

可见光诱导下四丁基三溴化铵催化的苄位碳氢键氧化反应

代鹏程^a 徐 亮*

(石河子大学化学化工学院 新疆兵团化工绿色过程重点实验室 新疆石河子 832003)

摘要 芳烃苄位碳氢键的直接氧化官能团化可以实现羰基化合物的快速合成, 在有机合成中具有重要意义. 光照条件下, 利用相对绿色、易得的氧气作为氧化剂实现这一反应, 在过去十几年中获得了快速的发展. 将一种市售、廉价的化学试剂四丁基三溴化铵用于催化苄位碳氢键的光氧化反应. 在可见光照射下, 以空气作为氧化剂, 使用催化量的四丁基三溴化铵, 即可完成烷基芳烃至芳基酮的有效转化. 该反应条件温和, 不需使用添加剂, 底物适用范围广, 可作为目前苄位光氧化反应体系的有效补充.

关键词 氧化反应; 可见光催化; 烷基芳烃; 四丁基三溴化铵

Visible-Light-Induced Benzylic C—H Oxygenation Reaction Using Tetrabutylammonium Tribromide as the Catalyst

Dai, Pengcheng Xu, Liang*

(Key Laboratory for Green Processing of Chemical Engineering of Xinjiang Bingtuan, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University, Shihezi 832003)

Abstract The direct oxidative functionalization of the benzylic C—H bonds of alkyl arenes paves a way for the quick synthesis of carbonyl compounds, which is of great significance in organic synthesis. In the past decades, the photooxidative pathways to achieve this reaction have developed rapidly, using relatively green and readily available oxygen as the terminal oxidant under light irradiation. In this paper, a commercially available and inexpensive chemical reagent, tetrabutylammonium tribromide (TBATB), was used to catalyze the photooxidation of the benzylic C—H bonds. Under visible light irradiation and air atmosphere, a catalytic amount of TBATB was utilized to achieve the efficient conversion of alkyl arenes to the corresponding aryl ketones. The reaction is feasible under mild conditions and without any additives, leading to a broad scope of ketone substrates. This method can be an effective supplement to the current benzylic photooxidation reaction systems.

Keywords oxygenation reaction; visible-light photocatalysis; alkyl arenes; tetrabutylammonium tribromide

氧化反应是有机化学和合成工业中最基本的反应之一, 芳烃苄位碳氢键的直接和选择性氧化可以合成醛、酮、羧酸等重要的有机化合物^[1], 具有重要意义. 传统反应中, 该氧化过程一般通过使用化学计量的氧化剂完成, 如高锰酸钾(KMnO₄)、过氧化物、高碘化物(IBX)等. 因为常见的化学氧化剂多为易燃、易爆、危险化学品, 这些试剂的使用也带来了一系列问题, 限制了它们的工业应用, 比如: 反应副产物多, 原子经济性差; 化学试剂的储存和实验操作比较繁琐; 金属氧化剂的使用还可能带来产物中的金属残留问题. 随着环境保护和安全生产要求的提高, 开发新型、相对绿色的苄位氧化方

法, 在过去十几年中取得了较大的发展. 在这一过程中, 化学工作者提出了很多不同的合成策略, 如使用更清洁、经济、绿色的氧气来实现这一化学转化^[2-4].

另一方面, 可见光诱导的光催化合成在过去十多年中取得了长足的发展^[5-8]. 相比于传统的热化学反应, 光化学反应过程具有条件温和、绿色清洁、安全环保等优点, 成为解决合成工业中的环境污染和能源损耗问题的潜在途径之一. 理想状态下, 可将绿色无限的可见太阳光用于这一转变, 从而实现高效清洁的化学转化过程. 在光和光催化剂共同作用下, 氧气可以转化为化学活性氧物种, 包括单线态氧、羟基自由基、过氧化物等, 这

* Corresponding author. E-mail: xuliang4423@shzu.edu.cn

Received June 23, 2021; revised August 2, 2021; published online August 17, 2021.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21963010).

国家自然科学基金(No. 21963010)资助项目.

些活性氧物种可以进一步实现普通氧气难以完成的氧化过程^[9-13].

光氧化还原催化的芳烃苄位碳氢键氧化反应最近也获得了较快的发展. 一系列使用不同光催化剂的反应过程, 可将该类原料有效转化为醛、酮、羧酸等氧化产物. 其中包括: Fukuzumi 课题组^[14-17]首选使用的吡啶盐类催化剂(如 10-甲基-9-苯基高氯酸盐, Ph-Acr⁺ClO₄⁻), König 课题组^[18-24]首先使用的黄素及其衍生物(Flavin), Pandey 课题组^[25]使用的 1,4-二氧基蒽. 最近几年中, 一些新的催化体系也被陆续发现和报道出来. 2018 年, 江智勇课题组^[26]报道了四卤化铁盐在该光氧化过程中的应用; 2020 年, 付华课题组^[27]使用三氟甲磺酸钠实现了一系列酮类化合物的光氧化合成; 2021 年, Szpilman 课题组^[28]将 9,10-二溴蒽用作该反应的光催化剂.

