

芳基到烯基的1,4-钯迁移反应研究

武雅茹, 陈家乐, 孙文婷, 刘兆传, 王崔天*, 樊晓辉*

兰州交通大学化学化工学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2025年9月30日; 录用日期: 2025年10月24日; 发布日期: 2025年11月5日

摘要

芳基到烯基的1,4-钯迁移反应是高效高选择性地实现远程烯烃C-H键活化功能化的重要策略之一, 通过金属钯在分子内的可控迁移实现烯烃特定位置的选择性转化从而合成高立体选择性的多取代烯烃。近年来, 随着新型配体设计和反应体系的开发, 将这一策略串联各类偶联试剂, 成功合成了一系列多取代烯烃, 极大地拓展了其在有机合成中的应用范围。本文系统综述了芳基到烯基1,4-钯迁移反应与各类偶联试剂的串联反应进展, 重点探讨了反应机理、选择性控制和合成应用, 并指出了目前的难点及未来发展方向。

关键词

1,4-钯迁移, 多取代烯烃, C-H功能化

Study on the 1,4-Palladium Migration Reaction from Aryl to Alkenyl

Yaru Wu, Jiale Chen, Wenting Sun, Zhaochuan Liu, Cuitian Wang*, Xiaohui Fan*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

Received: September 30, 2025; accepted: October 24, 2025; published: November 5, 2025

Abstract

The 1,4-palladium migration from an aryl to an alkenyl moiety represents a powerful and selective strategy for achieving remote functionalization of alkenes via C-H bond activation. This methodology leverages the controlled intramolecular migration of a palladium catalyst along a molecular scaffold to facilitate selective transformations at specific alkene positions, thereby enabling the stereoselective synthesis of complex, poly-substituted alkenes. Recent advancements, driven by innovations in ligand design and reaction system development, have seen the successful integration of this migration strategy with a diverse array of coupling partners. This tandem approach has considerably

*通讯作者。

文章引用: 武雅茹, 陈家乐, 孙文婷, 刘兆传, 王崔天, 樊晓辉. 芳基到烯基的 1,4-钯迁移反应研究[J]. 化学工程与技术, 2025, 15(6): 333-346. DOI: 10.12677/hjct.2025.156031

broadened the synthetic utility of 1,4-palladium migration, granting efficient access to a wide range of alkene architectures. This review provides a systematic overview of the progress in tandem reactions initiated by 1,4-palladium migration, with a particular emphasis on mechanistic insights, strategies for controlling regio- and stereoselectivity, and its growing applications in complex molecule synthesis. The current challenges and potential future directions in this field are also critically evaluated.

Keywords

1,4-Palladium Migration, Polysubstituted Alkenes, C-H Functionalization

Copyright © 2025 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

烯烃 C-H 键的活化功能化是有机化学研究的前沿领域,特别是高选择性的活化远端烯烃 C-H 键在复杂天然产物、药物分子、有机材料合成中有着重要的意义[1]。近年来,芳烃到烯烃的 1,4-钯迁移反应因其独特的反应路径和良好的选择性控制,已成为实现远端烯烃 C-H 键官能团化的重要工具。该反应过程是由金属钯在一定条件下在分子内进行跨空间(“through space”)迁移,即从芳基碳原子迁移到远端烯烃的碳原子上,从而实现远端烯烃 C-H 键的活化官能团化[2]。

C-H 活化策略还可通过自由基迁移和其他金属迁移反应来实现。相较于传统的通过导向基团控制来实现远端烯烃 C-H 键活化策略[3],该过程不需要额外的步骤安装和移除导向基团而表现出更好的原子经济性和更高的合成效率。另外,应用金属迁移反应这一机制,可以实现常规方法如自由基迁移反应难以实现的有机转化反应,带来新的化学可及性。

近年来,随着对钯催化反应机理的深入理解和新型配体的开发,芳基到烯基的 1,4-钯迁移反应研究也取得了显著进展。本文将系统总结该领域的最新研究成果,从与不同偶联试剂的串联反应角度入手,深入探讨反应机理和应用价值,以期对相关研究提供参考价值。

2. 芳基到烯基的 1,4 钯迁移串联反应

2.1. 与硼试剂偶联反应

2016 年,林国强老师和冯陈国老师课题组报道了首例芳基到烯基的 1,4 钯迁移过程[4]。作者设计芳基向烯基的 1,4-钯迁移反应见图 1,再结合硼试剂对产生的烯基钯物种进行捕捉并实现 Miyaura 硼化反应,成功地合成了一系列高立体选择性的三取代烯基硼化合物。此外作者对迁移过程进行了研究,证实迁移过程中底物骨架结构、配体和碱起着至关重要的作用。动力学同位素实验表明烯基碳氢键断裂是反应的决速步骤。另外烯烃上同位素标记实验显示迁移后芳环上的氢来源于反应体系,这可能是由于 CMD(协同金属化脱质子)过程,同时表明 1,4 钯迁移的过程经历了去质子化和再质子化的过程。这为后续研究芳基到烯基的 1,4-钯迁移反应提供了重要作用。

在钯催化的有机反应中,芳基硼化合物是最为常用的芳基偶联试剂[5]。之后,林国强老师和冯陈国老师课题组发现多种芳基硼试剂都能应用于 1,4-钯迁移/Suzuki-Miyaura 偶联反应[6]。其中不同的硼试剂、底物骨架结构、配体、碱对于反应的区域选择性和产率影响巨大,最终该反应选用芳基硼酸乙二醇酯化

合物作为偶联试剂见图2。经过一系列的底物骨架结构、配体、碱以及催化剂的筛选,成功合成了一系列高立体选择性的三取代烯烃。

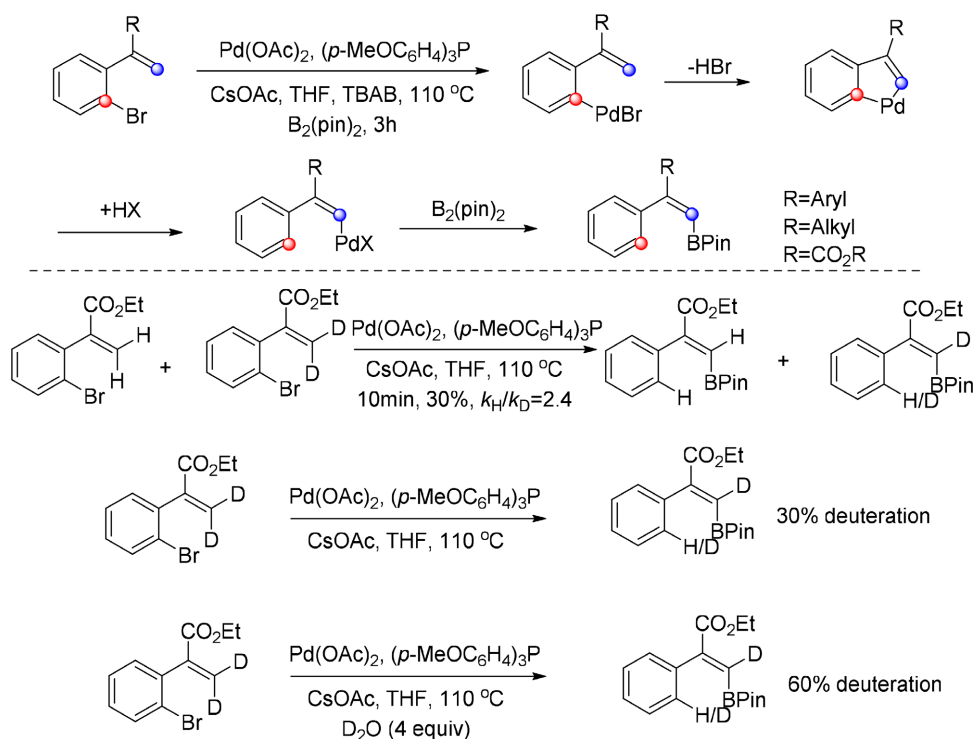


Figure 1. It is conjugated with Pinna diborate to form β,β -disubstituted vinyl boron ester

