电化学氧化-碘促进丙酮 α -H 芳(烷)硒化制备 α -芳(烷)硒基丙酮易荣楠^a 刘冬娴^a 吴启林^d 赵明明^a 王 勇^{*.b} 王 峰^{*.c}^(a) 湖南警察学院刑事科学技术系 长沙 410138)^(b) 中南大学基础医学院 法医学系 长沙 410013)^(c) 湖南科技学院化学与生物工程学院 湖南永州 425100)^(d) 长江师范学院化学化工学院 重庆 408000)

摘要 α -芳(烷)硒基酮作为重要的中间体在有机合成方面具有重要的应用。报道了电化学氧化-碘促进下, 丙酮 α -H 芳(烷)硒化制备 α -芳(烷)硒基丙酮化合物的方法, 本方法使用稳定、易得的二芳(烷)基二硒醚作为硒化试剂。与已有的其它方法相比, 本方法具有反应条件温和、原子经济性高、底物适用范围广等优点, 为 α -芳(烷)硒基丙酮化合物的制备提供了一条绿色、高效的合成路径。

关键词 有机电合成; 碘促进反应; α -H 芳(烷)硒化; α -芳(烷)硒基丙酮

Electrochemical Oxidated-Iodide Promoted α -H Aryl(alkyl)selenation of Acetone for the Preparation of α -Aryl(alkyl)selenoacetonesYi, Rongnan^a Liu, Dongxian^a Wu, Qilin^d Zhao, Mingming^aWang, Yong^{*.b} Wang, Zheng^{*.c}^(a) Criminal Technology Department, Hunan Police Academy, Changsha 410138)^(b) Department of Forensic Science, School of Basic Medical Science, Central South University, Changsha 410013)^(c) Department of Chemistry, Hunan University of Science and Engineering, Yongzhou, Hunan 425100)^(d) Department of Chemistry and Chemical Engineering, Yangtze Normal University, Chongqing 408000)

Abstract α -Aryl(alkyl)selenyl ketones have been important intermediates in organic transformation. Here, a new route to α -aryl (alkyl) selenoacetones via the electrochemical oxidated iodide promoted α -H aryl(alkyl)selenation of acetone by using stable and easy available diaryl(alkyl)diselenides as selenide reagent is reported. Comparing to the previous methods, this strategy has the advantages of mild reaction conditions, high atom economy and wide functional groups tolerance, providing an efficient and green route to α -aryl (alkyl) selenoacetones.

Keywords electro-organic synthesis; iodide-promoted reaction; α -H aryl(alkyl)selenation; α -aryl(alkyl)selenoacetones

有机硒化合物由于其良好的生物活性, 成为有机合成领域极具吸引力合成目标分子^[1-3], 其作为抗氧化剂、酶抑制剂、抗癌抗菌素和抗感染剂在药物发展方面有重要的应用^[4-7]。很多药物或天然产物分子均含有有机硒的基本结构单元^[8-10], 如具有消炎镇痛作用的依布硒啉^[11]、具有抗癌活性的硒氰酸酯^[12]和抗病毒活性的胞嘧啶衍生物^[13](图 1)。同时, 有机硒基团的引入可以提高有机转化的立体、区域选择性^[14-16], 在催化剂^[17]或荧光材料^[18]方面也具有潜在的应用价值。 α -芳(烷)硒基酮作

为重要的有机合成中间体, 在有机合成方面有重要的应用, 如氧化消除制备 α,β -不饱和酮^[19]、氧化制备硒酸酯、光催化氧化还原制备 α -芳基酮等^[20]。鉴于 α -芳(烷)硒基酮在有机转化中的广泛应用, 许多合成 α -芳(烷)硒基酮及其衍生物的方法被相继报道^[21-24]。根据硒化试剂不同, 主要分为三类反应(Scheme 1)。

传统方法主要是在等物质的量的强碱存在下, 酮通过烯醇互变异构化, 经烯醇偶联反应制备 α -芳硒基酮^[25-26]。该方法使用大量强碱促进烯醇互变异构化。

* Corresponding authors. E-mail: wangyong@csu.edu.cn; 672576276@qq.com

Received February 8, 2021; revised March 20, 2021; published online June 7, 2021.