本课题组一直致力于开发无金属光催化剂的光化学反应, 前期工作中发现, 四配位二芳基硼光敏剂可有效地用于光催化反应^[29], 如硼酸的氧化羟基化反应^[30], 杂环脱氢芳构化反应^[31]. 本文将报道我们在无金属光氧化反应领域的一个偶然发现: 利用市售易得、廉价的四丁基三溴化铵(根据品牌、包装规格不同, 售价 0.5 元/g 至 20 元/g 不等), 可有效实现苄位碳氢键的光氧化反应, 以良好至优异的产率得到一系列芳基酮类化合物.

1 结果与讨论

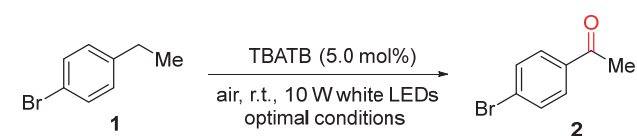
在进行苄位碳氢键光氧化反应探索的时候, 我们发现, 光照条件下, 当反应体系中不加入其他光敏剂, 仅加入催化量的四丁基三溴化铵(Tetrabutylammonium Tribromide, TBATB)时, 对溴乙苯也可被氧化生成对溴苯乙酮.

经过一系列条件筛选, 最终确认了 TBATB 的催化作用, 优化对溴乙苯的光氧化最优反应条件如下: 无溶剂条件下, 5.0 mol% 的 TBATB 为光催化剂, 空气氛围下利用白光 LED 光源照射 4 h, 以 85% 的分离收率得到对溴苯乙酮(Table 1, Entry 1). 随后的对照实验证明, 氮气氛围下反应完全不能发生(Table 1, Entry 2), 说明氧气在该反应中起到最终氧化剂的作用. 同时, 不加入 TBATB 或者没有光照的情况下, 反应也完全不能发生(Table 1, Entries 3, 4), 说明只有在光照诱导、TBATB 作用下才可将氧气转化为活性氧物种. 随后, 将反应中的空气替换为氧气, 反应的分离收率并没有提升(Table 1, Entry 5). 同时, 我们也尝试了在溶剂存在时对溴乙苯的光氧化反应, 为固态原料的氧化转化摸索条件. 当将原料溶解于 2.0 mL *N,N*-二甲基乙酰胺(DMA)中, 分离产率可达到 78% (Table 1, Entry 6); 当 2.0 mL 水作为溶剂

时, 反应的产率只有 8% (Table 1, Entry 7). 随着体系中水的量的减少, 反应的产率会逐步提升(Table 1, Entries 8, 9). 对反应时间也进行了优化, 随着反应时间的缩短, 最终产物的分离收率也逐渐下降(Table 1, Entries 10~12).