图 1. 与联硼酸频那酯偶联合成 β,β -二取代乙烯基硼酯

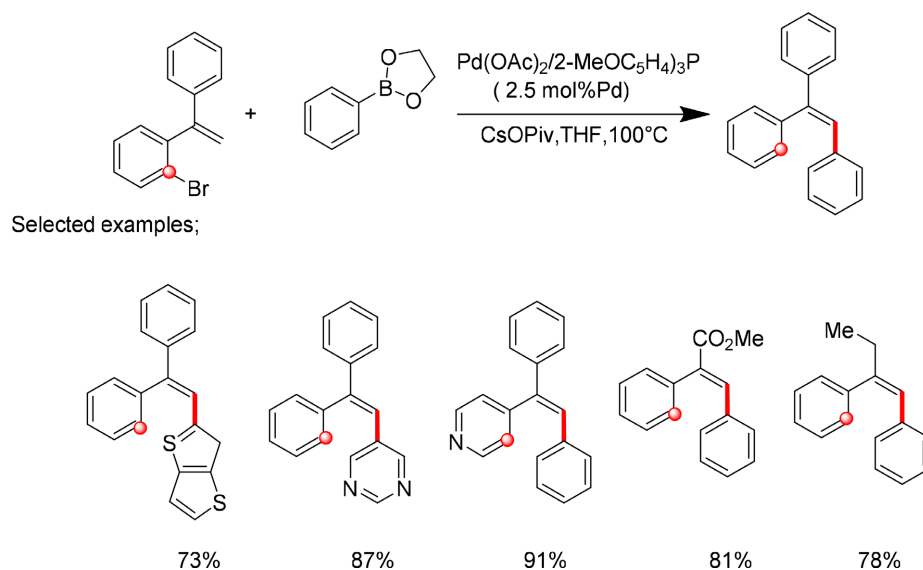


Figure 2. Synthesis of trisubstituted alkenes via coupling with arylboronates

图 2. 与芳基硼试剂偶联合成三取代烯烃

与此同时,该工作中还设计拓展了与烯基硼酯的偶联反应[6]。与芳基硼试剂偶联不同,该反应选择烯基硼酸频那醇酯作为偶联试剂高效合成了一系列二烯化合物见图3。值得注意的是,采用不同构型的

2,2-二芳基取代烯基硼酯, 可以实现四芳基取代的 1,3-二烯的合成, 并且得到所有的 4 个顺反异构体。此外还发现所合成的多芳基取代烯烃能够产生很好的聚集诱导发光效应。

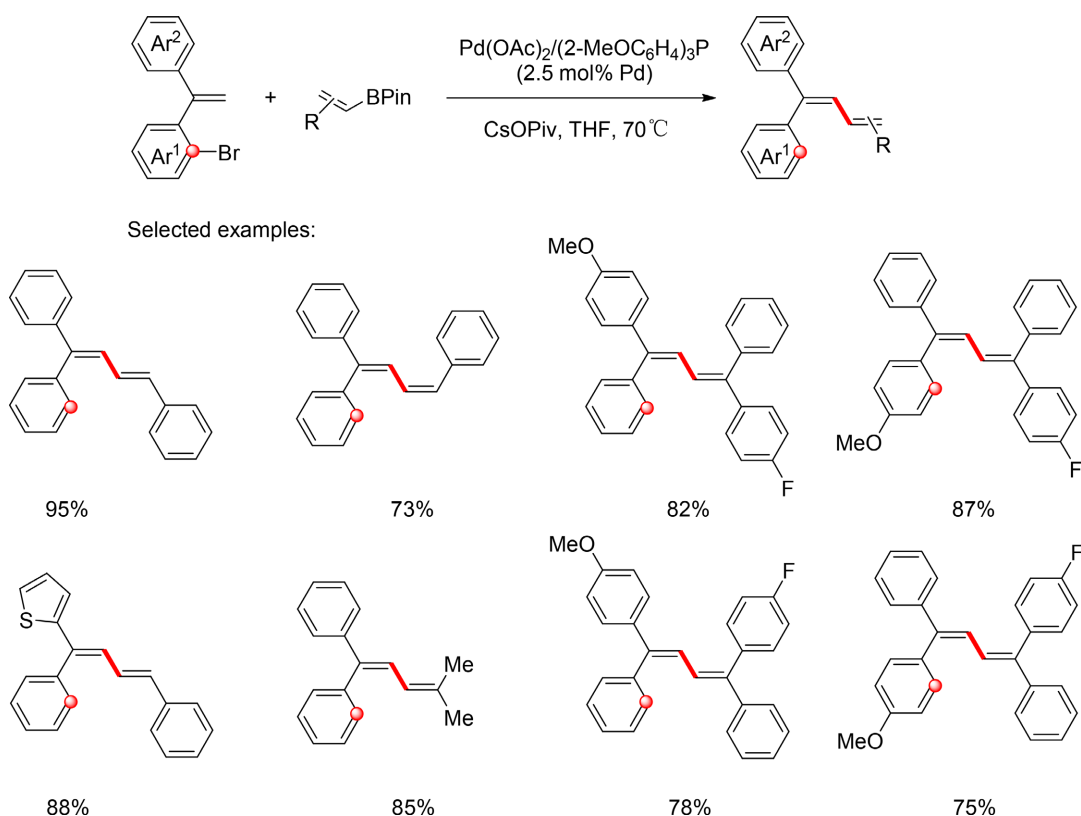


Figure 3. It is conjugated with alkenyl boron esters to form 1,3-diene
图 3. 与烯基硼酯偶联合成 1,3-二烯

从烯基到芳基的 1,4-钯迁移反应中, 以上是芳基卤化物与不同硼试剂偶联合成了高立体选择性的三取代烯基化合物, 在整个迁移过程中底物骨架结构、配体和碱起着至关重要的作用。

2.2. Heck 反应

Heck 反应是现代有机合成中构建碳-碳键的重要方法之一, 由 Richard F. Heck 于 20 世纪 60 年代末首次报道并提出。该反应在钯催化剂作用下, 使烯烃与卤代芳烃或伪卤代物发生偶联, 高效构建多取代烯烃结构[7]。1,3-二烯是天然产物和生物活性分子中常见的结构, 也是重要的合成中间体[8]。2018 年, 林国强老师和冯陈国老师课题组开发了芳基向烯基的 1,4-钯迁移/Heck 串联反应见图 4, 实现了远程 C-H 键官能团化[9]。具有两个相似取代基的 1,3-二烯立体选择性困难, 传统方法很难合成, 该方法不需要导向基团即可实现了高区域选择性和立体选择性 1,3-二烯的合成。配体的电子效应和空间位阻对反应活性影响显著, 邻甲氧基的引入有利于生成单核钯活性物种。在条件优化后, 反应产率高达 89%, E/Z 选择性达 90:10, 底物适用范围广泛。动力学同位素效应(KIE)实验显示, 烯基 C-H 键的断裂是反应的决速步骤, 与之前报道的硼化反应机制一致。

在以上研究工作的基础上, 2021 年, 林国强研究小组发现不仅缺电性的烯烃可发生 1,4 钯迁移/Heck 串联反应, 电中性的烯烃也可实现此类过程见图 5。同时此反应可以在更低的温度下进行, 具有非常好的立体选择性[10]。