Project supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province (Nos. 2019JJ40392, 2019JJ50193).

湖南省自然科学基金(Nos. 2019JJ40392, 2019JJ50193)资助项目。

图1 具有有机硒基本构型的生物活性分子

Figure 1 Organoselenium-containing bioactive molecules.

2005年, Wang课题组^[27]以催化量的四氢吡咯代替大量强碱, 催化丙酮与 *N*-苯硒基苯邻二甲酰亚胺反应制备了一系列 α -芳硒基酮化合物(Scheme 1a). 与传统方法相比, 该方法避免了大量强碱的使用, 且反应具有较好的底物适用性. 但该方法使用特殊的 *N*-苯硒基苯邻二甲酰亚胺作为硒化试剂, 在增加反应操作的同时, 增加了反应成本. 2006年, 朱成建课题组^[28]以苯硒基氯作为硒化试剂, 以 10 mol%有机胺作为催化剂, 催化酮与苯硒基氯的芳硒化反应有效进行(Scheme 1b). 该反应对不同取代的酮均具有较好适用性, 均能以较高的产率获得相应的目标产物. 但该方法只报道了苯硒基氯的反应, 对其他芳硒基氯底物没有考察, 底物适用性范围较小, 且必须以特殊的手性胺作为催化剂时反应才能有效进行. 二芳(烷)基二硒醚由于容易制备、毒性低、稳定性好等特点, 成为有机合成中非常有效的硒化试剂, 也被广泛应用于 α -芳硒基酮化合物的制备中(Schemes 1c~1e). 然而, 目前报道的使用二芳基二硒醚作为硒化试剂制备 α -芳硒基酮化合物的方法均存在一定的局限性, 有些方法需要使用大量的氧化剂或添加剂, 或在较高反应温度下进行^[29-30]; 有些方法则需对丙酮进行预官能团化

处理(如 α -H 预卤化等)^[24]. 综上所述, 目前报道关于 α -芳硒基酮化合物的制备方法均存在一定不足, 如原料难以制备、底物适用性差、实验操作复杂、原子经济性低等; 有些方法使用大量的氧化剂或添加剂, 不符合绿色化学发展要求. 因此, 急需发展一种高效、简便的方法来制备 α -芳硒基酮化合物.

近年来, 电化学催化合成法作为绿色的合成策略, 成为有机合成领域的研究热点^[31-39], 与传统有机合成相比, 有机电化学合成使用电子作为清洁反应试剂, 避免了有毒或危险的氧化剂和还原剂的使用, 减少了物质消耗, 而且产品易分离、纯度高, 环境污染小; 同时, 电化学合成反应通常在常温、常压下进行, 无需特殊的加热和加压设备, 节约了能源, 降低了成本. 电化学有机合成策略在 C—H 官能团化^[40]、C—C 键构建^[41-42]以及 C—Z (N, P, S, Se)键^[43-46]的构建方面显现出显著的优势. 本文报道基于电化学氧化-碘促进策略下, 丙酮与二芳(烷)基二硒醚芳(烷)硒化反应制备 α -芳(烷)硒基酮化合物的方法. 与已有方法相比, 本方法具有反应条件温和、实验操作简便、原子经济性高、环境友好等优点, 为 α -芳(烷)硒基酮化合物的制备提供高效的途径(Scheme 1f).

1 结果与讨论

反应以二苯基二硒醚(**1a**)和丙酮(**2a**) α -H 芳(烷)硒化反应为模型反应, 系统考察了电极类型、不同电解质及其浓度、反应溶剂以及电流大小对反应的影响(结果见表 1).

