

酸性沸石 HBeta 催化的傅克烯基化反应

刘会丽^a 朱超杰^{*,b} 唐天地^{*,a}^(a) 常州大学石油化工学院 江苏常州 213164)^(b) 东南大学化学化工学院 南京 211189)

摘要 用酸性沸石 HBeta 在温和条件下实现了多种炔烃和富电子芳烃的傅克烯基化反应. HBeta 具有的路易斯酸性位点(LAS)和布朗斯特酸性位点(BAS)分别是炔烃吸附活化位点和质子化位点. 初步研究证明该反应通过一个 BAS 促进的烯基阳离子过程进行. 烯基阳离子和 BAS 之间的相互作用较强, 使得高活性的烯基阳离子不能发生聚合反应, 避免了低聚副产物的生成. HBeta 作为一种非均相催化剂, 在炔烃烯基化反应中表现出了优异的重复性, 可至少循环使用 5 次而没有明显的活性损失. 最后, 根据实验结果提出了 HBeta 催化炔烃烯基化的反应机理.

关键词 HBeta 沸石; 炔烃; 傅克烯基化反应; 烯基阳离子

Acidic Zeolite HBeta Catalyzed Friedel-Crafts Alkenylation Reaction

Liu, Huili^a Zhu, Chaojie^{*,b} Tang, Tiandi^{*,a}^(a) School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou, Jiangsu 213164)^(b) School of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 211189)

Abstract The Friedel-Crafts alkenylation of various alkynes and electron-rich arenes was achieved under mild conditions by using acidic zeolite Hbeta as catalyst. Hbeta possesses Lewis acid sites (LAS) and Bronsted acid sites (BAS), which are adsorption activation sites and protonation sites for alkynes, respectively. Preliminary studies have shown that the reaction proceeds through a BAS-promoted alkenyl cation process. The strong interaction between the alkenyl cation and BAS prevents the highly reactive alkenyl cation from polymerizing, avoiding the formation of oligomerized by-products. Hbeta, as a heterogeneous catalyst, showed excellent reproducibility in the alkyne alkenylation reaction and could be recycled at least 5 times without significant loss of activity. Finally, according to the experimental results, the reaction mechanism of HBeta-catalyzed alkyne alkenylation was proposed.

Keywords HBeta zeolite; alkyne; Friedel-Crafts alkenylation reaction; alkenyl cation

烯基化合物是一类重要的功能性有机分子, 广泛应用于有机化学和材料科学等领域^[1]. 因此, 多种有效的方法已经被开发出来构建烯基化合物, 研究最为广泛的有 Heck 反应^[2]、交叉偶联(cross-coupling)反应^[3]以及烯炔交叉复分解(olefin cross-metathesis)反应^[4]. 和上述方法相比, 对炔基直接烯基化是一个有吸引力的策略, 不需要对底物进行预处理, 同时避免了由于离去基团导致的副产物生成^[5]. 经过数十年的深入研究, 炔烃的直接烯基化反应已经取得了显著的成效.

早在 1989 年, Tokunaga 等^[6]使用 RhCl(CO)[P-(CH₃)₃]₂ 作为催化剂, 在光照的条件下成功实现了炔烃的烯基化反应(Scheme 1a). 作者认为催化剂在光照的条

件下可以产生具有 14 个电子的配位不饱和 RhCl-[P(CH₃)₃]₂ 物种, 随后该物种通过和芳烃的亲电加成反应生成 aryl-[Rh]-H 中间产物^[7]. 炔烃通过攻击 C—[Rh] 键或 [Rh]—H 键生成烯基产物. 值得注意的是, 在该反应过程中炔烃和 [Rh]—H 键的多次反应, 不可避免地生成了炔烃聚合物, 从而降低了烯基产物的选择性. 随后, 在 21 世纪初期, Tsuchimoto^[8]和 Fujiwara 等^[9]先后报道了三氟甲磺酸盐[M(OTf)_n; M=Sc, Zr, In]和 Pt(II)、Pt(II) 金属盐在三氟乙酸的存在下, 成功实现了多种炔烃的烯基化. 在路易斯酸金属催化的烯基化反应中, 路易斯酸金属首先活化炔烃形成烯基阳离子中间产物, 随后经过亲电加成反应插入到芳环的 C—H 键中, 生成烯基产物