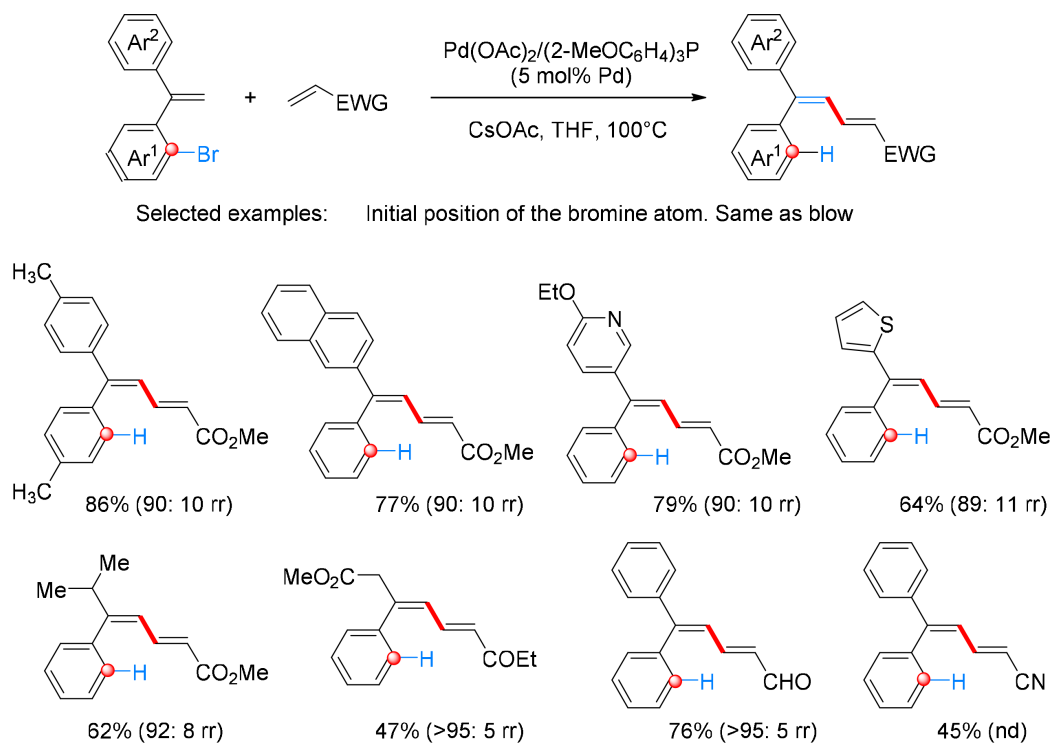


Figure 4. Alkenes couple to form 1,3-dienes

图 4. 烯炔偶联合成 1,3-二烯

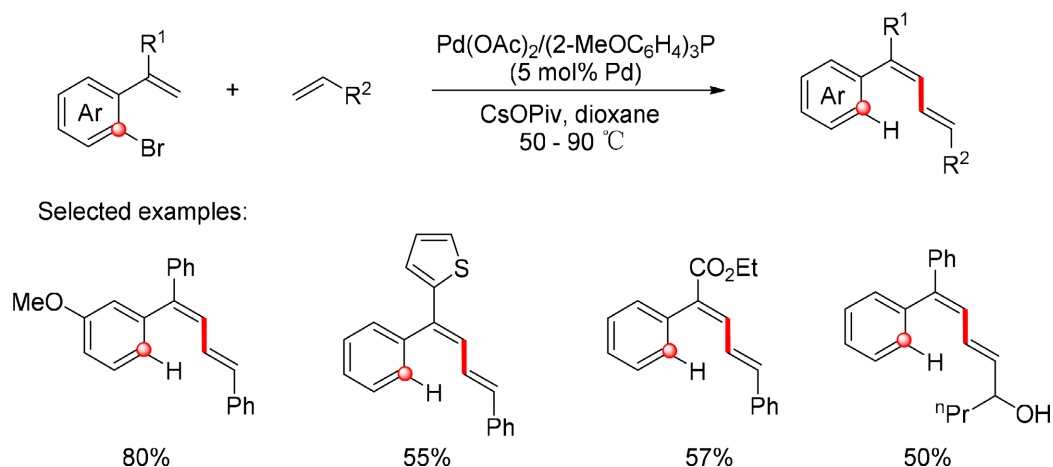


Figure 5. Aryl or alkyl alkenes couple to form 1,3-dienes

图 5. 芳基或烷基烯炔偶联合成 1,3-二烯

共轭三烯此类结构广泛存在于天然产物中，特别是被芳基取代的共轭三烯，具有重要的光电材料应用，同时也是许多重要的有机合成反应中的中间体[11]。林国强老师和冯陈国老师课题组发现采用 1,3-二烯作为偶联试剂见图 6，通过此类 1,4-钯迁移/Heck 串联反应也可以模块化地合成高立体选择性的共轭三烯[12]。

从烯基到芳基的 1,4-钯迁移反应中，以上是芳基卤化物与不同烯炔试剂偶联合成了高立体选择性的三取代烯基化合物(如 1,3-二烯和共轭三烯)，在整个迁移过程中反应条件温和、底物适用范围广。底物骨架结构、配体和碱同样起着至关重要的作用。

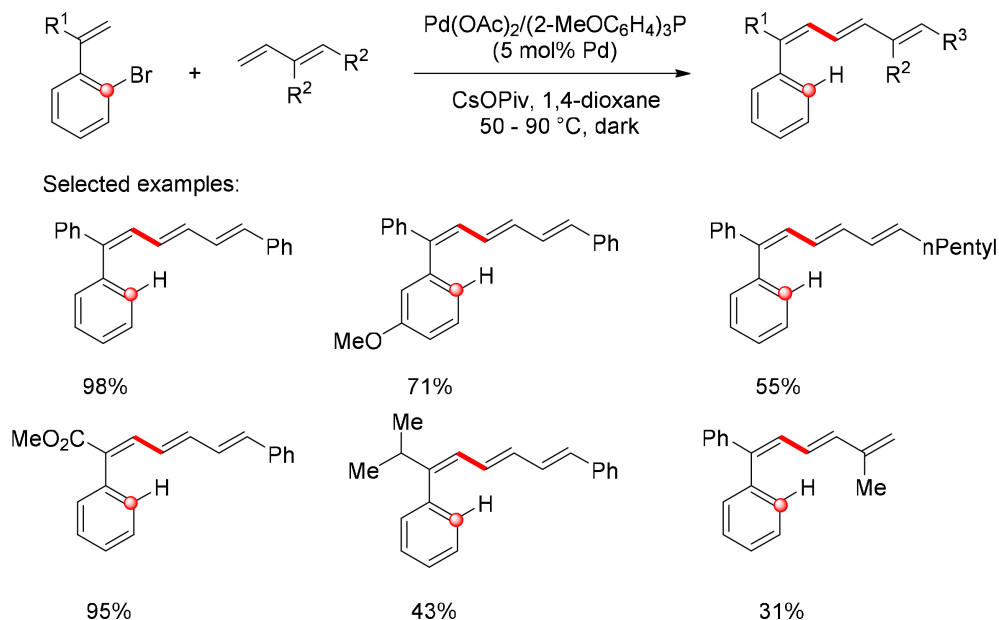


Figure 6. Synthesize conjugated trienes with diene compounds

图 6. 与二烯化合物合成共轭三烯

2.3. 与 C-H 直接进行偶联反应

多氟芳烃在医药、农药、和功能材料中具有重要应用，2023 年于振坤课题组报道了通过芳基至烯基的 1,4-钯迁移实现二取代乙烯的高区域和立体选择性多氟芳基化反应见图 7 [13]。迁移后的烯基钯物种与多氟芳烃的 C-H 键直接进行偶联反应，合成了一系列含有多氟芳烃的多取代烯烃。探究结果表明多氟芳烃的普适性良好，只有部分 C-H 键酸性较弱的多氟芳烃不反应。另外在进行氘代实验探究机理时，再次证实了此迁移过程是一个去质子化/再质子化的过程；在动力学同位素效应(KIE)测定中，说明了在此多步串联反应中 1,4-钯迁移过程并不是反应的决速步骤。