由表 1 可知, 电极类型对反应影响较大, 当均以 Pt 电极作为阴、阳极时, 反应产率高达 92%, 变换电极类

图式1 α -芳(烷)硒基酮化合物的合成
Scheme 1 Synthesis of α -aryl(alkyl)selenoketones

表 1 反应条件优化^a

Table 1 Optimization of reaction conditions

Entry	Variation from the standard reaction conditions	Yield ^b /%
1	None	92
2	C(+) Pt(-) instead of Pt(+) Pt(-)	85
3	Ni(+) Pt(-) instead of Pt(+) Pt(-)	88
4	RVC(+) Pt(-) instead of Pt(+) Pt(-)	86
5	C(+) C(-) instead of Pt(+) Pt(-)	78
6	RVC(+) RVC(-) instead of Pt(+) Pt(-)	81
7	<i>n</i> -Bu ₄ NI instead of KI	82
8	NH ₄ I instead of KI	85
9	NaI instead of KI	80
10	I ₂ instead of KI, no electric current	24
11	NH ₄ Br instead of KI	52
12	LiBF ₄ instead of KI	51
13	ⁿ Bu ₄ NBF ₄ instead of KI	35
14	KI (25 mol%) instead of KI (50 mol%), 9 h	78
15	No electric current	N. R.
16	3 mA instead of 6 mA, 9 h	71
17	12 mA instead of 6 mA	83
18	12 mA instead of 6 mA, 3 h	60

^a Conditions: Pt plate (15 mm×15 mm×0.3 mm), constant current=6 mA, **1a** (0.25 mmol), KI (0.125 mmol), acetone (8 mL), room temperature, in air, 6 h, undivided cell; ^b Estimated by ¹H NMR spectrum using diethyl phthalate as an internal reference.

型, 产率均有所下降(Table 1, Entries 1~6). 不同电解质对该反应影响也较为明显, 当以不同碘化物作为电解质时, 反应产率均较高(Table 1, Entries 7~10, 24%~85%), 主要是因为电解条件下, 碘离子失去电子形成活性中间体碘单质或碘鎓离子, 从而促进芳硒化反应有效进行; 当使用 NH₄Br、LiBF₄ 或 ⁿBu₄NBF₄ 作为电解质时, 反应产率均较低(Table 1, Entries 10~13, 35%~52%). 降低电解质 KI 的用量, 反应产率明显下降. 最后, 考察了电流强度及反应时间对反应的影响, 实验结果表明, 在没有电流条件下, 该反应不能生成预期的目标产物, 电流强度降低或升高, 反应产率均有所下降(Table 1, Entries 15~18). 基于以上结果, 该反应的最优化反应条件为: 室温下以 Pt-Pt 作为阴、阳极, 电流强度为 6 mA, 以 0.5 equiv. 的 KI 作为电解质, 反应在非分离式电解池中进行 6 h (Table 1, Entry 1).

在上述最优化反应条件下, 系统考察不同取代的二芳基(烷基)二硒醚与丙酮的反应情况, 结果见表 2.

由表 2 可知, 该反应对不同取代基的二芳(烷)基二硒醚具有较好的适用性, 当取代基为烷基(Bn)或者芳基时, 反应均能有效进行, 以较高的产率获得相应的目标产物. 二芳基二硒醚苯环上不同取代基对反应影响不大, 不管是给电子基(4-Me, 4-OMe, 4-OCF₃)或吸电子基(4-F, 4-Cl, 4-Br, 4-CF₃, 4-CN), 反应均能有效进行, 产率为 86%~90% (**3b**~**3i**). 当二芳基二硒醚上的取代基为酯基时, 仍能 85% 的收率获得相应的目标产物(**3j**). 二芳基二硒醚上取代基的空间位阻对反应影响也较小, 当取代基(Cl)在邻位时, 反应产率没有降低(**3k**~**3m**). 当以空间位置更大的 2,6-二甲基苯基二硒醚或 2,4,6-三甲基苯基二硒醚作为反应底物时, 反应产率仍高达 83% (**3n**~**3o**). 该芳(烷)硒化反应同样适用于二(α-萘基)二硒醚和二苯基二硒醚与丙酮的反应(**3p**~**3q**, 83%~86%).

