



红光促进镍催化芳基C–N偶联反应研究

李鑫, 宋戈洋, 董建洋, 薛东*

陕西师范大学化学化工学院, 应用表面与胶体化学教育部重点实验室, 西安 710119

*通讯作者, E-mail: xuedong_welcome@snnu.edu.cn

收稿日期: 2024-05-31; 接受日期: 2024-07-07; 网络版发表日期: 2024-09-25

国家自然科学基金(编号: 221711174)、中央高校基本科研基金(编号: GK202401008)和陕西省青年人才托举计划项目(编号: 20240606)资助

摘要 螺旋C⁺离子[ⁿPr-DMQA⁺][BF₄⁻]是一种廉价、稳定、易于制备且能够吸收红光的有机光敏剂。我们报道了在620~630 nm的红光照射下, [ⁿPr-DMQA⁺][BF₄⁻]作为红光光敏剂, 镍催化芳基碘化物与胺的C–N偶联反应。温和的反应条件使得该反应具有广泛的底物适用范围(72个例子)和优异的官能团兼容性, 富电子或缺电子基取代的(杂)芳基碘化物、伯胺和磺酰胺类底物均能适用于该反应。同时该反应能够实现药物分子, 如坎格列净、塞来希诺、氯雷他定的后期官能团化修饰。

关键词 红光, 螺旋C⁺离子, 镍催化, C–N偶联, 芳胺类化合物

1 引言

芳胺类化合物广泛存在于药物分子、天然产物、有机材料和农用化学品中^[1]。发展环境友好、可持续、高效率的合成芳胺类化合物的方法引起了化学家的广泛关注。目前, 已经建立的钯催化Buchwald-Hartwig^[2,3]和铜催化Ullmann-Ma^[4]C–N偶联反应为芳胺类化合物的合成提供了一种高效的方法(图1a)。但是该类反应往往需要使用昂贵的金属催化剂、强碱和结构复杂的配体。近年来, 光与过渡金属镍协同催化的C–N偶联反应为芳胺类化合物的合成提供了一种温和的新方法(图1b)^[5–12]。

光促进镍催化的C–N偶联反应主要使用的光源是高能短波长的紫外光和蓝光。但高能光通过反应介质会发生光衰减, 限制了其在放大合成中的应用^[13,14]。在金属光氧化还原催化中, 会存在底物和反

应物中间体对短波长光的竞争性吸收, 同时也会引起芳基卤化物脱卤和镍配合物失活产生镍黑^[15,16]。随着波长的增加, 芳基碳镍键均裂的速率衰减, 副产物减少, 同时光穿透的能力增加, 因此红光促进的有机合成反应有很大的应用前景^[15]。近年来, 发展红光促进的C–N偶联反应成为了光催化的研究热点。

2020年, Rovis课题组^[14,17]报道了一系列钌光敏剂催化的有机合成反应, 在该反应体系中证明了红光穿透介质的能力高于蓝光, 能够有效地进行批量放大反应。随着反应规模的扩大, 红光具有显著的优势。2022年, Rovis课题组^[18]报道了金属钌光敏剂与镍催化剂协同催化的芳基卤化物和脂肪胺的C–N偶联反应(图1c)。但是该反应使用贵金属钌, 反应经济性较差。近年来, 能够吸收红光的非金属有机光敏剂出现, 如亚甲基蓝^[19–21]、酸性红^[22]、吡啶^[23]、亚酞菁^[24]和叶绿素^[25], 促进了红光催化有机合成反应的进程。

引用格式: Li X, Song G, Dong J, Xue D. Red light induced nickel catalyzed aryl C–N coupling reaction. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 1897–1903, doi: 10.1360/SSC-2024-0116

