

邻烷基二苯甲酮在光促进合成中的应用

吕琪妍 於 兵

(郑州大学 生命科学学院、河南省有色金属地质勘查总院,河南 郑州 450052)

摘 要 近年来,光促进的有机合成作为一种温和、绿色的合成手段引起了广泛关注. 常见的光促进有机反应不可避免地需要添加金属配合物或有机染料作为光敏剂,而邻烷基二苯甲酮衍生物是一类具有光活性的化合物,在光照下发生烯醇化生成邻醌二甲烷,无需外加光敏剂即可发生多种化学反应. 从手性有机小分子催化的不对称反应和 C-H 键官能团化两方面对近年来邻烷基二苯甲酮衍生物参与的光化学转化反应进行了总结和综述.

关键词 光催化;邻烷基二苯甲酮;烯醇化;邻醌二甲烷;绿色化学

中图分类号 O622.4

文献标识码 A

0 引言

太阳能是地球上最环保、最理想的能源之一,如果能直接利用太阳光(或可见光)促进有机反应,那么反应将会更加经济、对环境友好,具有诱人的应用前景. 自从 2008 年 MacMillan 课题组^[1]和 Yoon 课题组^[2]报道其光促进有机合成的先驱性研究以来,光促进的有机合成由于其温和、高效、绿色等优点已经引起了全球范围内的广泛关注.

由于多数有机物并不感光,常见的光促进有机反应需要添加金属配合物或有机染料等作为光敏剂,吸收光子以活化反应物. 然而,也存在一些特殊的化合物,不需要添加光敏剂即可在光促进下发生化学反应. 早在 1961 年,人们就发现邻烷基二苯甲酮衍生物 1 (*ortho*-alkylbenzophenone)是一类具有光学活性的化合物:在光($\lambda > 320$ nm)照射下,经过 $n-\pi^*$ 激发、1,5-H 迁移等历程产生羟基取代邻醌二甲烷(*o*-quinodimethane)中间体 4,这一过程称为“光致烯醇化(photoenolization)”(图 1)^[3,4]. 羟基取代邻醌二甲烷类化合物 4 是一种能量较高、富电子的 1,3-二烯体,容易进一步与亲电试剂发生反应. 基于这一反应特性,化学工作者们进行了许多研究. 近年来邻烷基二苯甲酮衍生物 1 参与的光化学转化反应主要可以分为两大类型(1)有机催化剂促进邻烷基二苯甲酮的不对称反应;(2)邻烷基二苯甲酮的苄位 C-H 键官能团化反应.

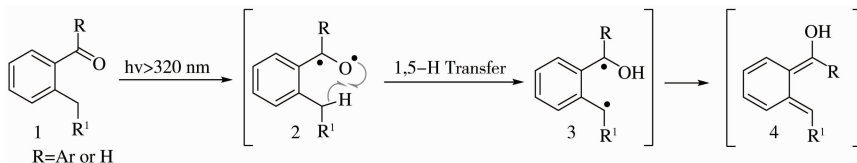


图 1 邻烷基二苯甲酮衍生物 1 的光致烯醇化历程

1 有机催化剂促进邻烷基二苯甲酮的不对称反应

邻烷基二苯甲酮衍生物 1 在光照下经历光致烯醇化,产生羟基取代邻醌二甲烷类化合物 4. 4 是一种富电子的 1,3-二烯体,可以发生[4+2]环加成反应、Michael 反应、Aldol 反应、Mannich 反应等,这类反应从上世纪以来一直有较多的研究(图 2)^[5,6],但是利用光化学手段实现不对称催化反应的相关研究直到 2016 年才有首例报道^[7],此后,光促进下有机催化剂促进邻烷基二苯甲酮的不对称反应才逐渐引起关注.

收稿日期:2018-11-26

基金项目:国家自然科学基金项目(21501010);河南省高等学校重点科研项目(19A350011)资助

通讯作者:於兵,男,汉族,理学博士,教授,研究方向:绿色有机合成,E-mail:bingyu@zcu.edu.cn.

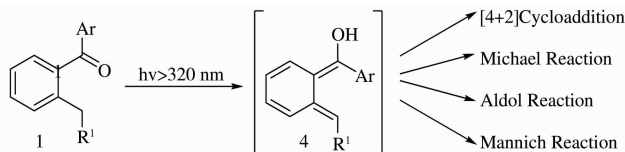


图 2 邻烷基二苯甲酮衍生物与缺电子烯烃发生[4+2]环加成反应

1.1 不对称[4+2]环加成反应

早在 1992 年,邻烷基二苯甲酮衍生物 1 光致烯醇化产生邻醌二甲烷 4 与丁烯二酸酯的[4+2]环加成反应就已经应用在足叶草毒素的全合成上^[8].然而,具有对映选择性的[4+2]环加成反应直到 2016 年才首次报道.