为了阐明该芳(烷)硒化反应的反应机理, 进行了一系列的控制试验. 以 0.25 equiv. 的碘单质或 ICl 代替 KI, 在无电流条件下反应 6 h, 反应分别以 24% 或 54% 的产率获得了预期的目标产物. 表明反应过程中, 可能存在电化学氧化碘离子形成碘单质或碘鎓离子, 继而促进芳硒化反应进行的过程(Schemes 2a, 2b). 继而, 通过自由基捕获实验对反应机理进行进一步研究, 即以 2 equiv. 的 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO)或 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)作为自由基捕获剂, 反应在最优化条件下进行. 实验结果显示, 在该反应条件下, 反应产率没有明显降低, 说明该反应过程不涉及自由基中间体(Scheme 2c). 在没有电流的条件下, 苯硒基溴和丙酮的反应以 42% 的产率获得相应的目标产物, 表明电化学促进芳(烷)硒化反应过程中可能存在苯硒基碘中间体(Scheme 2e).

为了进一步对反应机理进行探究, 进行了循环伏安法(CV)实验. 以玻碳电极作为工作电极、铂电极作为对电极、Ag/AgCl 电极作为参比电极, 扫描速率为 0.1 V·s⁻¹. 由图 2 可知, 在电压为 0.87 和 1.29 V 时, 可以观察到 KI 的两个氧化峰; 当电压为 2.63 V 时, 可以观察到二苯基二硒醚的氧化峰. 结果表明, 在电解过程中, KI 先被氧化生成氧化态更高的碘单质或碘鎓离子, 后者进一步与二苯基二硒醚反应生成苯硒基正离子.

根据上述控制实验结果以及已有文献报道^[23,43], 提出电化学促进丙酮芳(烷)硒化反应的两种可能机理(Scheme 3). 路线 A: 首先, 碘离子在阳极表面失去电子生成高氧化态的碘单质或碘鎓离子, 后者与二苯基二硒醚反应得到苯硒基正离子(PhSe⁺), 苯硒基正离子与丙酮反应得到目标产物和 H⁺, 后者在阴极还原生成 H₂; 路线 B: 高氧化态的碘单质或碘鎓离子与丙酮反应得到 α-碘代丙酮, 后者与二苯基二硒醚反应获得目标产物.

表 2 硒化试剂适用范围研究^{a,b}
Table 2 Reactions scope of selenium reagents

^a Conditions: Pt plate (15 mm×15 mm×0.3 mm), constant current=6 mA, **1** (0.25 mmol), KI (0.125 mmol), acetone (8 mL), room temperature, in air, 6 h, undivided cell; ^b Isolated yields.

图式 2 控制实验
Scheme 2 Control experiments

图2 循环伏安实验

Figure 2 Cyclic voltammetry experiment

图式3 可能的反应机理

Scheme 3 Proposal reaction mechanism

2 结论

本文以二苯基二硒醚和丙酮的芳硒化反应作为模型反应,系统考察了电极类型、不同电解质及其浓度、反应溶剂以及电流大小对反应的影响,获得了最优化的反应条件.并在最优化反应条件下,系统考察了不同取代的二芳基二硒醚的反应情况,高产率地制备了一系列 α -芳(烷)硒基酮化合物.与已有方法相比,本方法具有反应条件温和、实验操作简便、原子经济性高、环境友好等优点,为 α -芳(烷)硒基酮化合物的制备提供高效的途径.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

^1H NMR, ^{13}C NMR 谱图由 Bruke Avance Neo 400 核磁共振仪测定,以四甲基硅烷(TMS)为内标;质谱由 HP5989A 测定.柱层析用 300~400 目尺寸的硅胶粉,

乙酸乙酯和石油醚作为洗脱剂.恒电位仪:上海昕瑞仪器仪表有限公司(型号: DJS-292B).二苯基二硒醚、二苄基二硒醚、碘化钾、碘化铵、四氟硼锂、四丁基四氟硼铵等试剂均购自伊诺凯科技有限公司,其他二芳基二硒醚均根据文献方法制备^[43].