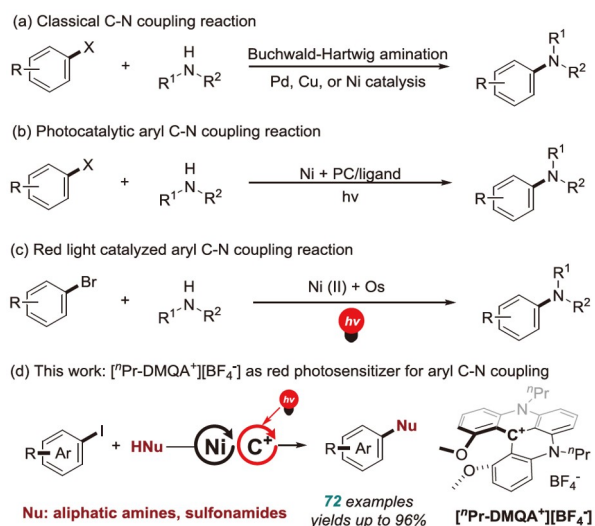


图1 (网络版彩图)金属催化芳基C–N偶联反应

Figure 1 (Color online) Metal catalyzed aryl C–N coupling reaction.

早在2000年, Krebs课题组^[26]报道了二甲氧基喹啉鎓(DMQA⁺)是一种稳定的螺旋碳正离子, 其制备简单, 并且在616 nm处有明显的红光吸收峰. 2020年, Gianetti课题组^[27]报道了这种螺旋碳⁺离子能够作为红光光敏剂催化一系列有机合成反应.

为了避免使用金属钌这种昂贵且不易获得的红光光敏剂, 本课题组使用廉价的螺旋⁺离子 $[\text{Pr-DMQA}^+][\text{BF}_4^-]$ 作为红光光敏剂催化(杂)芳基碘化物与伯胺或磺酰胺的C–N偶联反应(图1d). 该反应易于批量放大, 并且能够实现光调控芳基碘化物的选择性C–N偶联反应.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

所有反应均在氩气氛围下使用标准Schlenk技术, 使用薄层色谱法在荧光条件下显色或者使用碘粉进行显色, 利用柱层析法对粗产物进行分离, 纯化采用硅胶规格为300目, 表征化合物使用布鲁克(¹H NMR 400 MHz; ¹³C NMR 100 MHz)核磁共振波谱仪和傅里叶变换离子回旋共振质谱仪测定, 反应所使用的溶剂都经脱水处理.

2.2 实验方法

该反应的通用方法为: 将搅拌子、NiBr₂·glyme

(1.6 mg, 2.5 mol%)、 $[\text{Pr-DMQA}^+][\text{BF}_4^-]$ (5.0 mg, 5.0 mol%)加入到10 mL耐压反应管中, 然后使用双排管将反应置于氩气氛围下保护, 随后将芳基碘化物(0.2 mmol)、有机胺(0.4 mmol, 2 equiv)、1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯(DBU) (0.4 mmol, 2 equiv)、二甲基甲酰胺(DMF) (2 mL)依次加入到10 mL耐压反应管中. 将反应放置在装有红色光照(620~630 nm)的光反应器中, 100 °C光照下搅拌24 h. 反应结束后冷却至室温, 加入10 mL饱和氯化铵水溶液猝灭反应, 用乙酸乙酯萃取(每次10 mL, 3次), 合并萃取液, 加入无水硫酸钠干燥, 过滤, 浓缩, 经柱层析法分离得到目标产物.