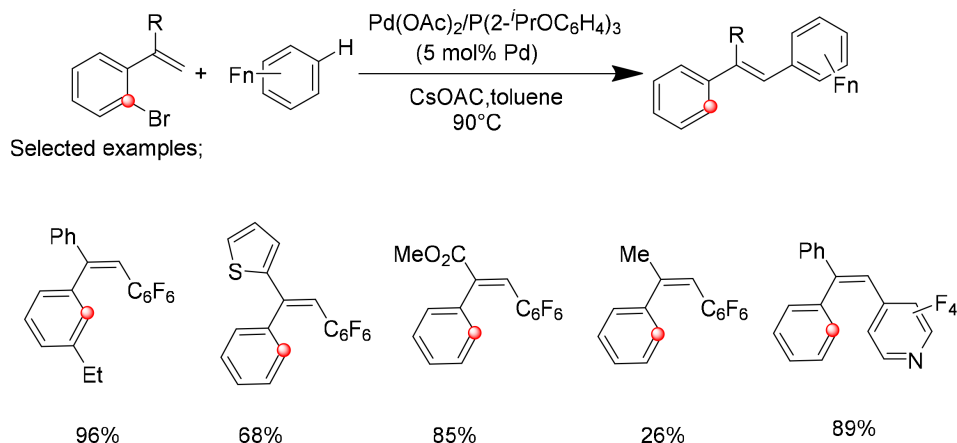


Figure 7. It is directly coupled with the C-H bond of polyfluorinated aromatic hydrocarbons to form a trisubstituted alkene group

图 7. 与多氟芳烃 C-H 键直接偶联合成三取代烯烃

2024 年，铁桥陈老师课题组应用双金属协同催化策略见图 8，设计用铜和钯协同催化的 1,4-钯迁移/C-H 活化策略，来实现了迁移生成的烯基钯与杂芳基 C-H 键的直接偶联反应[14]。相较传统的芳基溴化

物, 这一反应中采用了芳基酚三氟甲磺酸酯, 进一步拓展了该领域的底物适用范围, 另外更令人惊喜的是, 单取代乙烯结构也可以在这一反应体系中顺利进行。机制研究表明, 与多氟芳烃偶联类似, 杂芳烃的 KIE 为 2.14, 说明了在反应中 1,4-钯迁移过程也不是反应的决速步骤。

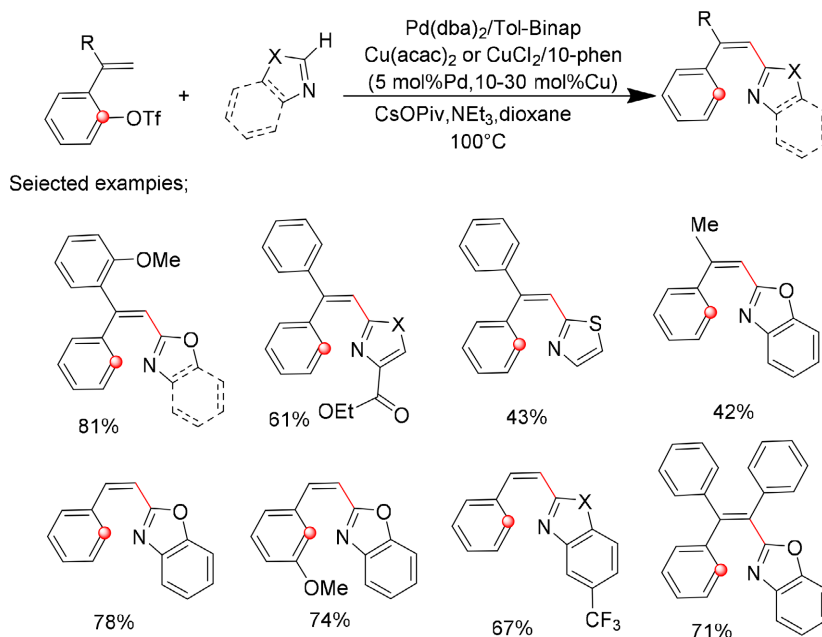


Figure 8. Palladium/copper bimetallic synergy directly couples with heterocyclic C-H bonds to form multi-substituted alkenes
图 8. 钯/铜双金属协同与杂环 C-H 键直接偶联合成多取代取代烯烃

另外, Rocaboy 等提出了一种基于 1,4-钯迁移/C-H 活化并发生分子内关环构建 γ -内酰胺或茚满酮结构化合物的方法[15]。具体的反应路径为: 1,4-钯迁移形成烯基钯物种, 在经历分子内 C-H 活化形成六元钯中间体, 最后通过还原消除构建五元环产物 γ -内酰胺或茚满酮见图 9。反应使用了不常见的碱 Rb_2CO_3 作为碱和 30 mol% 的酸 PivOH 作为添加剂构筑反应体系。

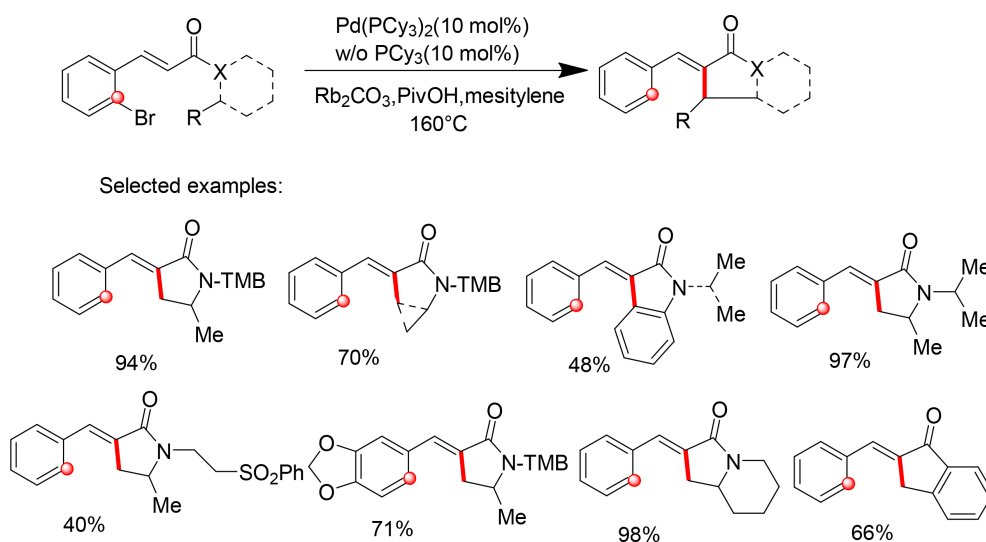


Figure 9. 1,4-palladium migration/C-H bond activation constructs γ -lactam or indanone
图 9. 1,4-钯迁移/C-H 键活化构建 γ -内酰胺或茚满酮

从烯基到芳基的 1,4-钯迁移反应中, 以上是芳基卤化物与多氟芳烃、杂芳基 C-H 键直接偶联合成了高立体选择性的三取代烯基化合物和直接 C-H 键活化发生分子内关环构建 γ -内酰胺或茚满酮结构化合物。在整个迁移过程中反应条件温和、底物适用范围广。底物骨架结构、配体和碱同样起着至关重要的作用。

2.4. Sonogashira 反应

Sonogashira 偶联反应作为过渡金属催化反应的重要分支, 自 1975 年由 Sonogashira 团队首次报道后, 构建碳-碳三键变得不那么困难[16]。该反应以钯为主要催化剂、铜为助催化剂, 可实现末端炔烃与卤代芳烃(或拟卤代物)的高效偶联, 在温和条件下精准构建芳基炔烃或烯炔结构。其突出优势在于底物适用范围广、官能团耐受性强, 不仅为天然产物(如具有生物活性的炔类化合物)、药物分子(如抗肿瘤药物中间体)的合成提供了简洁路径, 还在功能材料(如导电聚合物、发光材料)的制备中发挥关键作用。