3.2 目标化合物 3a~3r 的合成

将 0.25 mmol 二芳基二硒醚(**1**)和 0.5 equiv.的 KI 和 8 mL 丙酮置于 25 mL 三口瓶中,加入两个铂电极(15 mm×15 mm×0.3 mm),反应混合液在恒电流 6 mA 下电解 6 h.反应结束后,减压浓缩,经快速柱层析得到目标产物 **3a**~**3r**.

1-苯硒基丙-2-酮(**3a**)^[29]: 92%产率, 49.0 mg. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.54~7.51 (m, 2H), 7.29 (t, $J=3.6$ Hz, 3H), 3.59 (s, 2H), 2.27 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 203.65, 133.32, 129.39, 128.70, 128.01, 36.88, 28.08.

1-(4-甲基苯硒基)丙-2-酮(**3b**)^[24]: 90%产率, 51.1 mg. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.43 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.10 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 3.54 (s, 2H), 2.33 (s, 3H), 2.27 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 203.73, 138.32, 133.93, 130.21, 124.79, 37.20, 28.06, 21.19.

1-(4-甲氧基苯硒基)丙-2-酮(**3c**)^[23]: 88%产率, 53.4 mg. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.50 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.84 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 3.81 (s, 3H), 3.50 (s, 2H), 2.27 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 203.74, 160.05, 136.35, 118.43, 115.06, 55.30, 37.78, 28.10.

1-(4-三氟甲氧基苯硒基)丙-2-酮(**3d**): 87%产率, 61.8 mg. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.55 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.14 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 3.60 (s, 2H), 2.30 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 203.24, 149.08 (d, $J=2.0$ Hz), 134.85, 126.81, 121.82, 119.09, 37.01, 28.05; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{F}_3\text{O}_2\text{Se} [\text{M}+\text{H}]^+$: 297.9720, found 297.9723.

1-(4-氟苯硒基)丙-2-酮(**3e**)^[23]: 84%产率, 48.5 mg. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.54~7.49 (m, 2H), 7.02~6.97 (m, 2H), 3.54 (d, $J=2.4$ Hz, 2H), 2.28 (d, $J=2.8$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 203.37, 164.17, 161.71, 136.18 (d, $J=8.0$ Hz), 116.63 (d, $J=22.0$ Hz), 37.47, 28.06.

1-(4-氯苯硒基)丙-2-酮(**3f**)^[23]: 86%产率, 53.2 mg. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.45 (d, $J=7.20$ Hz, 2H), 7.26 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 3.57 (s, 2H), 2.28 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 203.25, 134.74, 134.37, 129.54, 126.69, 37.01, 28.06.

1-(4-溴苯硒基)丙-2-酮(**3g**)^[23]: 87%产率, 63.5 mg.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.42~7.36 (m, 4H), 3.58 (s, 2H), 2.29 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 203.24, 134.90, 132.49, 127.42, 122.48, 36.91, 28.07.

1-(4-三氟甲基苯硒基)丙-2-酮(**3h**)^[23]: 89%产率, 62.6 mg. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.60 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.52 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 3.67 (s, 2H), 2.32 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 203.04, 134.01 (d, $J=1.0$ Hz), 132.10, 129.64 (d, $J=32.0$ Hz), 126.05 (d, $J=4.0$ Hz), 123.95 (d, $J=270$ Hz), 36.21, 28.04.

1-(4-氰基苯硒基)丙-2-酮(**3i**): 86%产率, 51.2 mg. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.50~7.45 (m, 4H), 3.63 (s, 2H), 2.27 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 202.60, 164.25, 136.59, 132.54, 131.50, 118.52, 70.00, 35.87; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NOSe}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 238.9849, found 238.9845.

1-(4-甲氧基苯硒基)丙-2-酮(**3j**): 85%产率, 51.6 mg. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.86 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.46 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 3.84 (s, 3H), 3.62 (s, 2H), 2.24 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 203.11, 166.64, 135.87, 131.29, 130.27, 129.05, 52.25, 36.07, 28.10; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Se}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 271.1741, found 271.1745.