* Corresponding authors. E-mail: tangtiandi@cczu.edu.cn; 230198259@qq.com

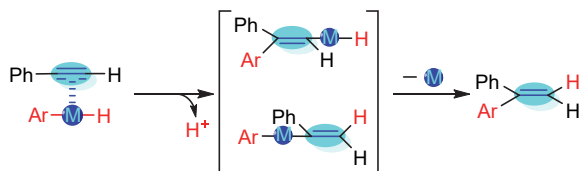
Received December 6, 2021; revised January 12, 2022; published online February 25, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21776022, 22178029).

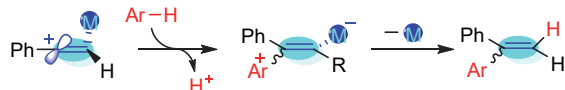
国家自然科学基金(Nos. 21776022, 22178029)资助项目.

(Scheme 1b). 相似的是, 由于烯基阳离子的不稳定性, 也会导致聚合产物的生成. 此外, 由于路易斯酸催化剂的活性较低, 往往需要大量的催化剂或长的反应时间. 在 2004 年, Lee 等^[10]研究发现路易斯酸活化炔烃生成烯基阳离子的过程可以通过添加离子液体来促进. 直到 2007 年, Song 等^[11]解释了离子液体中促进路易斯酸金属催化炔烃产生烯基阳离子的原因: 离子液体中弱配位的阴离子(PF_6^- 和 SbF_6^-)可以原位产生更多的路易斯酸来加速烯基阳离子的生成. 值得注意的是: 烯基阳离子易聚合这一难题仍未解决. 在 Pt(II) 和 Pd(II) 催化的反应中, 在三氟乙酸的存在下, 通过和芳烃的亲电取代反应生成 aryl-[Pt]/[Pd] 中间产物, 随后和炔烃通过选择性地反式加氢生成烯基化产物(Scheme 1c)^[9,12]. 但是大量贵金属催化剂的使用, 很大程度上限制了该方法的广泛应用.

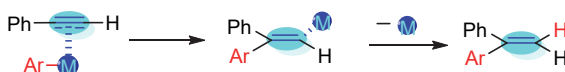
(a) [Rh]-catalyzed oxidative addition



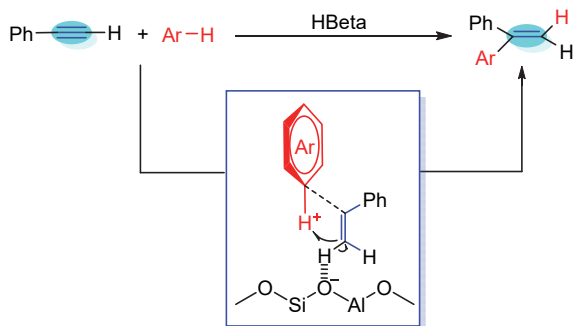
(b) Lewis acid metal-catalyzed electrophilic substitution reaction



(c) $\text{Pd}^{2+}/\text{Pt}^{2+}$ -catalyzed electrophilic substitution reaction



(d) This work: HBeta-catalyzed bimolecular-adsorbed reaction



图式 1 炔烃加氢芳基化反应机理

Scheme 1 Reaction mechanism of alkynes hydroarylation

近年来, 多种负载型的金属氧化物被用作非均相催化剂, 广泛地应用到炔烃的烯基化反应中来^[13], 但是, 催化剂易失活, 聚合副产物的生成依然是亟待解决的关

键问题^[13]. 因此, 开发一种高效绿色的非均相催化体系, 在不使用贵金属催化剂同时避免生成聚合副产物的前提下, 实现炔烃的直接烯基化仍是一个挑战性的课题.