2016 年,西班牙 Melchiorre 课题组^[7]采用天然金鸡纳碱衍生的手性硫脲分子 6 为催化剂,在紫外光照射下,通过光致烯醇化/Diels-Alder 反应(Photoenolization/Diels-Alder, PEDA)策略实现了化合物 1 与马来酰亚胺 5 的不对称[4+2]环加成反应(图 3).机理研究表明手性催化剂 6 在反应中的作用非常关键,其中的奎宁骨架单元参与光致烯醇化过程,抑制了 PEDA 反应过程,减慢高活性邻醌二甲烷中间体 4 的生成,从而降低了外消旋化反应;而其中的硫脲中心可以通过氢键作用活化马来酰亚胺 5,增强其亲双烯体能力,促进对映选择性的 Diels-Alder 反应.催化剂的这两种功能虽然在动力学上矛盾,但是实现 PEDA 反应高效立体控制的关键因素.

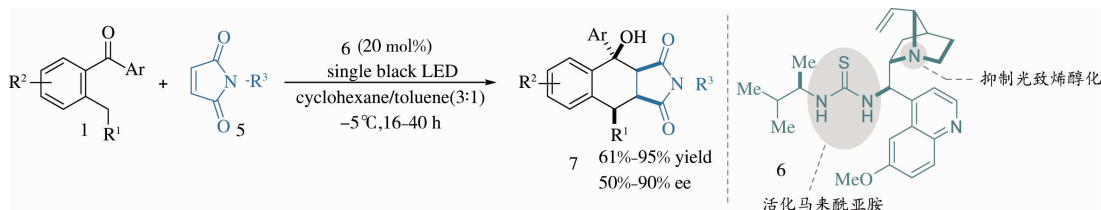


图 3 邻烷基二苯甲酮衍生物与马来酰亚胺发生不对称[4+2]反应

1.2 不对称 Michael 加成反应

Melchiorre 课题组在完成上述光促进的不对称 Diels-Alder 反应之后,于 2017 年报道了光照下的手性仲胺 9 催化的邻烷基二苯甲酮衍生物 1 与 α,β -不饱和醛 8 的立体选择性 β -苄基化反应,生成相应的产物 10 (如图 4(a))^[9].根据经验,反应中光致烯醇化产物 4a 和 12a(仲胺 9 和醛 8 的缩合产物)既可发生[4+2]环加成,也可发生 Michael 加成反应(图 4b).通过密度泛函理论(DFT)计算发现经过环加成的过渡态 TS1,形成两个 C-C 键得到的中间体 A 非常稳定(-47.4 kcal/mol);而经过 Michael 加成的过渡态 TS2,形成一个 C-C 键得到的中间体 B 也非常稳定(-30.7 kcal/mol),B 经过过渡态 TS3 实现分子内的质子转移,产生中间体 C 也非常稳定(-44.8 kcal/mol).这些计算结果表明[4+2]环加成、Michael 加成反应都可能发生.此外,DFT 计算还发现环加成路径的过渡态 TS1 比 Michael 反应路径的过渡态 TS2 过渡态能量更低,表明环加成反应是更有利的动力学路径.由于[4+2]环加成产物 11a 能量更低,具有更好的稳定性,也排除了 11a 经历逆 Aldol 反应/开环过程生成化合物 10a 的可能性.然而,实际研究中并没有观察到[4+2]环加成产物,而是高选择性地得到非常规的 Michael 加成反应产物.

上述计算结果与实验结果不符,表明其他物种在反应中起到关键作用.进一步深入研究发现,仲胺 9 和醛 8 在酸性的 DPP 作用下发生缩合反应生成 12a 的过程中,产生的水分子和磷酸二苯酯可能作为“质子梭”,降低质子转移过程中的能垒.随后,考虑水分子与 4a 的氢键作用,产生加合物 D 的能量仅升高 2.0 kcal/mol.加合物 D 与 12a 反应仅有一个过渡态(TS1-H₂O).过渡态 TS1-H₂O 产生中间体 E.随后中间体 E 在水分子辅助下经历过渡态 TS3-H₂O 完成分子内的质子转移,得到 Michael 加成产物 C.该路径中过渡态 TS1-H₂O(+4.8 kcal/mol)的构象与 TS1(+7.0 kcal/mol)的构象相似,但是能垒更低,解释了 Michael 加成反应是主要路径的原因.