1-(3-甲基苯硒基)丙-2-酮(**3k**)^[23]: 90%产率, 51.1 mg. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.35 (t, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.19 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.11 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 3.60 (s, 2H), 2.34 (s, 3H), 2.29 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 203.76, 139.20, 133.88, 130.26, 129.18, 128.86, 128.49, 36.86, 28.11, 21.31.

1-(2-氯苯硒基)丙-2-酮(**3l**): 85%产率, 52.6 mg. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.49~7.46 (m, 1H), 7.39~7.36 (m, 1H), 7.21~7.18 (m, 2H), 3.67 (s, 2H), 2.33 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 203.48, 135.32, 132.06, 129.70, 129.61, 128.42, 127.62, 35.42, 28.11; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_9\text{H}_9\text{ClOSe}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 247.9507, found 247.9508.

1-(3-氯苯硒基)丙-2-酮(**3m**): 87%产率, 53.8 mg. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.51 (s, 1H), 7.39 (d, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.27~7.19 (m, 2H), 3.63 (s, 2H), 2.29 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 203.17, 134.83, 132.61, 130.99, 130.37, 130.29, 128.10, 36.85, 28.14; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_9\text{H}_9\text{ClOSe}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 247.9507, found 247.9507.

1-(2,6-二甲基苯硒基)丙-2-酮(**3n**): 83%产率, 50.0 mg. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.14~7.09 (m, 3H), 3.37 (s, 2H), 2.55 (s, 6H), 2.19 (s, 3H); ^{13}C NMR (100

MHz, CDCl_3) δ : 203.56, 143.33, 129.97, 129.19, 127.94, 35.92, 28.26, 24.43; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{OSe}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 242.0210, found 242.0213.

1-(2,4,6-三甲基苯硒基)丙-2-酮(**3o**): 80%产率, 51.0 mg. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.86(s, 2H), 3.28 (s, 2H), 2.44 (s, 6H), 2.19 (s, 3H), 2.13 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 203.66, 143.16, 139.08, 128.86, 126.47, 35.99, 28.24, 24.24, 21.02; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{OSe}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 256.0366, found 256.0368.

1-(二- α -萘基)丙-2-酮(**3p**): 83%产率, 54.6 mg. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.36 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.86~7.83 (m, 3H), 7.61~7.51 (m, 2H), 7.41~7.37 (m, 1H), 3.62 (s, 2H), 2.21 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 203.70, 134.09, 133.94, 129.62, 128.89, 127.87, 27.35, 127.30, 127.12, 126.44, 125.90, 36.85, 28.32; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{OSe}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 264.0052, found 264.0050.

1-(二-苄基)丙-2-酮(**3q**)^[29]: 86%产率, 48.8 mg. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.31~7.26 (m, 4H), 7.26~7.21 (m, 1H), 3.79 (s, 2H), 3.14 (s, 2H), 2.30 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 203.88, 138.28, 129.20, 128.60, 127.07, 31.67, 28.01, 27.81.

3.3 循环伏安实验

循环伏安实验所用仪器为 ElectroSyn 2.0 (IKA, 德国), 工作电极为玻碳电极($\Phi=3$ mm), 对电极为铂电极, 参比电极为 Ag/AgCl 电极, 扫描速度为 0.10 V/s, 扫描范围为 0~3.0 V, 空白试验为 0.2 mol·L⁻¹ *n*-Bu₄NBF₄ 乙腈溶液, 测试样品分别为 0.02 mol·L⁻¹ 的 KI、PhSeSePh 和丙酮的乙腈溶液.