众所周知, 沸石是一种具有高热稳定性和化学稳定性的多孔晶体材料^[14], 作为一类性能良好多相催化剂, 被广泛地应用于众多的催化反应中^[15]. HBeta 酸性沸石具有大量的布朗斯特酸中心(BAS)和路易斯酸中心(LAS), 以及高的比表面积^[16], 为客体分子的吸附活化提供了必要的活性位点. 因此, 本部分工作使用 HBeta 作为催化剂研究炔烃和芳烃的烯基化反应, 构建 1,1-双取代烯烃(Scheme 1d).

1 结果与讨论

按照我们之前发表的文章合成了 Beta 沸石^[17]. 采用铵交换的方式对合成的 Beta 沸石进行阳离子交换制备 HBeta. 铵交换的一般流程如下: 配置 0.8 mol/L 的硝酸铵水溶液, 将合成的沸石和硝酸铵水溶液按照 1 : 10 的质量比在 80 °C 进行 4 h 的水浴处理. 冷却至室温, 随后抽滤, 干燥后在 550 °C 煅烧 4 h. 重复上述交换过程两次, 获得的样品即为 HBeta.

对两种样品进行了粉末 X 射线衍射(XRD)、 N_2 吸附以及氨气程序升温脱附(NH_3 -TPD)表征, 详细表征了两种样品的晶体状态、织构参数和酸碱性质(图 1). 合成的 Beta 沸石结晶较高, 在经过两次铵交换后, 结构保持完好(图 1a). 两种沸石的吸脱附曲线在相对压力(p/p_0)为 0.43~1.0 的范围内, 出现了明显的回滞环, 说明晶体内存在介孔结构(图 1b), 且两种沸石的介孔孔径集中在 9.35 nm(图 1c). 此外, 经过铵交换处理得到的 HBeta 样品比直接合成的 Beta 样品有更多的酸量(图 1d).

两种 Beta 沸石用来催化芳基炔烃和芳烃制备 1,1-双取代芳基烯烃. 首先以苯乙炔(**1a**, 0.5 mmol)和苯(**2a**, 1 mL)作为模型底物研究两种 Beta 沸石对芳基炔烃加氢芳基化催化性能, 结果见表 1. 在室温下, 两种催化剂上都未能检测到 **3a**(表 1, Entries 1~2). 当反应在 60 °C 进行 3 h 后, HBeta 催化剂(31%)比 Beta 催化剂(4%)给出了更高的 **3a** 收率(Entries 3~4), 可能是 HBeta 催化剂上具有更多的 BAS 导致的. 在 100 °C 反应 3 h 后, HBeta 上得到了更高的产物 **3a** 收率(81%, Entry 6). 保持反应温度为 100 °C, 延长反应时间到 4 h, 在 HBeta 催化剂上 **1a** 全部转化, 同时 **3a** 的收率达到了 >99% (Entry 8); 在相同条件下, Beta 催化剂表现出了较低的反应活性(57%, Entry 7). 从以上结果可以看出, 催化剂的酸性质、反应温度和时长共同影响芳基炔烃加氢芳基化反应.