3 结果与讨论

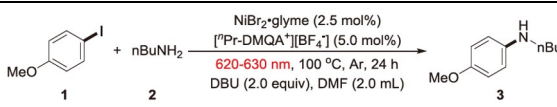
3.1 反应条件筛选

首先, 使用4-甲氧基碘苯 $\mathbf{1}$ 和正丁胺 $\mathbf{2}$ 作为模板底物对反应进行优化(表1), 发现使用乙二醇二甲醚溴化镍(2.5 mol%)作催化剂, $[\text{Pr-DMQA}^+][\text{BF}_4^-]$ (5.0 mol%)作光敏剂, DBU (2.0 equiv)作碱, DMF (2.0 mL)作反应溶剂, 在红光(620~630 nm)照射, 100 °C条件下反应24 h, 能够以87%的产率得到目标芳胺化合物 $\mathbf{3}$ (表1, 序号1). 当使用其他镍催化剂时, 反应产率均有所降低(表1, 序号2~3). 随后对碱进行筛选, 发现使用1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯(DBN), 四甲基胍(TMG)作碱时, 分别以38%和18%的收率得到目标产物 $\mathbf{3}$ (表1, 序号4~5). 接着对反应溶剂进行筛选, 发现使用二甲基亚砜(DMSO), 1,4-二氧六环(1,4-dioxane)作反应溶剂时, 不能得到目标产物 $\mathbf{3}$ (表1, 序号6~7). 对光敏剂的量进行了筛选, 随着光敏剂量的降低, 反应收率也逐渐降低(表1, 序号8~9). 最后进一步做了控制实验, 该反应在没有光照、光催化剂、镍催化剂、碱或空气条件下均不能发生(表1, 序号10~14).

3.2 底物扩展

在最佳反应条件下, 我们对芳基碘化物的适用性进行了考察(表2). 该反应有着良好的底物适用范围和官能团兼容性, 能够以中等到良好的收率得到芳胺产物. 碘苯($\mathbf{4}$)和对位有甲基($\mathbf{5}$)、甲氧基($\mathbf{3}$)、三氟甲氧基($\mathbf{6}$)及苯基($\mathbf{7}$)等富电子基取代的芳基碘化物能够以良好的收率得到芳胺产物. 对位有氰基、醛基、酮基和酯基等缺电子基取代的芳基碘化物同样也能够以良

表 1 反应条件优化^{a)}Table 1 Optimization of reaction conditions^{a)}

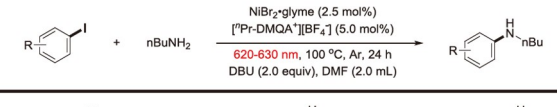
		
Entry	Deviation from standard conditions	Yield (%) ^{b)}
1	none	87
2	NiBr ₂ ·3H ₂ O	80
3	NiCl ₂ ·6H ₂ O	68
4	DBN	38
5	TMG	18
6	DMSO	N.D.
7	1,4-dioxane	Trace
8	[ⁿ Pr-DMQA ⁺][BF ₄ ⁻] (2.5 mol%)	62
9	[ⁿ Pr-DMQA ⁺][BF ₄ ⁻] (1.0 mol%)	21
10	no light	N.D.
11	no [ⁿ Pr-DMQA ⁺][BF ₄ ⁻]	N.R.
12	no [Ni]	N.R.
13	no DBU	N.D.
14	air	N.D.

a) 反应条件: 4-碘苯甲醚(0.2 mmol, 1.0 equiv), 正丁胺(0.4 mmol, 2.0 equiv), 乙二醇二甲醚溴化镍(2.5 mol%), [ⁿPr-DMQA⁺][BF₄⁻] (5.0 mol%), DBU (4.0 mmol, 2.0 equiv), DMF (2.0 mL), Red LEDs (620~630 nm), 100℃, 氩气, 24 h. 用1,3,5-三甲氧基苯作为内标测定核磁产率. b) NiBr₂·glyme (5.0 mol%)

好的收率得到芳胺产物(8~11). 值得高兴的是, 邻位有甲氧基、甲基、酮基和醛基取代的芳基碘化物也能适用于该反应, 以中等到良好的收率得到芳胺产物(12~14). 间位甲醛基取代的碘苯能够以70%的产率得到芳胺产物(15). 另外, 双取代的2,4-二甲基碘苯(16)、3,5-二甲基碘苯(17)、2,4-二甲氧基碘苯(18)同样适用于该反应, 以良好的收率得到芳胺产物. 值得注意的是, 1-碘萘在该体系下也能够适用, 以90%的产率得到目标产物(19).