References

- [1] Kolonko, K. J.; Wherritt, D. J.; Reich, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16774.
- [2] Mukherjee, A. J.; Zade, S. S.; Singh, H. B.; Sunoj, R. B. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4357.
- [3] Muges, G.; du Mont, W. W.; Sies, H. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2125.
- [4] Chen, J. Y.; Wu, H. Y.; Gui, Q. W.; Yan, S. S.; Deng, J.; Lin, Y. W.; Cao, Z.; He, W. M. *Chin. J. Catal.* **2021**, *42*, 1445.
- [5] Nian, H.; Bisson, W. H.; Dashwood, W.-M.; Pinto, J. T.; Dashwood, R. H. *Carcinogenesis* **2009**, *30*, 1416.
- [6] Chen, Z.; Lai, H.; Hou, L.; Chen, T. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 179.
- [7] Mukherjee, A. J.; Zade, S. S.; Singh, H. B.; Sunoj, R. B. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4357.
- [8] Doering, M.; Ba, L. A.; Lilienthal, N.; Nicco, C.; Scherer, C.; Abbas, M.; Zada, A. A. P.; Coriat, R.; Burkholz, T.; Wessjohann, L.; Diederich, M.; Batteux, F.; Herling, M.; Jacob, C. *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 6954.
- [9] Dunlap, T. L.; Howell, C. E.; Mukand, N.; Chen, S. N.; Pauli, G. F.; Dietz, B. M.; Bolton, J. L. *Chem. Res. Toxicol.* **2017**, *30*, 2084.
- [10] Guo, P.; Wang, Q.; Liu, J.; Liu, L.; Zhao, P.; Cao, Y.; Liu, Y.; Qi, C. *Biol. Trace Elem. Res.* **2013**, *154*, 304.
- [11] Yu, Y.; Jin, Y.; Zhou, J.; Ruan, H.; Zhao, H.; Lu, S.; Zhang, Y.; Li,