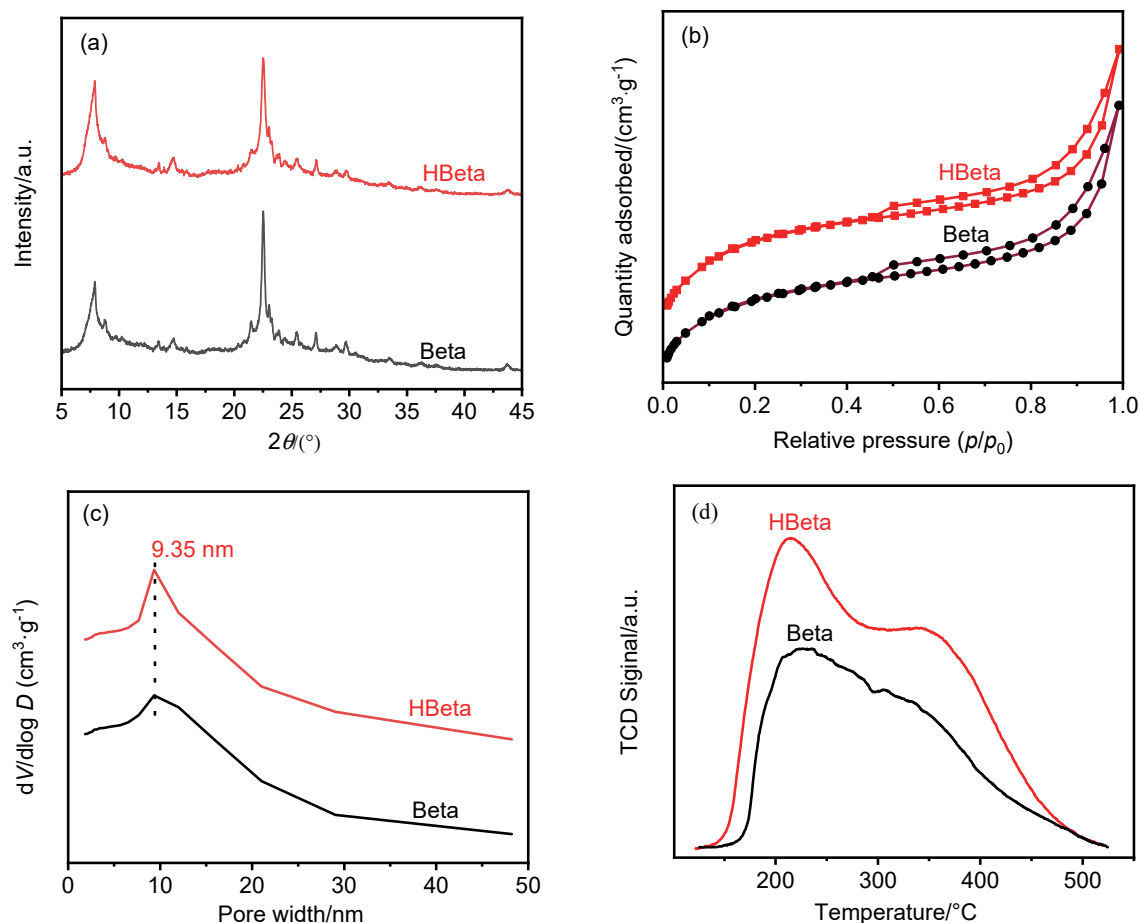


图1 Beta 和 HBeta 样品的(a)XRD 谱图、(b) N_2 吸-脱附曲线、(c)孔径分布图和(d) NH_3 -TPD 曲线

Figure 1 XRD spectra (a), N_2 adsorption-desorption curves (b), pore size distribution (c) and NH_3 -TPD curves (d) of Beta and HBeta samples

表1 反应条件优化^a

Table 1 Reaction condition optimization

Entry	Catalyst	Temp./°C	Time/h	GC yield/%
1	Beta	r.t. ^b	3	n.d. ^c
2	HBeta	r.t.	3	n.d.
3	Beta	60	3	4
4	HBeta	60	3	31
5	Beta	100	3	35
6	HBeta	100	3	81
7	Beta	100	4	57
8	HBeta	100	4	>99