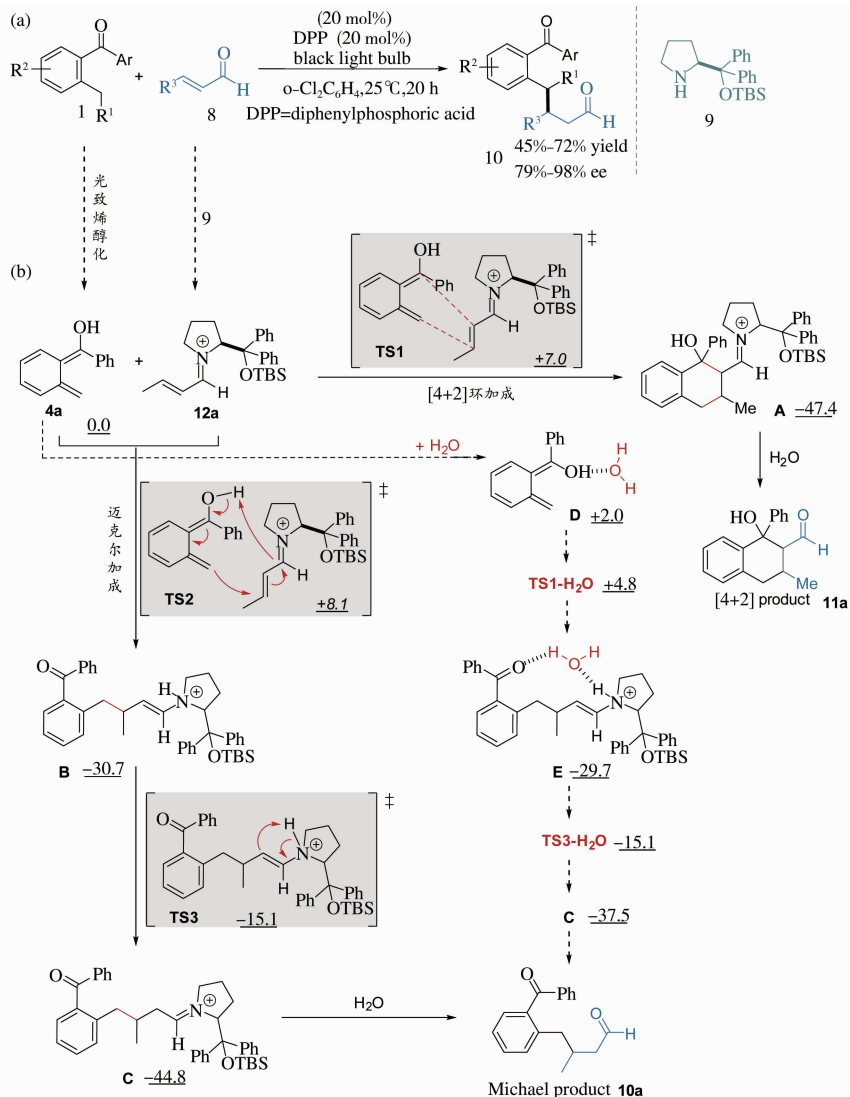


图4 邻烷基二苯甲酮衍生物与 α,β -不饱和醛发生不对称 Michael 反应及其机理研究

同年,华东理工大学叶金星课题组^[10]报道了首例光照下手性胺催化的邻烷基二苯甲酮衍生物 **1** 与环己烯酮类化合物 **13** 的不对称 Michael 加成反应(图 5)。其中,所用的催化剂为简单、易合成的手性氨基酸酯 **14**。通过实验以及 DFT 手段对反应机理进行研究,发现该反应中使用酸性添加剂作为“质子梭”,可能起到两个作用(i)对氨基酸酯实现质子化;(ii)在 C-C 键形成的过程中,酸根负离子夺取环己烯酮类化合物 **13** 的质子。