接下来, 我们对多卤代芳烃底物进行了考察(表2), 发现氯原子和溴原子取代的碘苯能够选择性地与碳碘键反应, 而碳氯和碳溴键不受反应影响, 并且能够以较高产率得到目标产物(20~22). 为了进一步验证该反应的选择性, 我们使用3-氯-5-溴-碘苯(23)、4-溴-2-氯-碘苯(24)和4-溴-3-氯-碘苯(25)作为反应底物, 同样能够选择性地与碳碘键反应, 以中等到良好的收率得到目标产物. 遗憾的是, 当使用对二碘苯作为反应底物时,

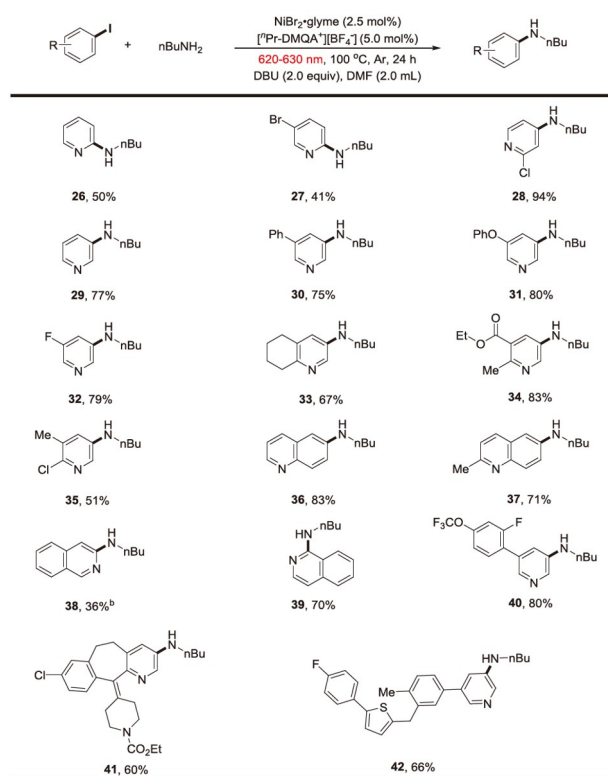
表 2 芳基碘化物底物范围^{a)}Table 2 Aryl iodide substrate range^{a)}

		
4, 75%	5, 81%	3, 85%
6, 71%	7, 78%	8, 95%
9, 72%	10, 77%	11, 87%
12, 62%	13, 75%	14, 37%
15, 70%	16, 76%	17, 63%
18, 50%	19, 90%	20, 90%
21, 89%	22, 95% ^{b)}	23, 50% ^{c)}
24, 35% ^{b)}	25, 72% ^{b)}	

a) 反应条件: 芳基碘化物(0.2 mmol, 1.0 equiv), 正丁胺(0.4 mmol, 2.0 equiv), 乙二醇二甲醚溴化镍(2.5 mol%), [ⁿPr-DMQA⁺][BF₄⁻] (5.0 mol%), DBU (0.4 mmol, 2.0 equiv), DMF (2.0 mL), Red LEDs (620~630 nm), 100℃, 氩气, 24 h; b) 36 h; c) 12 h

反应得到单取代和双取代混合物, 很难分离纯化. 当使用芳基碘化物作为反应底物时, 只能够得到微量产物.