1,3-烯炔是天然产物, 药物分子和功能材料中的重要结构单元[17]。冯陈国老师课题组报道了通过芳基至烯基的 1,4-钯迁移/无铜 Sonogashira 偶联可以高效, 高立体选择性合成多取代 1,3-烯炔的新方法[18]。该反应中三异丙基硅基炔可与迁移生成的烯基钯发生 Sonogashira 偶联, 来合成 1,3-烯炔见图 10。在该项反应研究中, 不额外使用铜催化剂, 避免了传统的 Sonogashira 反应中铜催化剂产生的副反应的问题。反应生成 E 式烯炔具有优异的立体选择性和良好的区域选择性。但遗憾的是, 将三异丙基硅基置换为芳基或者烷基, 反应均不能发生。

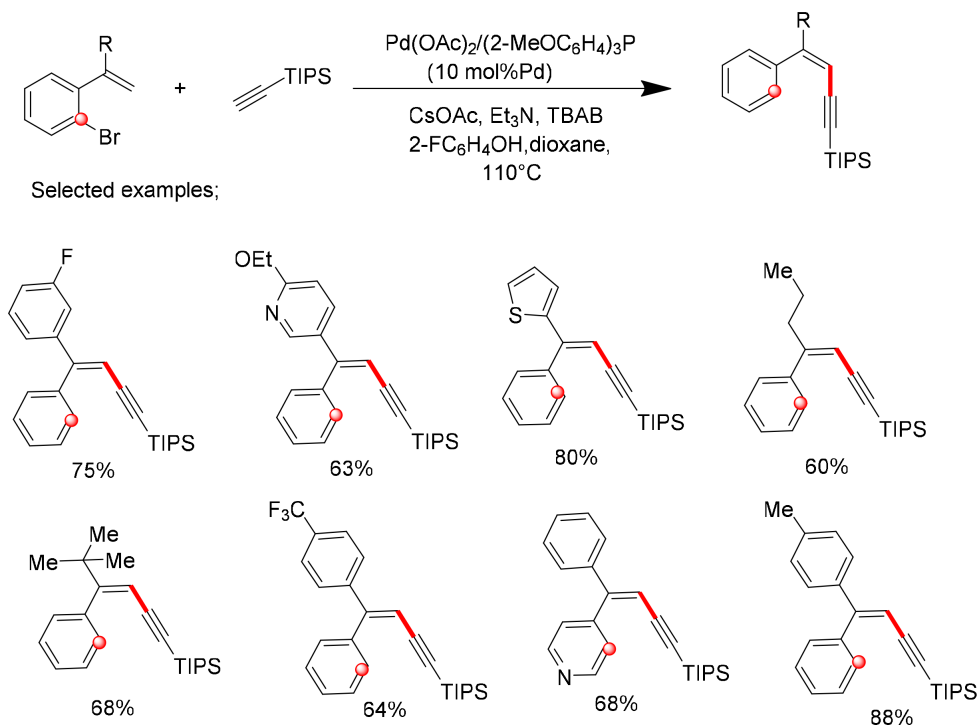


Figure 10. It combines with the terminal alkyne couple to form 1,3-enyl
图 10. 与端炔偶联合成 1,3-烯炔

紧接着, 于振坤老师课题组提出了炔丙醇作为端炔前体去参与 1,4-钯迁移/Sonogashira 偶联反应见图 11, 成功解决了炔基底物扩展上的问题, 无论芳基或烷基取代的炔丙醇都能很好地参与反应[19]。另外作者发现 2-氟苯酚作为添加剂可以很好地促进 1,4-钯迁移过程。动力学同位素效应(KIE)测定值为 1.01, 证实 1,4-钯迁移过程不是该反应的决速步骤。

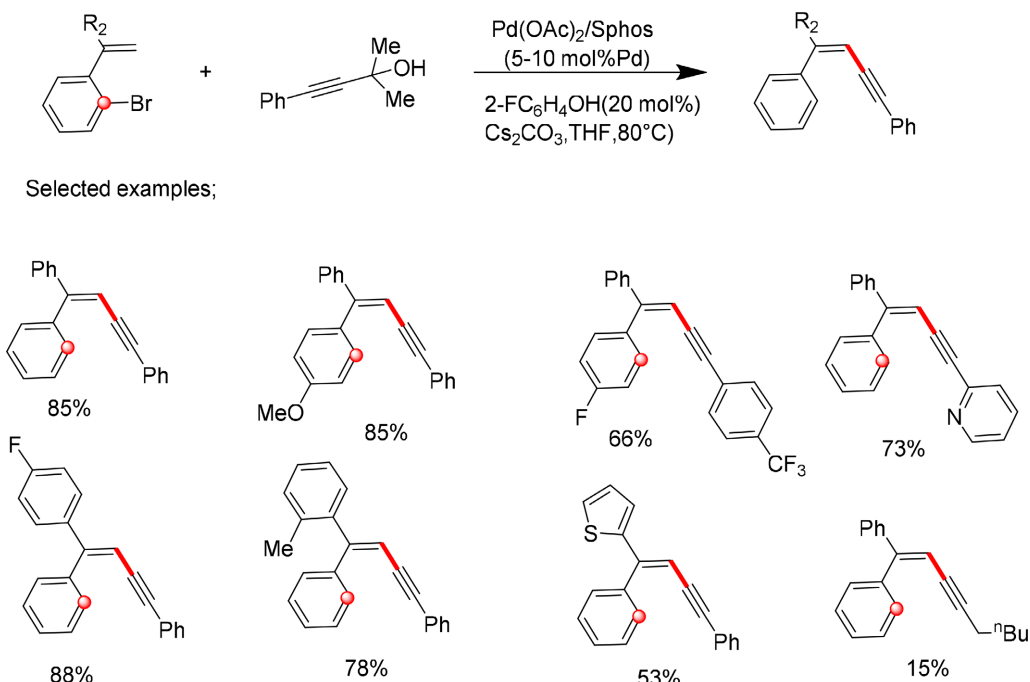


Figure 11. Synthesis of 1,3-enynes via coupling with propargyl alcohols

图 11. 与炔丙醇偶联合成 1,3-烯炔

从烯基到芳基的 1,4-钯迁移反应中, 以上是芳基卤化物与末端炔烃直接偶联构建芳基炔烃或烯炔结构。在整个迁移过程中底物适用范围广、官能团耐受性强。在天然产物、药物分子、功能材料的制备发挥重要作用。

2.5. 与卡宾化合物偶联反应

在过渡金属催化的偶联反应中, 卡宾前体是一类极具价值的反应组分, 凭借其独特的电子结构与反应活性, 成为构建复杂分子骨架的关键“桥梁”。这类前体(如重氮化合物、N-杂环卡宾前体、环丙醇衍生物等)可在过渡金属(钯、铜、铑等)催化下, 释放出高活性卡宾中间体, 通过与金属中心配位形成金属卡宾配合物, 进而参与各类化学键的构建[20]。

2022 年, 林国强老师课题组开发了一种基于 1,4-钯迁移/卡宾插入串联反应的策略, 用以构建多取代的联烯化合物[21]。通过使用重氮化合物作为卡宾前体, 双齿膦配体 DPEPhos 作为配体成功合成了一系列高选择性的四取代联烯酯见图 12。动力学同位素效应(KIE)中表明 1,4-钯迁移过程是反应体系的决速步骤。

于振坤老师课题组在随后的工作中, 应用 N-芳基磺酰肼作为卡宾前体见图 13, 也实现了 1,4-钯迁移/偶联合成四取代联烯[22]。同时, 他们也发现, 采用具有 α -氢的 N-芳基磺酰肼, 相同的反应条件得到的是 1,3-二烯化合物。另外 2-氟苯酚作为添加剂使用可有助于 1,4-钯迁移过程。

