertson, J. (2006) Arylpyrrolidinones Via Radical 1,4-Aryl Migration And 5-Endo-Trig Cyclization of N-(2-Bromoallyl)Arylcarboxamides. *Tetrahedron Letters*, **47**, 8423-8425. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2006.09.040>
- [5] Wu, Z., Ren, R. and Zhu, C. (2016) Combination of a Cyano Migration Strategy and Alkene Difunctionalization: The Elusive Selective Azidocyanation of Unactivated Olefins. *Angewandte Chemie International Edition*, **55**, 10821-10824. <https://doi.org/10.1002/anie.201605130>
- [6] He, Y.T., Li, L.H., Yang, Y.F., *et al.* (2014) Copper-Catalyzed Intermolecular Cyanotrifluoromethylation of Alkenes. *Organic Letters*, **16**, 270-273. <https://doi.org/10.1021/ol403263c>
- [7] Leroux, F., Jeschke, P. and Schlosser, M. (2005) α -Fluorinated Ethers, Thioethers, and Amines: Anomerically Biased Species. *Chemical Reviews*, **105**, 827-856. <https://doi.org/10.1021/cr040075b>
- [8] Ji, M., Wu, Z., Yu, J., Wan, X. and Zhu, C. (2017) Cyanotrifluoromethylthiolation of Unactivated Olefins through Intramolecular Cyano Migration. *Advanced Synthesis & Catalysis*, **359**, 1959-1962. <https://doi.org/10.1002/adsc.201700218>
- [9] Cametti, M., Crousse, B., Metrangolo, P., Milani, R. and Resnati, G. (2012) The Fluorous Effect In Biomolecular Applications. *Chemical Society Reviews*, **41**, 31-42. <https://doi.org/10.1039/C1CS15084G>
- [10] Ren, R., Wu, Z., Huan, L. and Zhu, C. (2017) Synergistic Strategies of Cyano Migration and Photocatalysis for Difunctionalization of Unactivated Alkenes: Synthesis of Di- and Mono-Fluorinated Alkyl Nitriles. *Advanced Synthesis & Catalysis*, **359**, 3052-3056. <https://doi.org/10.1002/adsc.201700591>
- [11] Wang, N., Li, L., Li, Z.L., *et al.* (2016) Catalytic Diverse Radical-Mediated 1,2-Cyanofunctionalization of Unactivated Alkenes via Synergistic Remote Cyano Migration and Protected Strategies. *Organic Letters*, **18**, 6026-6029. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.6b02960>
- [12] McGrath, N.A., Brichacek, M. and Njardarson, J.T. (2010) A Graphical Journey of Innovative Organic Architectures That Have Improved Our Lives. *Journal of Chemical Education*, **87**, 1348-1349. <https://doi.org/10.1021/ed1003806>
- [13] Wu, Z., Wang, D., Liu, Y., Huan, L. and Zhu, C. (2017) Chemo- and Regioselective Distal Heteroaryl *ipso*-Migration: A General Protocol for Heteroarylation of Unactivated Alkenes. *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 1388-1391. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b11234>
- [14] Yu, J., Wang, D., Xu, Y., Wu, Z. and Zhu, C. (2018) Distal Functional Group Migration for Visible-Light Induced Carbo-Difluoroalkylation/Monofluoroalkylation of Unactivated Alkenes. *Advanced Synthesis & Catalysis*, **360**, 744-750. <https://doi.org/10.1002/adsc.201701229>
- [15] Gu, L., Gao, Y., Ai, X., *et al.* (2017) Direct Alkylheteroarylation Of Alkenes Via Photoredox Mediated C-H Functionalization. *Chemical Communications*, **53**, 12946-12949. <https://doi.org/10.1039/C7CC06484E>
- [16] Li, Z.L., Li, X.H., Wang, N., Yang, N.Y. and Liu, X.Y. (2016) Radical-Mediated 1,2-Formyl/Carbonyl Functionalization of Alkenes and Application to the Construction of Medium-Sized Rings. *Angewandte Chemie International Edition*, **55**, 15100-15104. <https://doi.org/10.1002/anie.201608198>
- [17] Xu, Y., Wu, Z., Jiang, J., Ke, Z. and Zhu, C. (2017) Merging Distal Alkynyl Migration and Photoredox Catalysis for Radical Trifluoromethylative Alkynylation of Unactivated Olefins. *Angewandte Chemie International Edition*, **56**, 4545-4548. <https://doi.org/10.1002/anie.201700413>
- [18] Tang, X. and Studer, A. (2017) α -Perfluoroalkyl- β -Alkynylation of Alkenes via Radical Alkynyl Migration. *Chemical Science*, **8**, 6888-6892. <https://doi.org/10.1039/C7SC02175E>
- [19] Studer, A. and Curran, D.P. (2014) The Electron Is A Catalyst. *Nature Chemistry*, **6**, 765-773. <https://doi.org/10.1038/nchem.2031>
- [20] Tang, X. and Studer, A. (2018) Alkene 1,2-Difunctionalization by Radical Alkenyl Migration. *Angewandte Chemie International Edition*, **57**, 814-817. <https://doi.org/10.1002/anie.201710397>