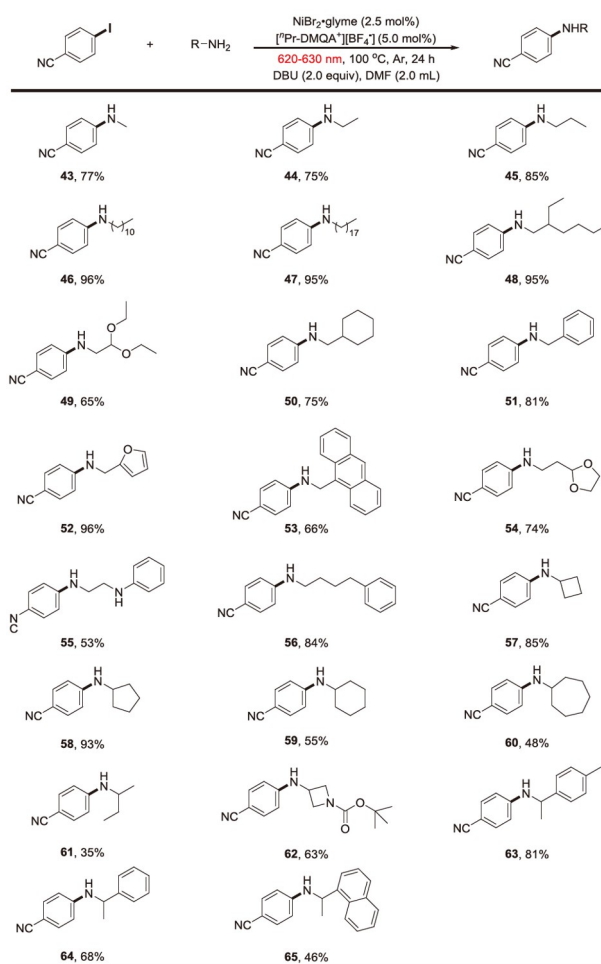
随后, 我们对杂芳基碘化物的底物范围进行了考察(表3). 吡啶上连有吸电子基和供电子基均能以良好的收率得到芳胺产物(26~35). 值得注意的是, 喹啉和异喹啉类底物能够以中等的收率得到芳胺产物(36~39). 氟和三氟甲氧基取代基的吡啶也适用于该反应, 以80%的产率得到目标产物(40). 为了验证该方法的适用性, 我们进一步将这种方法应用在药物分子的后期官能团化修饰中. 药物活性分子如氯雷他定、坎格列净分别以60%和66%的产率得到目标产物

表 3 杂芳基碘化物底物范围^{a)}Table 3 Heteroaryl iodide substrate range^{a)}

a) 反应条件: 芳基碘化物(0.2 mmol, 1.0 equiv), 正丁胺(0.4 mmol, 2.0 equiv), 乙二醇二甲醚溴化镍(5.0 mol%), $[\text{Pr-DMQA}^+][\text{BF}_4^-]$ (2.5 mol%), DBU (0.4 mmol, 2.0 equiv), DMF (2.0 mL), Red LEDs (620–630 nm), 100 °C, 氩气, 24 h; b) 36 h

(41–42).

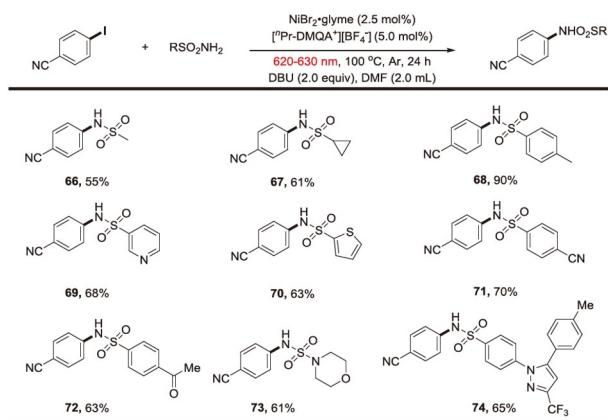
我们对一级伯胺类底物进行了考察(表4)。使用短链的甲胺、乙胺和正丙胺(43–45)为底物时, 能够以良好的收率得到目标产物。长链的十一胺和十八胺分别以96%和95%的收率得到芳胺产物(46–47)。带有支链的2-乙基己胺(48)、带有取代基的甲胺类底物(49–51)、呋喃甲胺(52)、蒽基甲胺(53)、带有缩醛的乙胺(54)、氮苯基乙胺(55)和苯基丁胺(56)都能以中等以上的收率得到目标产物。探究完一级伯胺的底物适用性后, 进一步考虑二级伯胺底物的适用性。首先对环类取代基的二级伯胺进行了探索, 环丁基、环戊基、环己基和环庚基取代的二级伯胺能够以中等到良好的收率得到目标产物(57–60)。2-氨基丁烷能够以35%的收率得到芳胺产物(61)。氮杂环丁基的胺能以63%的收率得到芳胺产物(62)。接着对苄胺类底物进