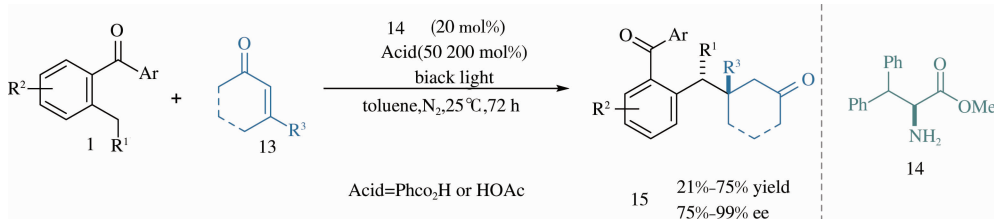


图5 邻烷基二苯甲酮衍生物与环己烯酮发生不对称 Michael 反应

1.3 不对称 Aldol 反应

含氟化合物在农药、医药以及材料领域具有重要应用。近年来,人们发展了许多亲电氟化试剂、亲核氟化试剂等实现含氟化合物的合成。然而,通过手性催化的方法构建具有 C-F 键的手性中心是非常挑战的。Melchiorre 课题组基于前期工作,使用取代的 2-氟-1,3-环戊二酮 **16** 为反应物与邻烷基二苯甲酮衍生物 **1** 发生不对称 Aldol 反应,构建具有两个手性碳的 2-氟-3-羟基环戊酮类产物 **18**(图 6)。在经过对 60 种手性有机小分子催化剂进行筛选之后,发现商品化的酰胺硫脲分子 **17** 在该反应中表现出较好的催化活性^[11]。该反应通

过光照原位产生羟基取代邻醌二甲烷,发生去对称化的分子间 Aldol 反应,高效构建了两个手性中心.该方法对于含氟化合物的手性合成提供了新策略.

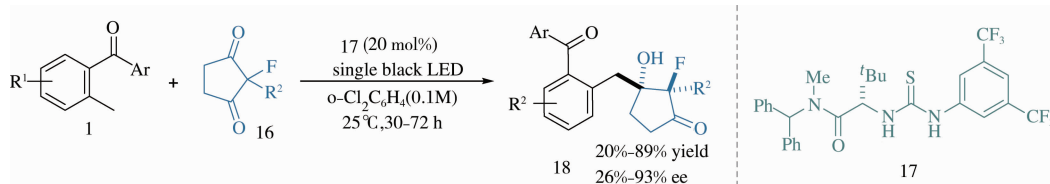


图 6 邻烷基二苯甲酮衍生物与 2-氟-1,3-环戊二酮发生不对称 Aldol 加成

1.4 不对称 Mannich 反应

Melchiorre 课题组^[12]发现当采用 N-保护的环状亚胺化合物 19 为反应物,在光照下邻烷基二苯甲酮衍生物 1 与 19 并未发生常见的[4+2]环加成反应,而是生成 Mannich 反应产物 21.反应使用天然金鸡纳碱衍生物的有机手性分子 20 为催化剂(图 7).该课题组的前期工作^[5]发现金鸡纳碱结构单元可以参与光致烯醇化过程.为研究这一机制,采用激光闪光光解仪对反应的进行了研究,结果发现原位产生的羟基取代邻醌二甲烷在 450 nm 具有吸收被激发,而催化剂 20 对该过程并没有影响,表明在该反应中催化剂 20 仅与环状亚胺化合物 19 相互作用,从而实现手性控制.

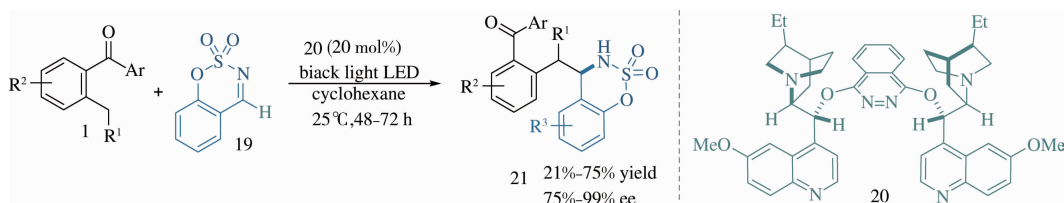


图 7 邻烷基二苯甲酮衍生物与环状亚胺发生不对称 Mannich 加成

2 邻烷基二苯甲酮苄位 C-H 键的官能团化

前面我们提到,邻烷基二苯甲酮衍生物 1 在光照下容易产生富电子的羟基取代邻醌二甲烷类化合物 4,容易进一步与亲电试剂、自由基等发生反应,最终实现形式上的苄位 C-H 键官能团化(图 8).因此,寻找不同类型的亲电试剂与邻烷基二苯甲酮在光照下发生反应,是一个极具潜力的有机合成策略.