表 1 对溴乙苯的光氧化反应条件优化^a

Table 1 Optimization of photooxidative reactions of 1-bromo-4-ethylbenzene



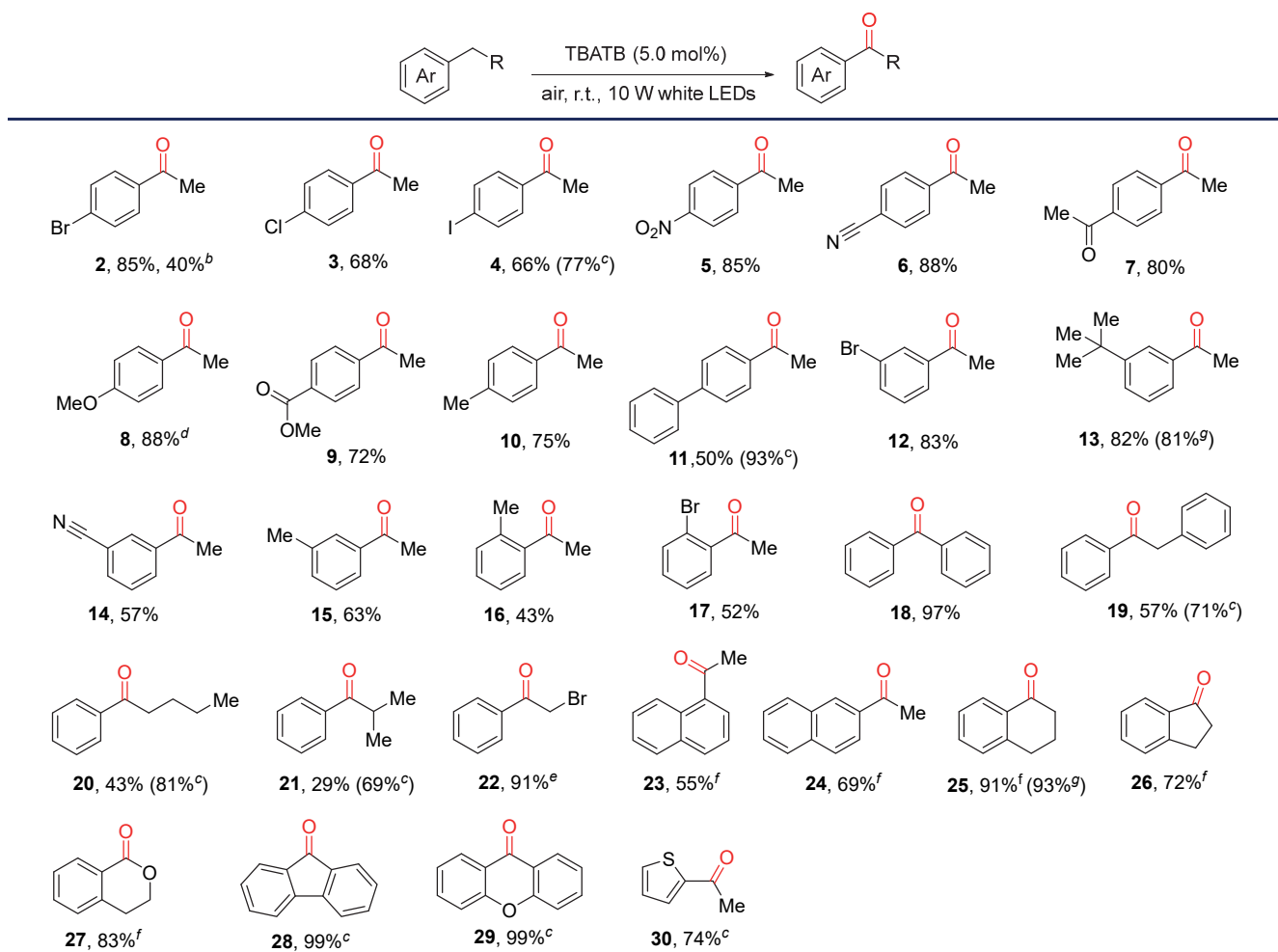
Entry	Variations from optimal conditions	Yield ^b /%
1	None	85
2	Without air (under N ₂)	N.R. ^c
3	Without TBATB	N.R. ^c
4	Without LEDs	N.R. ^c
5	O ₂ instead of air	85
6	2.0 mL DMA	78
7	2.0 mL H ₂ O	8
8	0.5 mL H ₂ O	30
9	0.1 mL H ₂ O	84
10	12 h instead of 48 h	29
11	24 h instead of 48 h	61
12	36 h instead of 48 h	72

^a Reaction conditions: **1** (0.3 mmol), solvent (as indicated), TBATB (5.0 mol%), air (101 kPa), light source, r.t., 48 h. ^b Isolated yields. ^c No reaction.

以上述最优反应条件为基准, 随后探索了该光氧化反应的底物适用范围(Table 2).

首先, 多种对位取代的乙基苯被用于该反应中. 结果表明, 不论对位连有供电子基(**8**, **10**)还是吸电子基(**3**~**7**, **9**), 该氧化反应的收率均在 60% 以上. 先前研究表明, 带有强吸电子基团的底物一般不容易发生氧化反应, 但该反应条件可以兼容强吸电子基硝基(**5**)和氰基(**6**), 但吸电子基团取代的底物一般需要较长时间反应才可达到满意的产率. 同时, 氯、溴、碘代的烷基芳烃(**2**~**4**)也可在该反应条件下有效转化为相应的烷基碳氢键氧化产物, 这些带有卤原子的产物非常容易发生后续的偶联反应, 有利于对产物骨架进行进一步的修饰和改进. 当使用共轭体系扩大的反应原料对苯基乙苯时, 无溶剂条件下反应的分离产率为 50%, 改用 2.0 mL 甲醇作为反应溶剂时, 反应的产率达到 93% (**11**). 间位取代的乙苯同样也可发生光氧化反应(**12**~**15**), 取代基是溴原子、烷基或者氰基. 当反应底物中乙基邻位有取代基时, 由于位阻效应的原因, 反应产率受到较大的影响, 如邻甲基苯乙酮 **16** 的反应产率为 43%, 而相应的无位阻效应的对甲基苯乙酮 **10** 产率为 75%; 邻溴苯乙酮 **17** 产率为 52%, 对溴苯乙酮 **2** 产率为 85%.