- D.; Ji, X.; Ruan, B. H. *ACS Chem. Biol.* **2017**, *12*, 3003.
- [12] Desai, D.; Salli, U.; Vrana, K. E.; Amin, S. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2010**, *20*, 2044.
- [13] Pinto, J. T.; Sinha, R.; Papp, K.; Facompre, N. D.; Desai, D.; El-Bayoumy, K. *Int. J. Cancer* **2007**, *120*, 1410.
- [14] Liao, L.; Guo, R.; Zhao, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *129*, 3201.
- [15] Zeni, G.; Alves, D.; Pena, J. M.; Braga, A. L.; Stefani, H. A.; Nogueira, C. W. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *35*, 803.
- [16] Sharma, S.; Pathare, R. S.; Maurya, A. K.; Gopal, K.; Roy, T. K.; Sawant, D. M.; Pardasani, R. T. *Org. Lett.* **2016**, *47*, 356.
- [17] Wang, Y.; Yu, L.; Zhu, B.; Yu, L.; *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 10828.
- [18] Pandaa, S.; Pandaa, A.; Zade, S. S. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *300*, 86.
- [19] Yang, D.; Gao, Q.; Zheng, B. F.; Zhu, N. Y. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8821.
- [20] Pandey, G.; Tiwari, S. K.; Budakoti, A.; Sahani, P. K. *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 2610.
- [21] Temperinia, A.; Siciliano, C. *Tetrahedron* **2020**, *76*, 131311.
- [22] Attanasi, O. A.; De Crescentini, L.; Mantellina, F.; Marinib, F.; Nicolina, S.; Sternativob, S.; Tiecco, M. *Synlett* **2009**, 1118.
- [23] Yan, G.; Borah, A. J.; Wang, Li.; Pan, Z.; Chen, S.; Shen, X.; Wu, X. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 4305.
- [24] Ouyang, Y.; Guo, C.; Qiu, R.; Li, N.; Chen, J.; Xu, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, *35*, 731 (in Chinese).
(欧阳跃军, 郭翠霞, 邱仁华, 李宁波, 陈锦杨, 许新华, 有机化学, **2015**, *35*, 731.)
- [25] Wang, J.; Li, H.; Mei, Y.; Lou, B.; Xu, D.; Xie, D.; Guo, H.; Wang, W. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5678.
- [26] Victoria, F. N.; Radatz, C. S.; Sachini, M.; Jacob, R. G.; Perin, G.; da Silva, W. P.; Lenardão, E. J. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 6761.
- [27] Wang, J.; Li, H.; Mei, Y.; Lou, B.; Xu, D.; Xie, D.; Guo, H.; Wang, W. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5678.
- [28] Yang, M. H.; Wang, H. S.; Zheng, Y. F.; Zhu, C. J. *Chin. J. Org. Chem.* **2006**, *26*, 1268 (in Chinese).
(杨明华, 王红松, 郑云法, 朱成建, 有机化学, **2006**, *26*, 1268.)
- [29] Yang, X. Y.; Wang, R.; Wang, L.; Li, J.; Mao, S.; Zhang, S. Q.; Chen, N. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 28902.
- [30] Movassagh, M. N. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 1453.
- [31] Tang, S.; Liu, Y.; Lei, A. *Chem* **2018**, *4*, 27.
- [32] Shi, S.-H.; Liang, Y.; Jiao, N. *Chem. Rev.* **2020**, *121*, 485.
- [33] Kingston, C.; Palkowitz, M. D.; Takahira, Y.; Vantourout, J. C.; Peters, B. K.; Kawamata, Y.; Baran, P. S. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 72.
- [34] Zhou, Y.; Zhao, Z.; Zeng, L.; Li, M.; He, Y.; Gu, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 1072 (in Chinese).
(周娅琴, 赵志恒, 曾亮, 李鸣, 何永辉, 谷利军, 有机化学, **2020**, *41*, 1072.)
- [35] Zeng, L.; Li, J.; Gao, J.; Huang, X.; Wang, W.; Zheng, X.; Gu, L.; Li, G.; Zhang, S.; He, Y. *Green Chem.* **2020**, *22*, 3416.
- [36] Zhao, Z.; Li, M.; Zhou, Y.; He, Y.; Zhang, L.; Li, G.; Gu, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *41*, 2476 (in Chinese).
(赵志恒, 李鸣, 周娅琴, 何永辉, 张丽珠, 李干鹏, 谷利军, 有机化学, **2020**, *41*, 2476.)
- [37] Zuo, H.-D.; Hao, W.-J.; Zhu, C.-F.; Guo, C.; Tu, S.-J.; Jiang, B. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 4471.
- [38] Jiang, J.; Wang, Z.; He, W. M. *Chin. Chem. Lett.* **2021**, *32*, 1591.
- [39] Wang, X. Y.; Xu, X. T.; Wang, Z. H.; Fang, P.; Mei, T. S. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 3738 (in Chinese).
(王向阳, 徐学涛, 王振华, 方萍, 梅天胜, 有机化学, **2020**, *40*, 3738.)
- [40] Xu, P.; Chen, P. Y.; Xu, H. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 14275.
- [41] Chen, J. Y.; Wu, H. Y.; Gui, Q. W.; Han, X. R.; Wu, Y.; He, W. M. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 2206.
- [42] Cao, Z. C.; Liu, J. C.; Chu, Y. Q.; Zhao, F. M.; Zhu, Y. H.; She, Y. B. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 2499 (in Chinese).
(曹志成, 刘建超, 褚有群, 赵峰鸣, 朱英红, 余远斌, 有机化学, **2019**, *39*, 2499.)
- [43] Pan, C.; Liu, P.; Wu, A. G.; Li, M.; Wen, L. R.; Guo, W. S. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 2855 (in Chinese).
(潘超, 刘鹏, 武安国, 李明, 文丽荣, 郭维斯, 有机化学, **2020**, *40*, 2855.)
- [44] Li, M. F.; Wang, R.; Hao, W. J.; Jiang, B. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 1540 (in Chinese).
(李梦帆, 王榕, 郝文娟, 姜波, 有机化学, **2020**, *40*, 1540.)
- [45] Chen, J. Y.; Zhong, C. T.; Gui, Q. W.; Zhou, Y. M.; Fang, Y. Y.; Liu, K. J.; Lin, Y. W.; Cao, Z.; He, W. M. *Chin. Chem. Lett.* **2021**, *32*, 475.
- [46] Leng, T.; Wu, G.; Zhou, Y. B.; Gao, W.; Ding, J.; Huang, X.; Liu, M.; Wu, H. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 4336.

(Li, L.; Fan, Y.)