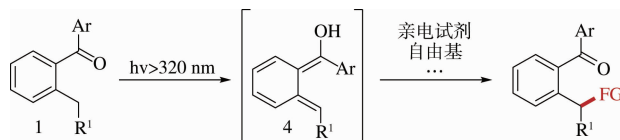


图 8 邻烷基二苯甲酮衍生物苄位 C-H 键官能团化反应

温室气体二氧化碳(CO₂)是一种广泛存在的碳一资源,具有廉价、易得、无毒、不可燃等优点^[13-15].由于大自然的碳循环可以实现二氧化碳的产生和转化,因此二氧化碳被认为是一种可再生的绿色资源^[16-19].从有机合成的角度来看,二氧化碳是一种廉价的绿色羧基源试剂,可以与亲核性试剂发生反应,得到相应的羧酸盐.另一方面,二氧化碳是碳的最高氧化态,具有非常高的稳定和化学惰性.因此,传统合成方法一般采用格氏试剂等高活性的金属有机试剂与二氧化碳反应,以合成相应的羧酸衍生物.由于金属有机试剂对空气和水很敏感,这些反应通常需要严格的无水无氧环境,也在一定程度上限制了其应用.因此,利用二氧化碳作为羧基源,在温和条件下实现羧化反应非常具有挑战性^[20-22].

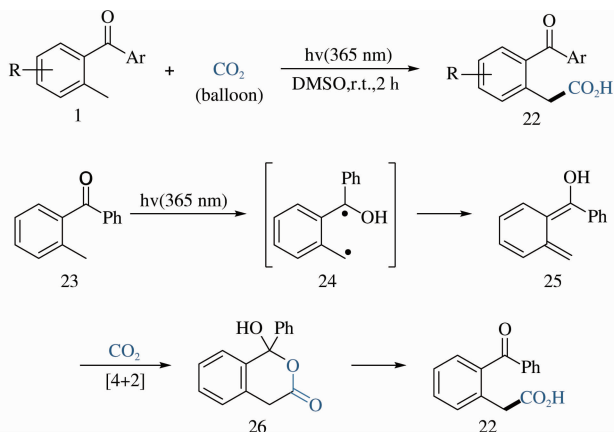


图 9 邻烷基二苯甲酮衍生物与二氧化碳反应

结合二氧化碳的亲电性和邻烷基二苯甲酮衍生物的光反应特性,日本京都大学 Murakami 课题组^[23]在

2015 年使用常压二氧化碳作为亲电试剂,实现了形式上的邻烷基二苯甲酮苄位 C-H 键羧基化反应. 如图 9 所示,反应在紫外光照下,DMSO 中常温反应 2 h 即可完成,无需使用任何催化剂、金属有

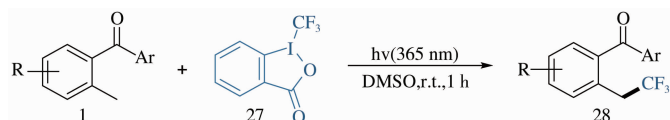


图 10 邻烷基二苯甲酮衍生物与 Togni 试剂反应

机试剂和添加剂,简便、高效地得到相应的羧酸类产品 22. 值得注意的是,该反应在太阳光照射下反应 7 h 收率可达 72%. 机理研究发现,在光照下产生羟基取代邻醌二甲烷中间体 25 之后,二氧化碳作为亲双烯体与之发生[4+2]环加成反应生成中间体 26,随后开环得到相应的羧酸产物 22.

由于氟原子的体积小、电负性强,向有机化合物中引入含氟官能团能极大地影响化合物的脂溶性和生物代谢性质,在药物化学、农药化学、生物化学、材料化学中具有重要的应用价值^[24-26]. 因此,如何通过有机合成方法向化合物中引入含氟官能团(如三氟甲基等)是一个重要的研究领域^[27-29]. 近年来,人们发展了许多三氟甲基化试剂,例如 Langlois 试剂^[30]、Umemoto 试剂^[31]等^[32,33]. 其中,Togni 试剂 27 是一种自由基三氟甲基化试剂,同时也是一种重要的亲电三氟甲基化试剂^[28,34]. 沿着类似的思路,2017 年日本静岡大学 Hamashima 课题组^[35]采用 Togni 试剂 27 作为亲电试剂,成功实现了邻烷基二苯甲酮苄位 C-H 键三氟甲基化反应,简便高效地合成了系列三氟甲基化产物 28(图 10). 进一步机理研究发现该反应并非自由基历程,表明 Togni 试剂在该反应中作为亲电三氟甲基化试剂.