表 2 TBATB 催化下苄位光氧化反应的底物适用范围
Table 2 Substrate scope of the TBATB-catalyzed photooxidative reactions



^a Reaction conditions: starting materials (0.3 mmol), TBATB (5.0 mol%), solvent (as indicated), air (1 atm), white LEDs (10 W) rt, 48 h, isolated yields. ^b 3.0 mmol scale. ^c MeOH (2.0 mL). ^d DMA (2.0 mL). ^e CH₃CN (2.0 mL). ^f H₂O (0.5 mL). ^g 24 h instead of 48 h.

随后,考察了反应原料中 R 基团的变化,当 R 为苯基时,被氧化的亚甲基处于两个苯基的苄位,反应活性增强,在无溶剂条件下可以 97% 的分离产率得到二苯甲酮 **18** (相似的反应性也见于 9-茛酮 **28** 和咕吨酮 **29** 的合成). R 为其他烷基时,如苄基、正丁基、异丙基、溴甲基(**19**~**22**),需用甲醇或乙腈作为反应溶剂,使反应原料有效地转化为相应的氧化产物.当反应原料为苯并环状化合物时,处于苄位的亚甲基也可以发生氧化反应,生成相应的苯并环酮化合物,产率在 72% 至 99% 之间,如 1-四氢萘酮 **25**、1-茛酮 **26**、异色瞢 **27**、9-茛酮 **28**、咕吨酮 **29**. 最后,当反应原料中芳烃部分为萘时,反应也可以发生,但反应产率有所降低(**23** 和 **24**). 芳烃为噻吩时,反应可以 92% 产率得到噻吩-2-乙酮.

在其它条件不变的情况下,在反应体系中加入 1.0 equiv. 的自由基淬灭剂四甲基哌啶氧化物(TEMPO),将使反应产物产率下降到 5% 以下,说明该反应可能经历了自由基机理. 根据相关文献报道^[32],提出了一条可能

的反应机理(Scheme 1): 在反应条件下, TBATB 释放出催化量的溴单质,光照条件下溴单质转化为溴自由基 Br[•]; 溴自由基随后夺取苄位氢原子,生成 HBr 和苄基自由基; 苄基自由基捕获分子氧生成相应的过氧自由基; 过氧自由基与 HBr 之间的氢原子转移生成过氧化氢,同时再生 Br[•]; 过氧化氢的脱水反应得到最终的芳基酮产物.

2 结论

本文报道了一种新的烷基芳烃的光氧化反应体系: 以廉价的四丁基三溴化铵作为光催化剂,在可见光照射和空气氛围下,实现苄位亚甲基的碳氢键直接氧化反应,在室温下以中等至优异的分离产率得到芳基酮类化合物. 除空气外,该反应不需使用其它氧化剂,也不需使用任何酸碱类添加剂,为该化合物的合成提供了一条相对廉价、绿色的新路径.

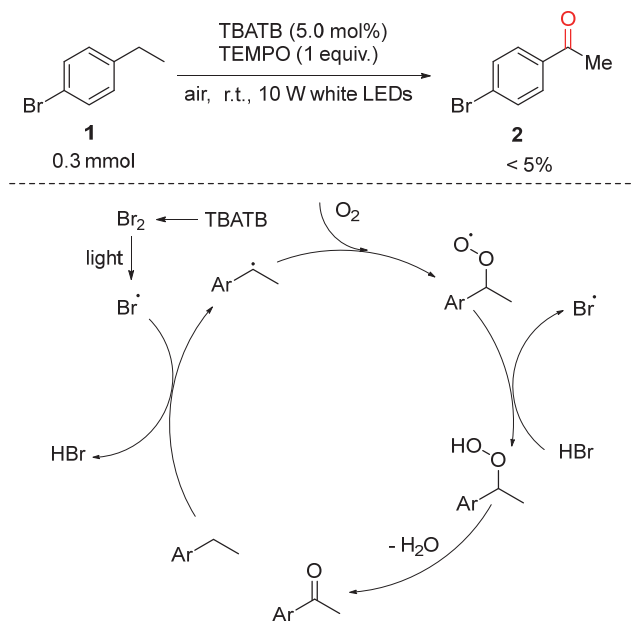


图1 反应机理

Scheme 1 A proposed reaction mechanism

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

^1H NMR (400 MHz)和 ^{13}C NMR (101 MHz)采用 Bruker Ascend-400 MHz 核磁共振仪测定. 柱层析使用青岛海洋化工生产的 200~300 目硅胶, 实验所用溶剂、试剂均为市售溶剂、试剂, 未经后续处理纯化.