表 4 伯胺底物范围^{a)}Table 4 Primary amine substrate range^{a)}

a) 反应条件: 4-碘苯甲腈(0.2 mmol, 1.0 equiv), 胺(0.4 mmol, 2.0 equiv), 乙二醇二甲醚溴化镍(5.0 mol%), $[\text{Pr-DMQA}^+][\text{BF}_4^-]$ (2.5 mol%), DBU (4.0 mmol, 2.0 equiv), DMF (2.0 mL), Red LEDs (620–630 nm), 100 °C, 氩气, 24 h

行考察, 高兴的是, 该类底物能够以中等至良好的产率得到目标产物(63–65)。遗憾的是, 仲胺不适用于该反应体系, 只能得到微量的产物。

最后, 我们对磺酰胺类底物进行了考察(表5)。在光促进镍催化C–N偶联反应中, 磺酰胺类底物的反应活性往往不是很好^[28]。但让我们惊喜的是, 甲基磺酰胺(66)、环丙基磺酰胺(67)分别以55%和61%的产率得到目标产物。芳基磺酰胺类底物也能够适用于该反应, 以中等到良好的收率得到目标产物(68–72)。值得注意的是, 药物分子类磺酰胺, 如吗啉磺酰胺(73)、塞来昔

表 5 磺酰胺底物范围^{a)}Table 5 Sulfonamide substrate range^{a)}

a) 反应条件: 4-碘苯甲腈(0.2 mmol, 1.0 equiv), 磺酰胺(0.4 mmol, 2.0 equiv), 乙二醇二甲醚化镍(5.0 mol%), $[\text{Pr-DMQA}][\text{BF}_4]$ (2.5 mol%), DBU (0.4 mmol, 2.0 equiv), DMF (2.0 mL), Red LEDs (620–630 nm), 100 °C, 氩气, 24 h

布(74)分别以61%和65%的收率得到目标产物。

为了验证红光促进镍催化的C–N偶联反应的优势, 我们将反应规模扩大了25倍(图2), 能够以84%的收率得到目标产物。与高能量光促进的有机合成反应相比, 红光促进的C–N偶联反应在放大时几乎不需要延长反应时间。

最后, 我们使用对溴碘苯实现了光调控芳基卤化物的选择性C–N偶联反应。首先, 在红光条件下使用对溴碘苯和正丁胺作为底物, 实现了正丁胺和芳基碘化物的C–N偶联反应。基于本课题组^[29]之前的工作, 将*N*-丁基-4-溴苯胺作为下一步的原料与2-氮杂环丁酮反应, 使用紫光作为光源, 可以进一步发生C–N偶联反应以35%的产率得到双胺基化产物(图3)。

3.3 可能的反应机理

基于MacMillan课题组^[5,30,31]和本课题组对光催化C–N偶联反应机理的研究, 我们提出了该反应的机理(图4)。首先红光照射螺旋 C^+ 离子 $^{\text{Pr-DMQA}^+}$ 产生激发态的 $^{\text{Pr-DMQA}^{+\bullet}}$ 。与此同时 Ni(0) 配合物I会与芳基碘化物进行氧化加成, 生成 Ni(II) 芳基碘配合物II。

然后配合物II通过配体交换和去质子化得到 Ni(II) 芳基胺配合物III。随后, Ni(II) 配合物III被红光激发的 $^{\text{Pr-DMQA}^{+\bullet}}$ 单电子氧化, 生成 Ni(III) 配合物IV和还原态的 $^{\text{Pr-DMQA}}$ 。Ni(III)配合物IV还原消除得到Ni

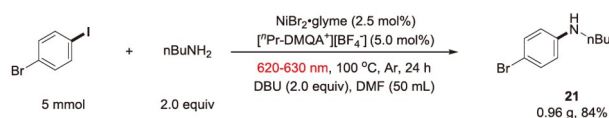


图 2 (网络版彩图)放大反应

Figure 2 (Color online) Enlarged reaction.