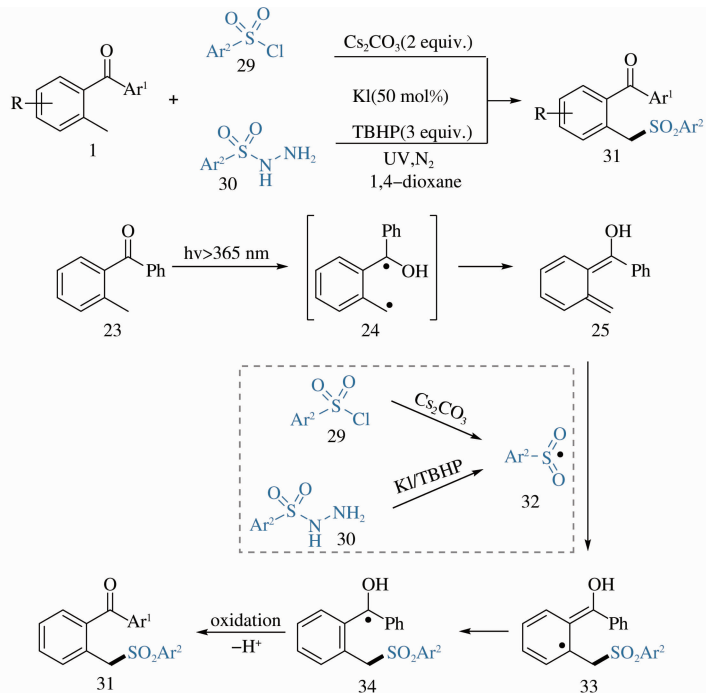


图 11 邻烷基二苯甲酮衍生物的苄位磺酰化反应

2018 年,复旦大学吴劼课题组^[36]发现使用磺酰氯或者磺酰肼在反应中产生磺酰自由基,可以在温和条件下实现邻烷基二苯甲酮苄位 C-H 键的磺酰化反应(图 11). 机理研究过程中发现采用 TEMPO 等自由基抑制剂可以抑制该反应的发生,表明该反应经过自由基历程. 推测可能反应机理如图 10,在光照下产生羟基取代邻醌二甲烷中间体 25 之后,磺酰自由基 32 对末端双键加成,产生自由基 33. 随后发生芳构化得到自由基中间体 34,进一步氧化之后得到产物 31. 值得注意的是,这是反应中产生自由基与活性邻醌二甲烷直接加成的首例报道,为后续发展自由基加成反应奠定了基础.

最近,日本京都大学 Murakami 课题组^[37]基于邻烷基二苯甲酮衍生物的光反应特性,在光促进下使用醋酸钯为催化剂,亚磷酸三异丙酯为配体,以酸酐 35 作为酰基化试剂实现了邻烷基二苯甲酮衍生物 1 的苄位酰基化反应,合成系列 1,5-二

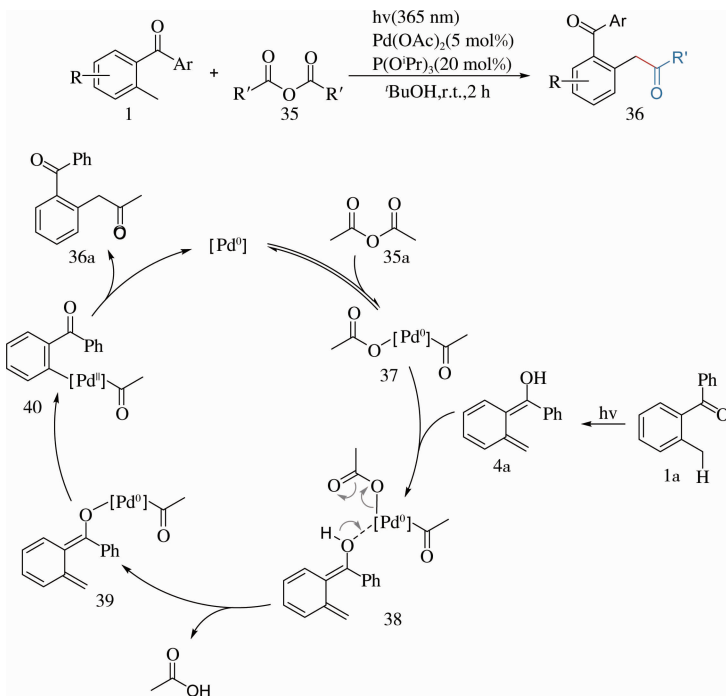


图 12 邻烷基二苯甲酮衍生物的苄位酰基化反应

羰基化合物 36(图 12). 推测反应机理认为零价钯首先对乙酸酐 35a 氧化加成产生中间体 37. 1a 通过光致烯醇化原位生成高活性的 4a. 随后 4a 与中间体 37 中的钯配位生成中间体 38. 随后消除一分子乙酸生成中间体 39. 中间体 39 经历互变异构得到芳构化中间体 40, 随后发生还原消除生成产物 36, 并释放活性钯催化剂.