从烯基到芳基的 1,4-钯迁移反应中, 以上是芳基卤化物与卡宾类化合物直接偶联构建多取代的联烯化合物结构。在整个迁移过程中底物适用范围广、官能团耐受性强, 可以参与各种化学键的构建。

2.6. 与环丁醇偶联反应

于正坤老师课题组采用环丁醇化合物作为偶联试剂见图 14, 实现了 1,4-钯迁移串联与环丁醇的 C-H 烷基化反应, 通过芳基到乙烯基的 1,4-钯迁移/环丁醇开环 C-C 断裂 β -C 消除反应, 去高效合成三取代烯炔[23]。2-氟苯酚作为添加剂使用对 1,4-钯迁移过程起着至关重要的作用, DFT 计算表明这一反应的区域

选择性是热力学控制的结果, 2-氟苯酚在钯迁移过程中作为配体可显著降低迁移过程的活化能。动力学同位素效应(KIE)为 1.0, 表明这一反应中 1,4-钯迁移过程并不是反应的决速步骤。

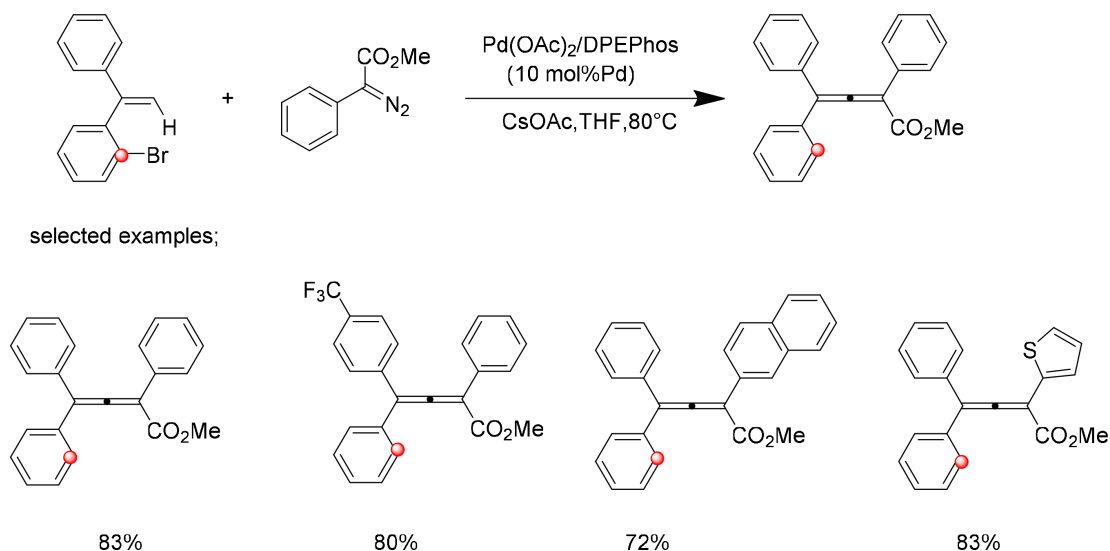


Figure 12. Synthesis of tetrasubstituted allenes via coupling with aryl diazoacetates

图 12. 与芳基重氮酸酯偶联合成四取代联烯

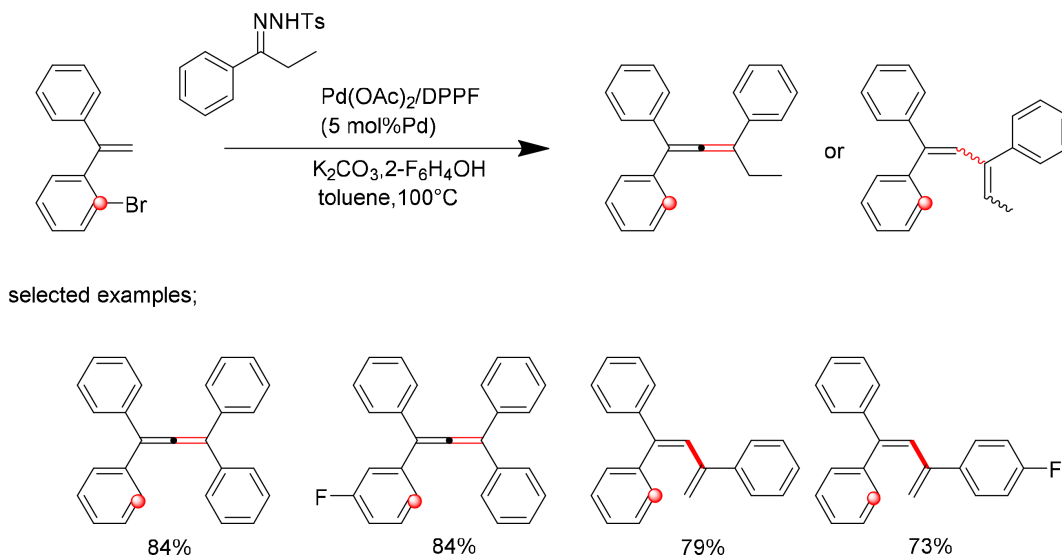


Figure 13. Synthesis of tetrasubstituted allenes and 1,3-dienes via coupling with N-aryl sulfonylhydrazones

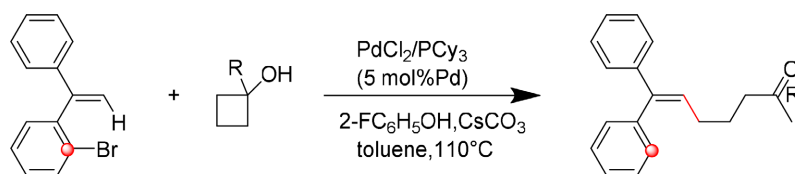
图 13. 与 N-芳基磺酰肼化合物偶联合成四取代联烯和 1,3-二烯

从烯基到芳基的 1,4-钯迁移反应中, 以上是芳基卤化物与环丁醇直接偶联构建三取代烯基化合物结构。采用了 2-氟苯酚作为添加剂在该工作起关键作用, 为后续他人的工作提供了很大的帮助。

2.7. 与磷试剂偶联反应

2022 年, 冯陈国老师课题组报道了基于 1,4-钯迁移串联乙烯基 C-H 磷酰化反应, 应用亚磷酸二酯作为偶联试剂见图 15, 实现了 2,2-二取代烯基磷酸酯的合成[24]。突破性地解决了 2,2-二取代乙烯基磷酸酯合成中的立体选择性与区域选择性控制难题。通过精准调控配体与反应条件, 成功抑制了催化剂失活和

竞争性反应,拓展了钯迁移策略在磷酰化反应中的应用。该方法的高选择性、广适用性和放大可行性,为功能分子的高效合成提供了重要的理论指导与实践参考。



selected examples:

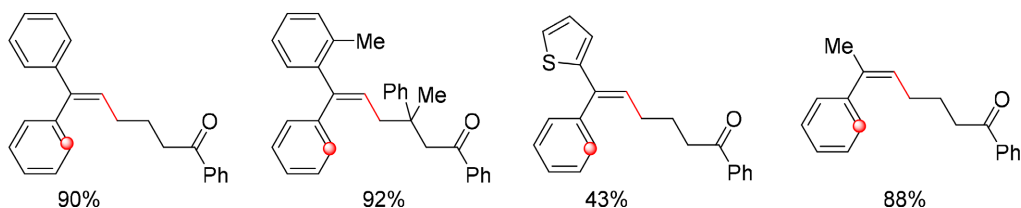
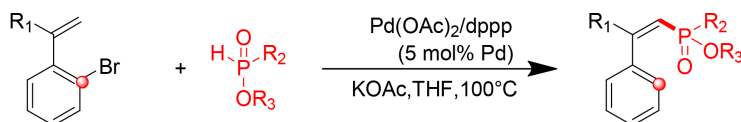