3.2 实验方法

通用反应流程(以对溴乙苯为例): 将磁子放入经烘箱干燥的 25 mL 石英反应管, 然后向反应管中加入原料 1-溴-4-乙苯(55.5 mg, 0.3 mmol)和催化剂 TBATB (7.2 mg, 0.015 mmol). 将反应管放入在底部装有白光 LED 灯片(10 W)的光化学平行反应器上(辅助材料, 图 S1). 之后, 打开通气孔, 使反应管内部处于常压空气氛围, 然后以 1000 r/min 的转速搅拌反应混合物. 接通循环冷凝水流, 打开光源开关, 使反应混合物保持在室温下照射反应 48 h. 反应结束后, 取出反应管, 向反应混合物中加入 10 mL 水. 然后用乙酸乙酯(10 mL $\times$ 3)萃取反应混合物. 合并的有机相用饱和食盐水(5.0 mL $\times$ 2)洗涤, 然后用无水 Na_2SO_4 干燥. 浓缩后, 粗品经柱层析(硅胶)纯化得到目标产物, 洗脱液为石油醚/乙酸乙酯. 称量纯化后的产品计算收率, 并进行氢谱、碳谱等表征.

4-溴苯乙酮(**2**): 50.8 mg, 产率 85%. 灰白色固体, m.p. 108.3~112.5 $^\circ\text{C}$ (Lit.^[27] 107.2~108.5 $^\circ\text{C}$); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.82 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.60 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 2.58 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 197.15, 135.97, 132.04, 129.98, 128.45, 26.68.

4-氯苯乙酮(**3**): 31.5 mg, 产率 68%. 白色固体, m.p. 73.1~75.5 $^\circ\text{C}$ (Lit.^[27] 72.8~74.1 $^\circ\text{C}$); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.88 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.42 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 2.58 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 196.91, 139.67, 135.55, 129.84, 129.00, 26.66.

4-碘苯乙酮(**4**): 48.7 mg, 产率 66%. 灰白色固体, m.p. 81.3~83.6 $^\circ\text{C}$ (Lit.^[27] 80.3~81.5 $^\circ\text{C}$); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.80 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.63 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 2.55 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 197.33, 137.95, 136.39, 129.78, 101.18, 26.56.

4-硝基苯乙酮(**5**): 42.1 mg, 产率 85%. 黄色固体, m.p. 75.0~79.1 $^\circ\text{C}$ (Lit.^[27] 77.9~79.1 $^\circ\text{C}$); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.28 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 8.09 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 2.66 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 196.41, 150.43, 141.47, 129.40, 123.93, 27.06.

4-氰基苯甲腈(**6**): 38.3 mg, 产率 88%. 灰白色固体, m.p. 59.6~62.3 $^\circ\text{C}$ (Lit.^[27] 60.5~61.7 $^\circ\text{C}$); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.02 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.75 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 2.62 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 196.60, 139.98, 132.58, 128.76, 117.99, 116.44, 26.83.

4-乙酰基苯乙酮(**7**): 38.9 mg, 产率 80%. 白色固体, m.p. 109.8~113.3 $^\circ\text{C}$ (Lit.^[27] 110.0~113.0 $^\circ\text{C}$); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.01 (s, 4H), 2.62 (s, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 197.56, 140.25, 128.58, 26.98.

4-甲氧基苯乙酮(**8**)^[27]: 39.7 mg, 产率 88%. 无色液体; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.90 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 6.90 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 3.83 (s, 3H), 2.52 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 196.76, 163.52, 130.61, 130.36, 113.71, 55.48, 26.35.

4-乙酰基苯甲酸甲酯(**9**): 38.5 mg, 产率 72%. 灰白色固体, m.p. 95.7~98.3 $^\circ\text{C}$ (Lit.^[27] 96.7~97.0 $^\circ\text{C}$); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.08 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.99~7.94 (m, 2H), 3.91 (s, 3H), 2.60 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 197.54, 166.23, 140.27, 133.93, 129.86, 128.25, 52.50, 26.91.

4-甲基苯乙酮(**10**)^[33]: 29.0 mg, 产率 72%. 无色液体; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.85 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.25 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 2.57 (s, 3H), 2.40 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 197.90, 143.93, 134.79, 129.31, 128.51, 26.59, 21.69.