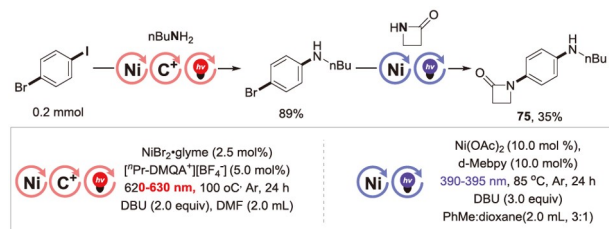


图 3 (网络版彩图)光调控芳基卤化物的选择性C–N偶联反应

Figure 3 (Color online) Selective C–N coupling reaction of aryl halides regulated by light.

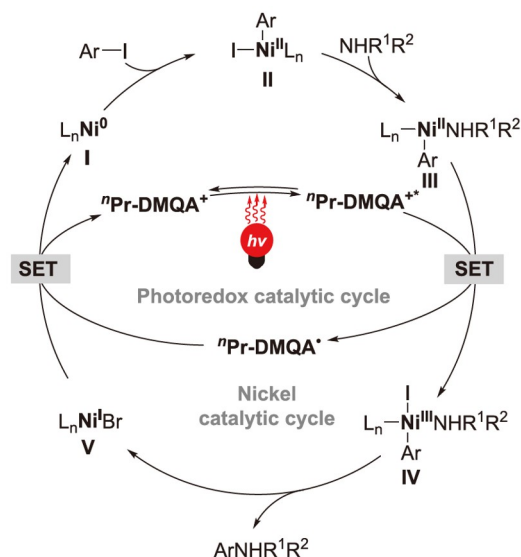


图 4 (网络版彩图)光催化C–N偶联反应可能的反应机理

Figure 4 (Color online) Possible reaction mechanism of photocatalytic C–N coupling reaction.

(I)配合物V和芳胺产物。最后, Ni(I) 配合物V与还原态的 $^{\text{Pr-DMQA}}$ 进行单电子转移形成 Ni(0) 配合物I和基态 $^{\text{Pr-DMQA}^+}$, 完成催化循环。

4 结论

该方法使用便宜易得的二甲氧基喹吡啶四氟硼酸

盐($[^{\text{Pr}}\text{-DMQA}^+][\text{BF}_4^-]$)作为红光光敏剂, 发展了红光促进的镍催化芳基碘化物与脂肪胺或磺酰胺的C–N偶联反应. 该反应提供了一种高效的合成芳胺化合物的方法. 该反应适用于富电子和缺电子的(杂)芳基碘化物, 对于脂肪伯胺和磺酰胺底物也能够适用. 温

和的反应条件、广泛的底物适用范围和良好的官能团兼容性使得该反应特别适合于对药物分子和天然产物进行后期修饰. 同时该反应能够实现多卤代芳烃的选择性C–N偶联反应, 并且易于进行克级规模的放大反应.