Figure 14. Synthesis of trisubstituted alkenes via coupling with cyclobutanols

图 14. 与环丁醇偶联合成三取代烯烃



Selected examples:

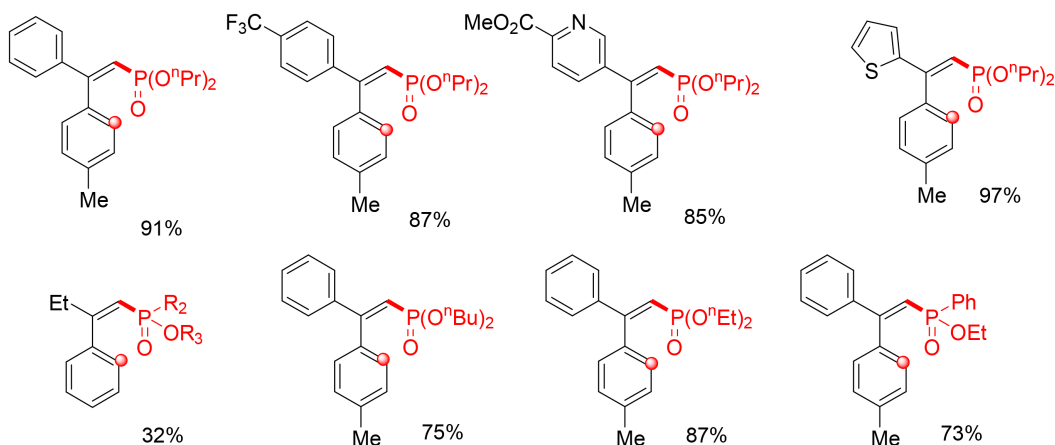


Figure 15. Synthesis of β,β -disubstituted vinyl phosphonates via coupling with phosphite ester

图 15. 与亚磷酸二酯偶联合成 β,β -二取代烯基磷酸酯

从烯基到芳基的 1,4-钯迁移反应中,以上是芳基卤化物与磷试剂直接偶联构建三取代烯基化合物结构。拓展了钯迁移策略在磷酰化反应中的应用,为后续工作提供了重要的理论指导与实践参考。

2.8. 与羰基化合物偶联反应

羰基化合物作为有机化学中最基础且应用最广泛的官能团之一,其参与的偶联反应在复杂分子合成中具有不可替代的地位。具有起始原料来源广泛,官能团耐受性好,可直接构建含羰基的复杂结构的优

势。这类反应通过过渡金属的催化,使羰基化合物(醛、酮、酯等)与有机金属试剂或卤代物等偶联,高效地去构建各类化学键[25]。

李明老师课题组开发了一种新型 1,4-钯迁移串联插羰基氨化的三组分反应见图 16,该反应在 CO 介入下实现芳基溴代-烯炔与胺类化合物的高效偶联[26]。目前有很多方法可以合成高效合成取代 α,β -不饱和和羰基化合物,但立体选择性合成的方法仍然需要进一步开发。该方法用邻溴芳基乙烯、CO 和胺的三组分偶联实现了 α,β -不饱和酰胺衍生物的高效合成。在对机理验证的自由基捕获实验中表明该过程无自由基中间体参与,动力学同位素效应(KIE)测定中表明 C-H 键的断裂可能不是决速步骤,DFT 计算支持提出的串联反应路径。

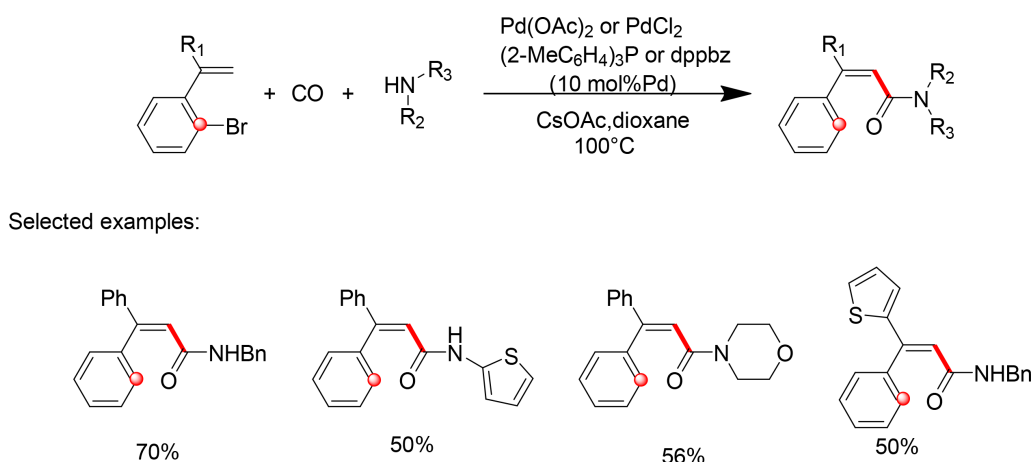


Figure 16. Synthesis of α,β -unsaturated amides via three-component coupling

图 16. 三组分偶联合成多取代 α,β -不饱和酰胺

从烯基到芳基的 1,4-钯迁移反应中,以上是芳基卤化物与羰基化合物直接偶联构建三取代烯基化合物结构。含有直接构建含羰基的复杂结构的优势,起始原料来源广泛,官能团耐受性好。可以高效地去构建各种化学键。

3. 结论与展望

目前,芳基到烯基的 1,4-钯迁移反应与各类偶联试剂的串联反应已广泛被报道,各类高立体选择性的多取代烯炔被模块化合成。底物-配体-碱-添加剂的协同调控迁移体系,可实现迁移过程的“开关控制”,达成特定产物的区域专一性合成。在有机化学合成中,该反应已成为构建高立体选择性的多取代烯炔、共轭烯炔、 α,β -不饱和酰胺等结构的重要工具,尤其是解决了高选择性四取代联烯合成的困难。

尽管研究工作取得了显著的进展,仍然有一些工作亟需进一步探索。未来我们需结合原位光谱(如原位 NMR)与高分辨质谱,捕捉环钯中间体的动态变化,明确底物结构、配体、碱等在迁移过程中的作用,从而设计开发更多的偶联试剂模块化地合成各类高立体选择性的多取代烯炔;开发新型手性配体(如手性膦-氮杂环卡宾双齿配体),同时结合双金属协同催化策略,实现迁移过程的对映选择性控制,重点突破 C(sp³)-H 活化体系的不对称转化;研究配体、碱等对迁移过程的作用机制,增强底物骨架结构对迁移反应的适用性,大大提高该类反应的普适性,以期合成各类多取代烯炔化合物。

总之,芳基到烯基的 1,4-钯迁移反应作为一种高效构建高立体选择性多取代烯炔的方法,随着其不断发展和完善将为有机中间体、药物分子、材料分子等的合成提供重要手段,并在未来展现出更广阔的应用前景。