3 结论与展望

邻烷基二苯甲酮通过光致烯醇化原位产生高活性的羟基取代邻醌二甲烷中间体, 进一步发生后续多种转化, 主要包括: (1) 有机催化剂促进邻烷基二苯甲酮的不对称反应; (2) 邻烷基二苯甲酮的苄位 C-H 键官能团化反应, 如羧化、三氟甲基化、磺酰化等. 这些新方法的出现为光催化构筑手性分子、直接合成 C-H 键官能团化产物提供了新思路, 也极大地丰富了邻烷基二苯甲酮转化的多样性. 但是, 我们也注意到目前这些光促进的合成方法中, 必须使用紫外光, 这在一定程度上限制了其应用. 虽然对邻烷基二苯甲酮作出改进之后, 可以在可见光照射下实现相关反应^[38], 但是这方面研究目前还比较少, 还需要化学工作者进一步深入研究.

参 考 文 献

- [1] Nicewicz D A, MacMillan D W C. Merging photoredox catalysis with organocatalysis: the direct asymmetric alkylation of aldehydes[J]. *Science*, 2008, 322 (5898): 77-80.
- [2] Ischay M A, Anzovino M E, Du J, et al. Efficient visible light photocatalysis of [2+2] enone cycloadditions [J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130 (39): 12886-12887.
- [3] Yang N C, Rivas C. A new photochemical primary process the photochemical enolization of *o*-substituted benzophenones [J]. *J Am Chem Soc*, 1961, 83 (9): 2213-2213.
- [4] Sammes P G. Photoenolisation [J]. *Tetrahedron*, 1976, 32 (4): 405-422.
- [5] Sara C, Paolo M. Organocatalytic strategies to stereoselectively trap photochemically generated hydroxy-*o*-quinodimethanes [J]. *Eur J Org Chem*, 2018, 2018 (23): 2884-2891.
- [6] Mateos J, Meneghini N, Bonchio M, et al. Microfluidic light-driven synthesis of tetracyclic molecular architectures [J]. *Beilstein J Org Chem*, 2018, 14: 2418-2424.
- [7] Dell'Amico L, Vega-Penalosa A, Cuadros S, et al. Enantioselective organocatalytic diels-alder trapping of photochemically generated hydroxy-*o*-quinodimethanes [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55 (10): 3313-3317.
- [8] Charlton J L, Koh K. Asymmetric synthesis of (-)-neopodophyllotoxin [J]. *J Org Chem*, 1992, 57 (5): 1514-1516.
- [9] Dell'Amico L, Fernandez-Alvarez V M, Maseras F, et al. Light-driven enantioselective organocatalytic β -benzylation of enals [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56 (12): 3304-3308.
- [10] Yuan X, Dong S, Liu Z, et al. Enantioselective michael addition of photogenerated *o*-quinodimethanes to enones catalyzed by chiral amino acid esters [J]. *Org Lett*, 2017, 19 (9): 2322-2325.
- [11] Cuadros S, Dell'Amico L, Melchiorre P. Forging fluorine-containing quaternary stereocenters by a light-driven organocatalytic aldol desymmetrization process [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56 (39): 11875-11879.
- [12] Hepburn H B, Magagnano G, Melchiorre P. Light-triggered enantioselective organocatalytic mannich-type reaction [J]. *Synthesis*, 2017, 49 (1): 76-86.
- [13] Tortajada A, Juliá-Hernández F, Börjesson M, et al. Transition-metal-catalyzed carboxylation reactions with carbon dioxide [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57 (49): 15948-15982.
- [14] Hosseinian A, Ahmadi S, Mohammadi R, et al. Three-component reaction of amines, epoxides, and carbon dioxide: A straightforward route to organic carbamates [J]. *J CO₂ Util*, 2018, 27: 381-389.
- [15] Artz J, Müller T E, Thenert K, et al. Sustainable conversion of carbon dioxide: an integrated review of catalysis and life cycle assessment [J]. *Chem Rev*, 2018, 118 (2): 434-504.
- [16] Yu B, Zou B, Hu C W. Recent applications of polyoxometalates in CO₂ capture and transformation [J]. *J CO₂ Util*, 2018, 26: 314-322.
- [17] Pramudita R A, Motokura K. Transformative reduction of carbon dioxide through organocatalysis with silanes [J]. *Green Chem*, 2018, 20 (21): 4834-4843.
- [18] Wang S, Xi C. Recent advances in nucleophile-triggered CO₂-incorporated cyclization leading to heterocycles [J]. *Chem Soc Rev*, 2019, 48 (1): 382-404.
- [19] Yan S S, Fu Q, Liao L L, et al. Transition metal-catalyzed carboxylation of unsaturated substrates with CO₂ [J]. *Coord Chem Rev*, 2018,

374;439-463.