4-苯基苯乙酮(**11**): 54.8 mg, 产率 93%. 白色固体, m.p. 155.1~157.4 $^\circ\text{C}$ (Lit.^[27] 154.7~155.9 $^\circ\text{C}$); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.03 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.68 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.63 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.50~7.44 (m, 2H), 7.43~7.38 (m, 1H), 2.63 (s, 3H); ^{13}C NMR (101

MHz, CDCl_3) δ : 197.75, 145.78, 139.88, 135.89, 129.01, 128.97, 128.29, 127.31, 127.25, 26.70.

3-溴苯乙酮(**12**)^[27]: 49.6 mg, 产率 83%. 无色液体; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.08 (s, 1H), 7.87 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.66~7.70 (m, 1H), 7.34 (t, $J=7.8$ Hz, 1H), 2.59 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 196.68, 138.88, 136.03, 131.44, 130.29, 126.94, 123.03, 26.70.

3-叔丁基苯乙酮(**13**)^[34]: 43.4 mg, 产率 82%. 无色液体; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.01 (s, 1H), 7.76 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.60 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.39 (t, $J=7.8$ Hz, 1H), 2.60 (s, 3H), 1.35 (s, 9H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 198.58, 151.77, 137.10, 130.35, 128.38, 125.92, 124.96, 34.92, 31.34, 26.80.

3-乙酰基苯甲腈(**14**): 25.0 mg, 产率 57%. 白色固体, m.p. 94.7~97.4 °C (Lit.^[38] 95.0~97.0 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.22 (t, $J=1.4$ Hz, 1H), 8.19~8.14 (m, 1H), 7.83 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.61 (t, $J=7.8$ Hz, 1H), 2.63 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 195.92, 137.84, 136.10, 132.31, 132.12, 129.80, 118.02, 113.28, 26.67.

3-甲基苯乙酮(**15**)^[34]: 25.4 mg, 产率 63%. 无色液体; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.78~7.72 (m, 2H), 7.30~7.39 (m, 2H), 2.58 (s, 3H), 2.40 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 198.41, 138.39, 137.22, 133.91, 128.83, 128.50, 125.64, 26.70, 21.37.

2-甲基苯乙酮(**16**)^[35]: 17.3 mg, 产率 43%. 无色液体; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.69 (dd, $J=7.6, 0.8$ Hz, 1H), 7.34~7.40 (m, 1H), 7.29~7.21 (m, 2H), 2.58 (s, 3H), 2.53 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 201.82, 138.52, 137.76, 132.15, 131.62, 129.46, 125.80, 29.65, 21.69.

2-溴苯乙酮(**17**): 31.1 mg, 产率 52%. 无色液体; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.61 (dd, $J=7.8, 1.0$ Hz, 2H), 7.46 (dd, $J=7.6, 2.0$ Hz, 2H), 7.39~7.36 (m, 2H), 7.32~7.26 (m, 2H), 2.63 (s, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 201.43, 141.55, 133.93, 131.89, 129.01, 127.54, 118.99, 30.41.

二苯甲酮(**18**): 53.0 mg, 产率 97%. 白色固体, m.p. 47.3~49.1 °C (Lit.^[27] 49.3~50.1 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.84~7.78 (m, 4H), 7.62~7.56 (m, 2H), 7.52~7.45 (m, 4H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 196.84, 137.70, 132.52, 130.16, 128.38.

1,2-二苯基乙-1-酮(**19**): 41.8 mg, 产率 71%. 黄色固体, m.p. 53.7~55.9 °C (Lit.^[27] 55.1~56.4 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.01 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.55 (t, $J=$

7.4 Hz, 1H), 7.45 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.35~7.29 (m, 2H), 7.26 (dd, $J=7.2, 3.6$ Hz, 3H), 4.28 (s, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 197.74, 136.74, 134.67, 133.29, 129.60, 128.81, 128.77, 128.75, 127.02, 45.64.

1-苯基戊-1-酮(**20**)^[14]: 39.4 mg, 产率 81%. 无色液体; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.96 (dd, $J=8.4, 1.2$ Hz, 2H), 7.57~7.52 (m, 1H), 7.49~7.42 (m, 2H), 3.02~2.93 (m, 2H), 1.77~1.67 (m, 2H), 1.45~1.38 (m, 2H), 0.96 (t, $J=7.4$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 200.73, 137.25, 132.99, 128.68, 128.19, 38.47, 26.63, 22.63, 14.08.

2-甲基-1-苯基丙-1-酮(**21**)^[31]: 30.7 mg, 产率 69%. 无色液体; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.99~7.93 (m, 2H), 7.59~7.52 (m, 1H), 7.50~7.43 (m, 2H), 3.52~3.60 (m, 1H), 1.22 (d, $J=6.8$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 204.65, 136.37, 132.92, 128.74, 128.45, 35.49, 19.29.