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- Ruiz-Castillo P, Buchwald SL. *Chem Rev*, 2016, 116: 12564–12649
- Bhunja S, Pawar GG, Kumar SV, Jiang Y, Ma D. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 16136–16179
- Beletskaya IP, Cheprakov AV. *Organometallics*, 2012, 31: 7753–7808
- Surry DS, Buchwald SL. *Chem Sci*, 2011, 2: 27–50
- Corcoran EB, Pirnot MT, Lin S, Dreher SD, DiRocco DA, Davies IW, Buchwald SL, MacMillan DWC. *Science*, 2016, 353: 279–283
- Kim T, McCarver SJ, Lee C, MacMillan DWC. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 3488–3492
- Lim CH, Kudisch M, Liu B, Miyake GM. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 7667–7673
- Kudisch M, Lim CH, Thordarson P, Miyake GM. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 19479–19486
- Song G, Yang L, Li J, Tang W, Zhang W, Cao R, Wang C, Xiao J, Xue D. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 21536–21542
- Song G, Nong DZ, Li Q, Yan Y, Li G, Fan J, Zhang W, Cao R, Wang C, Xiao J, Xue D. *ACS Catal*, 2022, 12: 15590–15599
- Song G, Song J, Li Q, Nong D-, Dong J, Li G, Fan J, Wang C, Xiao J, Xue D. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202314355
- Li G, Yang L, Liu J, Zhang W, Cao R, Wang C, Zhang Z, Xiao J, Xue D. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 5230–5234
- Harper KC, Moschetta EG, Bordawekar SV, Wittenberger SJ. *ACS Cent Sci*, 2019, 5: 109–115
- Ravetz BD, Tay NES, Joe CL, Sezen-Edmonds M, Schmidt MA, Tan Y, Janey JM, Eastgate MD, Rovis T. *ACS Cent Sci*, 2020, 6: 2053–2059
- Cagan DA, Bim D, Silva B, Kazmierczak NP, McNicholas BJ, Hadt RG. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 6516–6531
- Kullmer CNP, Kautzky JA, Krska SW, Nowak T, Dreher SD, MacMillan DWC. *Science*, 2022, 376: 532–539
- Goldschmid SL, Bednářová E, Beck LR, Xie K, Tay NES, Ravetz BD, Li J, Joe CL, Rovis T. *Synlett*, 2022, 33: 247–258
- Goldschmid SL, Soon Tay NE, Joe CL, Lainhart BC, Sherwood TC, Simmons EM, Sezen-Edmonds M, Rovis T. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 22409–22415
- Goulet-Hanssens A, Rietze C, Titov E, Abdullahu L, Grubert L, Saalfrank P, Hecht S. *Chem*, 2018, 4: 1740–1755
- Watanabe K, Terao N, Kii I, Nakagawa R, Niwa T, Hosoya T. *Org Lett*, 2020, 22: 5434–5438
- Lancel M, Gomez C, Port M, Amara Z. *Front Chem Eng*, 2021, 3: 752364–752366
- Tanioka M, Kuromiya A, Ueda R, Obata T, Muranaka A, Uchiyama M, Kamino S. *Chem Commun*, 2022, 58: 7825–7828
- Rybicka-Jasińska K, Wdowik T, Łuczak K, Wierzba AJ, Drapała O, Gryko D. *ACS Org Inorg Au*, 2022, 2: 422–426
- Matsuzaki K, Hiromura T, Tokunaga E, Shibata N. *ChemistryOpen*, 2017, 6: 226–230
- Ogura A, Ichii N, Shibata K, Takao K. *Bull Chem Soc Jpn*, 2020, 93: 936–941
- Laursen B, Krebs F. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39: 3432–3434
- Mei L, Veleta JM, Gianetti TL. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 12056–12061
- Song G, Song J, Dong J, Li G, Fan J, Xue D. *Organometallics*, 2024, 43: 1706–1712
- Song G, Li Q, Nong D-, Song J, Li G, Wang C, Xiao J, Xue D. *Chem Eur J*, 2023, 29: e202300458
- Terrett JA, Cuthbertson JD, Shurtleff VW, MacMillan DWC. *Nature*, 2015, 524: 330–334
- Till NA, Tian L, Dong Z, Scholes GD, MacMillan DWC. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 15830–15841

Red light induced nickel catalyzed aryl C–N coupling reaction

Xin Li, Geyang Song, Jianyang Dong, Dong Xue*

Key Laboratory of Applied Surface and Colloid Chemistry, Ministry of Education and School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China

*Corresponding author (email: xuedong_welcome@snnu.edu.cn)

Abstract: Helical C⁺ ion [ⁿPr-DMQA⁺][BF₄[−]] is a cheap, stable, easy-to-prepare, and red-light-absorbing organic photosensitizer. Herein, we report the nickel catalyzed C–N coupling reaction between aryl iodides and amines with [ⁿPr-DMQA⁺][BF₄[−]] as a red light photosensitizer under red light irradiation at 620–630 nm. The mild reaction conditions make the reaction have a wide range of substrates (71 examples) and excellent functional group compatibility, with electron rich or electron deficient substituted (hetero)aryl iodides, primary amines and sulfonamides suitable for the reaction. At the same time, the reaction can realize the late functional modification of drug molecules, such as cangliprazin, celeccinol, loratadine.

Keywords: red light, helical C⁺ ions, nickel catalysis, C–N coupling, aromatic amines

doi: [10.1360/SSC-2024-0116](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0116)