- [20] Hong J, Li M, Zhang J, et al. C-H bond carboxylation with carbon dioxide [J]. Chem Sus Chem, 2019, 12 (1): 6-39.
- [21] Liu Q, Wu L, Jackstell R, et al. Using carbon dioxide as a building block in organic synthesis [J]. Nat Commun, 2015, 6: 5933.
- [22] Yu B, He L N. Upgrading carbon dioxide by incorporation into heterocycles [J]. Chem Sus Chem, 2015, 8 (1): 52-62.
- [23] Masuda Y, Ishida N, Murakami M. Light-driven carboxylation of *o*-alkylphenyl ketones with CO₂ [J]. J Am Chem Soc, 2015, 137(44): 14063-14066.
- [24] Beatty J W, Douglas J J, Cole K P, et al. A scalable and operationally simple radical trifluoromethylation [J]. Nat Commun, 2015, 6: 7919.
- [25] Furuya T, Kamlet A S, Ritter T. Catalysis for fluorination and trifluoromethylation [J]. Nature, 2011, 473 (7348): 470-477.
- [26] Berger R, Resnati G, Metrangolo P, et al. Organic fluorine compounds; a great opportunity for enhanced materials properties [J]. Chem Soc Rev, 2011, 40 (7): 3496-3508.
- [27] Alonso C, Martínez de Marigorta E, Rubiales G, et al. Carbon Trifluoromethylation Reactions of Hydrocarbon Derivatives and Heteroarenes [J]. Chem Rev, 2015, 115 (4): 1847-1935.
- [28] Charpentier J, Frueh N, Togni A. Electrophilic Trifluoromethylation by Use of Hypervalent Iodine Reagents [J]. Chem Rev, 2015, 115 (2): 650-682.
- [29] Liu X, Xu C, Wang M, et al. Trifluoromethyltrimethylsilane; nucleophilic trifluoromethylation and beyond [J]. Chem Rev, 2015, 115 (2): 683-730.
- [30] Langlois B R, Laurent E, Roidot N. Trifluoromethylation of aromatic compounds with sodium trifluoromethanesulfinate under oxidative conditions [J]. Tetrahedron Lett, 1991, 32 (51): 7525-7528.
- [31] Li H. Umemoto's reagent [J]. Synlett, 2012, 23 (15): 2289-2290.
- [32] Zhu D, Gu Y, Lu L, et al. *N*-Difluoromethylthiophthalimide: a shelf-stable, electrophilic reagent for difluoromethylthiolation [J]. J Am Chem Soc, 2015, 137 (33): 10547-10553.
- [33] Macé Y, Magnier E. The new age of electrophilic perfluoroalkylation reactions [J]. Eur J Org Chem, 2012, 2012 (13): 2479-2494.
- [34] Li Y, Hari D P, Vita M V, et al. Cyclic hypervalent iodine reagents for atom-transfer reactions; beyond trifluoromethylation [J]. Angew Chem Int Ed, 2016, 55 (14): 4436-4454.
- [35] Ide T, Masuda S, Kawato Y, et al. Benzylic C-H trifluoromethylation via photoenol [J]. Org Lett, 2017, 19 (17): 4452-4455.
- [36] Gong X, Chen J, Li X, et al. Sulfonylation of benzylic C-H bonds through the reaction of aryl(*o*-tolyl)methanones with sulfonyl hydrazides or sulfonyl chlorides [J]. Chem Asian J, 2018, 13 (17): 2543-2548.
- [37] Masuda Y, Ishida N, Murakami M. Light/Palladium-Promoted benzylic C-H acylation using a benzoyl group as the photo-directing group [J]. Chem Asian J, 2019, 14 (3): 403-406.
- [38] Feist F, Menzel J P, Weil T, et al. Visible light-induced ligation via *o*-quinodimethane thioethers [J]. J Am Chem Soc, 2018, 140 (37): 11848-11854.

Application of *o*-Alkylphenyl Ketones in Photocatalytic Transformations

LV Qi-yan YU Bing

(School of Life Sciences; Henan Nonferrous Metals Geological Exploration Institute, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract Photocatalysis as a mild and green strategy for organic synthesis has drawn huge attention in the recent years. In typical photocatalysis systems, transition metal complexes and organic dyes are inevitable necessary as photocatalyst. While the *o*-alkylphenyl ketones are light sensitive, rendering the photocatalyst-free reactions feasible. The application of *o*-alkylphenyl ketones in photocatalytic transformations was reviewed including organocatalyzed asymmetric reactions and benzylic C-H functionalization.

Key words photocatalysis; *o*-alkylphenyl ketones; enolization; *o*-quinodimethane; green chemistry