基金项目

本项目得到兰州交通大学校青年基金项目(项目编号: 1200061310), 兰州交通大学人才计划资金项目(项目编号: 1520021107)的资助。

参考文献

- [1] Kwok, R.T.K., Leung, C.W.T., Lam, J.W.Y. and Tang, B.Z. (2015) Biosensing by Luminogens with Aggregation-Induced Emission Characteristics. *Chemical Society Reviews*, **44**, 4228-4238. <https://doi.org/10.1039/c4cs00325j>
- [2] Rahim, A., Feng, J. and Gu, Z. (2019) 1,4-Migration of Transition Metals in Organic Synthesis. *Chinese Journal of Chemistry*, **37**, 929-945. <https://doi.org/10.1002/cjoc.201900180>
- [3] Schreiber, B.S., Fadel, M. and Carreira, E.M. (2020) Palladium-Catalyzed C-H Alkynylation of Unactivated Alkenes. *Angewandte Chemie International Edition*, **59**, 7818-7822. <https://doi.org/10.1002/anie.202000935>
- [4] Hu, T.-J., Zhang, G., Chen, Y.-H., Feng, C.-G. and Lin, G.-Q. (2016) Borylation of Olefin C-H Bond via Aryl to Vinyl Palladium 1,4-Migration. *Journal of the American Chemical Society*, **138**, 2897-2900. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b11990>
- [5] Zhang, Y., Jin, Y., Cui, H., Yan, X. and Fan, K. (2020) Nanozyme-Based Catalytic Theranostics. *RSC Advances*, **10**, 10-20. <https://doi.org/10.1039/c9ra09021e>
- [6] Li, M., Han, P., Hu, T., Wei, D., Zhang, G., Qin, A., *et al.* (2020) Suzuki-Miyaura Coupling Enabled by Aryl to Vinyl 1,4-Palladium Migration. *iScience*, **23**, Article ID: 100966. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.100966>
- [7] Heck, R.F. (1968) Acylation, Methylation, and Carboxyalkylation of Olefins by Group VIII Metal Derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, **90**, 5518-5526. <https://doi.org/10.1021/ja01022a034>
- [8] Mevers, E., Sauri, J., Liu, Y., Moser, A., Ramadhar, T.R., Varlan, M., *et al.* (2016) Homodimericin A: A Complex Hexacyclic Fungal Metabolite. *Journal of the American Chemical Society*, **138**, 12324-12327. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b07588>
- [9] Hu, T.-J., Li, M.-Y., Zhao, Q., Feng, C.-G. and Lin, G.-Q. (2018) Highly Stereoselective Synthesis of 1,3-Dienes through an Aryl to Vinyl 1,4-Palladium Migration/Heck Sequence. *Angewandte Chemie International Edition*, **57**, 5871-5875. <https://doi.org/10.1002/anie.201801963>
- [10] Xue, Z.-J., Li, M.-Y., Zhu, B.-B., He, Z.-T., Feng, C.-G. and Lin, G.-Q. (2021) A 1,4-Palladium Migration/Heck Sequence with Unactivated Alkenes: Stereoselective Synthesis of Trisubstituted 1,3-Dienes. *Advanced Synthesis & Catalysis*, **363**, 2089-2092. <https://doi.org/10.1002/adsc.202001589>
- [11] Molander, G.A. and Dehmelt, F. (2004) Formal Total Synthesis of Oximidine II via a Suzuki-Type Cross-Coupling Macrocyclization Employing Potassium Organotrifluoroborates. *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 10313-10318. <https://doi.org/10.1021/ja047190o>
- [12] Xue, Z.-J., Li, M.-Y., Zhu, B.-B., He, Z.-T., Feng, C.-G. and Lin, G.-Q. (2020) Stereoselective Synthesis of Conjugated Trienes via 1,4-Palladium Migration/Heck Sequence. *Chemical Communications*, **56**, 14420-14422. <https://doi.org/10.1039/d0cc06452a>
- [13] Lin, J., Ma, J., Wang, L., Wu, K., Zhou, Y. and Yu, Z. (2023) Regioselective Polyfluoroarylation of Alkenyl C-H Bonds via Aryl to Vinyl 1,4-Palladium Migration. *Organic Chemistry Frontiers*, **10**, 5144-5150. <https://doi.org/10.1039/d3qo01099f>
- [14] Tan, Q., Li, C., Yang, L., Wang, Z., Huang, Y., Wang, C., *et al.* (2024) Pd/Cu Cooperative Catalysis for Heteroarylation of Vinyl C-H Bond Forming Polyaryl Ethylenes via C-O/Dual C-H Cleavage. *ACS Catalysis*, **14**, 9151-9165. <https://doi.org/10.1021/acscatal.4c02195>
- [15] Rocaboy, R. and Baudoin, O. (2019) 1,4-Palladium Shift/C(sp³)-H Activation Strategy for the Remote Construction of Five-Membered Rings. *Organic Letters*, **21**, 1434-1437. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b00187>
- [16] Sonogashira, K., Tohda, Y. and Hagihara, N. (1975) A Convenient Synthesis of Acetylenes: Catalytic Substitutions of Acetylenic Hydrogen with Bromoalkenes, Iodoarenes and Bromopyridines. *Tetrahedron Letters*, **16**, 4467-4470. [https://doi.org/10.1016/s0040-4039\(00\)91094-3](https://doi.org/10.1016/s0040-4039(00)91094-3)
- [17] Hay, A.-E., Ioset, J.-R., Ahua, K.M., Diallo, D., Brun, R. and Hostettmann, K. (2006) Limonoid Orthoacetates and Antiprotozoal Compounds from the Roots of *Pseudocedrela kotschyi*. *Journal of Natural Products*, **70**, 9-13. <https://doi.org/10.1021/np0680230>
- [18] Wang, X., Ji, X.-M., Zhang, S.-S., Fu, J.-G. and Feng, C.-G. (2025) Alkynylation of C(sp³)-H Bonds via 1,4-Palladium Migration. *European Journal of Organic Chemistry*, **28**, e202500317. <https://doi.org/10.1002/ejoc.202500317>

- [19] Lin, J., Ma, J., Wang, L., Wu, P., Wu, K., Zhou, Y., *et al.* (2024) Stereoselective Construction of Trisubstituted 1,3-enynes via Aryl to Vinyl 1,4-palladium Migration. *Advanced Synthesis & Catalysis*, **366**, 4509-4514. <https://doi.org/10.1002/adsc.202400793>
- [20] Hyster, T.K., Ruhl, K.E. and Rovis, T. (2013) A Coupling of Benzamides and Donor/Acceptor Diazo Compounds to Form γ -Lactams via Rh(III)-Catalyzed C-H Activation. *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 5364-5367. <https://doi.org/10.1021/ja402274g>
- [21] Zhang, G., Feng, X.-J., Li, M.-Y., Ji, X.-M., Lin, G.-Q. and Feng, C.-G. (2022) Synthesis of Tetrasubstituted Allenes via a 1,4-Palladium Migration/Carbene Insertion/ β -H Elimination Sequence. *Organic & Biomolecular Chemistry*, **20**, 5383-5386. <https://doi.org/10.1039/d2ob00751g>
- [22] Lin, J., Huang, Z., Ma, J., Xu, B., Zhou, Y. and Yu, Z. (2022) Tunable Construction of Multisubstituted 1,3-Dienes and Allenes via a 1,4-Palladium Migration/Carbene Insertion Cascade. *The Journal of Organic Chemistry*, **87**, 12019-12035. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.2c01019>
- [23] Wang, Q., Chen, R., Lou, J., Zhang, D.H., Zhou, Y. and Yu, Z. (2019) Highly Regioselective C-H Alkylation of Alkenes through an Aryl to Vinyl 1,4-Palladium Migration/C-C Cleavage Cascade. *ACS Catalysis*, **9**, 11669-11675. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04161>
- [24] Chen, Y.-Z., Bao, G.-Y., Zhan, X.-C., Fu, J.-G., Ji, X.-M., Zhang, S.-S. and Feng, C.-G. (2022) Highly Stereoselective Synthesis of 2,2-Disubstituted Vinylphosphonates via Aryl to Vinyl 1,4-Palladium Migration. *Chinese Journal of Chemistry*, **40**, 2188-2192. <https://doi.org/10.1002/cjoc.202200270>
- [25] Gnaim, S., Vantourout, J.C., Serpier, F., Echeverria, P. and Baran, P.S. (2021) Carbonyl Desaturation: Where Does Catalysis Stand? *ACS Catalysis*, **11**, 883-892. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c04712>
- [26] Li, M., Li, S.-X., Chen, D.-P., Gao, F., Qiu, Y.-F., Wang, X.-C., *et al.* (2023) Regioselective C-H Active Carbonylation via 1,4-Palladium Migration. *Organic Letters*, **25**, 2761-2766. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.3c00567>