2-溴-1-苯基乙-1-酮(**22**): 54.34 mg, 产率 91%. 无色液体; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.98 (dd, $J=8.4, 1.2$ Hz, 2H), 7.64~7.56 (m, 1H), 7.52~7.45 (m, 2H), 4.45 (s, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 191.34, 134.03, 128.98, 128.94, 31.10.

1-萘乙酮(**23**): 28.1 mg, 产率 55%. 无色液体; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.80~8.72 (m, 1H), 8.00 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.94 (dd, $J=7.2, 1.2$ Hz, 1H), 7.90~7.86 (m, 1H), 7.64~7.58 (m, 1H), 7.56~7.47 (m, 2H), 2.75 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 201.96, 135.57, 134.10, 133.15, 130.26, 128.79, 128.52, 128.18, 126.56, 126.13, 124.45, 30.10.

2-萘乙酮(**24**): 35.2 mg, 产率 69%. 白色固体, m.p. 53.1~55.1 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.47 (s, 1H), 8.04 (dd, $J=8.6, 1.4$ Hz, 1H), 7.97 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.93~7.85 (m, 2H), 7.65~7.53 (m, 2H), 2.73 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 198.24, 135.74, 134.65, 132.66, 130.33, 129.69, 128.61, 128.56, 127.93, 126.92, 124.04, 26.83.

1-四氢萘酮(**25**)^[28]: 39.9 mg, 产率 91%. 无色液体; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.02 (dd, $J=8.0, 1.2$ Hz, 1H), 7.48~7.43 (m, 1H), 7.32~7.26 (m, 1H), 7.24 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 2.95 (t, $J=6.2$ Hz, 2H), 2.67~2.61 (m, 2H), 2.16~2.09 (m, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 198.38, 144.50, 133.40, 132.63, 128.79, 127.17, 126.63, 39.18, 29.72, 23.30.

1-茚酮(**26**)^[20]: 28.6 mg, 产率 72%. 无色液体; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.75 (d, $J=8.0$ Hz, 1H),

7.61~7.53 (m, 1H), 7.47 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.36 (t, $J=7.8$ Hz, 1H), 3.21~3.06 (m, 2H), 2.75~2.60 (m, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 207.17, 155.27, 137.19, 134.70, 127.38, 126.81, 123.81, 36.32, 25.91.

异色瞢(27)^[21]: 36.9 mg, 产率 83%. 无色液体; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.09 (dd, $J=8.0, 0.4$ Hz, 1H), 7.57~7.52 (m, 1H), 7.39 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.27 (d, $J=7.2$ Hz, 1H), 4.54 (t, $J=6.0$ Hz, 2H), 3.06 (t, $J=6.0$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 165.20, 139.64, 133.75, 130.44, 127.75, 127.33, 125.37, 67.39, 27.89.

9-茛酮(28)^[36]: 53.5 mg, 产率 99%. 白色固体, m.p. 81.3~83.7 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.65 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.53~7.45 (m, 4H), 7.31~7.26 (m, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 194.06, 144.57, 134.82, 134.29, 129.21, 124.45, 120.44.

咕吨酮(29)^[33]: 58.3 mg, 产率 99%. 白色固体, m.p. 171.5~174.1 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.30 (dd, $J=8.0, 1.6$ Hz, 2H), 7.70~7.65 (m, 2H), 7.47~7.40 (m, 2H), 7.37~7.29 (m, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 177.19, 156.17, 134.83, 126.73, 123.93, 121.87, 118.01.

1-噻吩乙酮(30)^[36]: 33.7 mg, 产率 74%. 无色液体; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.69 (dd, $J=3.6, 1.2$ Hz, 1H), 7.62 (dd, $J=5.0, 1.0$ Hz, 1H), 7.12 (dd, $J=5.0, 3.8$ Hz, 1H), 2.56 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 190.83, 144.68, 133.88, 132.57, 128.22, 27.03.

辅助材料(Supporting Information) 目标化合物的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱图. 这些材料可以免费从本刊网站 (<http://sioc-journal.cn/>) 上下载.

References

- [1] Caron, S.; Dugger, R. W.; Ruggeri, S. G.; Ragan, J. A.; Ripin, D. H. B., *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2943.
- [2] Chen, K.; Zhang, P.; Wang, Y.; Li, H., *Green Chem.* **2014**, *16*, 2344.
- [3] Guo, Z.; Liu, B.; Zhang, Q.; Deng, W.; Wang, Y.; Yang, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3480.
- [4] Grant, J. T.; Venegas, J. M.; McDermott, W. P.; Hermans, I. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 2769.
- [5] Marzo, L.; Pagire, S. K.; Reiser, O.; König, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10034.
- [6] Gan, Z.; Li, G.; Yang, X.; Yan, Q.; Xu, G.; Li, G.; Jiang, Y.-Y.; Yang, D. *Sci. Chin. Chem.* **2020**, *63*, 1652.
- [7] Kong, Y.; Xu, W.; Ye, F.; Weng, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 3065 (in Chinese).
- [8] Zhao, Y.; Zeng, J.; Xia, W. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 133 (in Chinese).
- [9] Zhang, Y.; Schilling, W.; Das, S. *ChemSusChem* **2019**, *12*, 2898.
- [10] Bian, C.; Singh, A. K.; Niu, L.; Yi, H.; Lei, A. *Asian J. Org. Chem.* **2017**, *6*, 386.
- [11] Zhang, X.; Rakesh, K. P.; Ravindar, L.; Qin, H. L. *Green Chem.* **2018**, *20*, 4790.
- [12] Hao, L.; Ding, G.; Deming, D. A.; Zhang, Q. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, *2019*, 7307.
- [13] Fukuzumi, S.; Lee, Y.-M.; Nam, W. *ChemSusChem* **2019**, *12*, 3931.
- [14] Uygur, M.; Kuhlmann, J. H.; Pérez-Aguilar, M. C.; Piekarski, D. G.; García Mancheño, O. *Green Chem.* **2021**, *23*, 3392.
- [15] Yi, H.; Bian, C.; Hu, X.; Niu, L.; Lei, A. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 14046.
- [16] Ohkubo, K.; Mizushima, K.; Iwata, R.; Souma, K.; Suzuki, N.; Fukuzumi, S. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 601.
- [17] Ohkubo, K.; Fukuzumi, S. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3647.
- [18] Lechner, R.; Kummel, S.; König, B. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010**, *9*, 1367.
- [19] Zelenka, J.; Svobodova, E.; Tarabek, J.; Hoskovcova, I.; Boguschova, V.; Bailly, S.; Sikorski, M.; Roithova, J.; Cibulka, R. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 114.
- [20] Lesieur, M.; Genicot, C.; Pasau, P. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 1987.
- [21] Li, J.; Bao, W.; Tang, Z.; Guo, B.; Zhang, S.; Liu, H.; Huang, S.; Zhang, Y.; Rao, Y. *Green Chem.* **2019**, *21*, 6073.
- [22] Tolba, A. H.; Vávra, F.; Chudoba, J.; Cibulka, R. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *2020*, 1579.
- [23] Mühlendorf, B.; Wolf, R. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 8425.
- [24] Pokluda, A.; Anwar, Z.; Boguschová, V.; Anusiewicz, I.; Skurski, P.; Sikorski, M.; Cibulka, R. *Adv. Synth. Catal.* **2021**, DOI: 10.1002/adsc.202100024.
- [25] Pandey, G.; Pal, S.; Laha, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5146.
- [26] Li, S.; Zhu, B.; Lee, R.; Qiao, B.; Jiang, Z. *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 380.
- [27] Zhu, X.; Liu, Y.; Liu, C.; Yang, H.; Fu, H. *Green Chem.* **2020**, *22*, 4357.
- [28] Santra, S. K.; Szpilman, A. M. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 1164.
- [29] Zu, W.; Day, C.; Wei, L.; Jia, X.; Xu, L. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 8273.
- [30] Wei, L.; Zhang, J.; Xu, L. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8*, 13894.
- [31] Wei, L.; Wei, Y.; Zhang, J.; Xu, L. *Green Chem.* **2021**, *23*, 4446.
- [32] Gazi, S.; Ananthakrishnan, R. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 7781.
- [33] Nikitas, N. F.; Tzaras, D. I.; Triandafillidi, I.; Kokotos, C. G. *Green Chem.* **2020**, *22*, 471.
- [34] Fujita, K.-i.; Tamura, R.; Tanaka, Y.; Yoshida, M.; Onoda, M.; Yamaguchi, R. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 7226.
- [35] Jayaprakash, H.; Guo, L.; Wang, S.; Bruneau, C.; Fischmeister, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *2020*, 4326.
- [36] Ye, D.; Liu, Z.; Sessler, J. L.; Lei, C. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 11811.
- [37] Liu, K.-J.; Duan, Z.-H.; Zeng, X.-L.; Sun, M.; Tang, Z.; Jiang, S.; Cao, Z.; He, W.-M. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 10293.
- [38] Dutta, U.; Lupton, D. W.; Maiti, D. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 860.

(Fan, Y.)