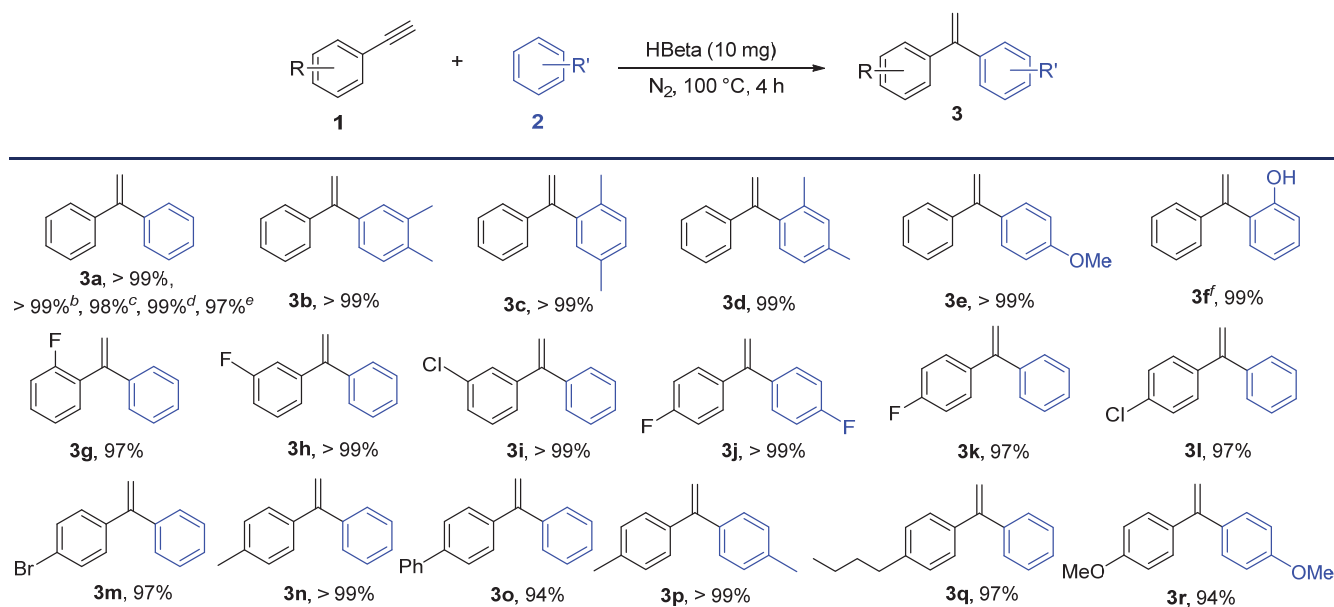
^a Reaction conditions: **1a** (0.5 mmol), **2a** (1 mL, as solvent), N_2 atmosphere.

^b r.t. = room temperature. ^c n.d. = no detected.

在获得上述理想的反应条件后,对 HBeta 催化的炔烃加氢芳基化的底物普适性进行了研究(表 2)。结果表明该催化体系对炔烃的电子效应不敏感。无论是带有中性取代基(**3a**~**3f**)、吸电子取代基(**3g**~**3m**)或是给电子

取代基(**3n**~**3r**),都给出了较高的对应 1,1-双取代烯的收率(>94%)。在反应过程中,炔烃带有氟(**3g**, **3h**, **3j**~**3k**)、氯(**3i**, **3l**)、溴(**3m**)、烷基(**3n**, **3p**~**3q**)、芳基(**3o**)和甲氧基(**3r**),都被很好地兼容了。遗憾的是,当芳烃被吸电子基取代时,不能和 **1a** 反应生成对应的烯基化产物,这有可能由于吸电子基和芳环之间的相互作用降低了芳环自身的电子密度,阻断了其和烯基阳离子的配位。但是,当炔烃和芳烃同时带有相同吸电子基时,烯基化过程可以顺利地进行,并得到理想的烯基化产物收率(**3j**, >99%),这可能是由于芳烃和炔烃带有的吸电子基共同作用降低了吸电子基对芳烃和炔烃过渡态之间的配位阻碍。此外,利用 **1a** 的烯基化反应对 HBeta 催化剂的重复性进行了探索(表 2, **3a**)。根据实验结果可知:HBeta 沸石作为一种非均相催化剂,在催化炔烃烯基化的反应中展示出了优异的可重复性。在循环使用 5 次后仍然没有明显的活性损失。同时,对回收的循环实验催化剂进行了 XRD 表征。通过对比未使用的 HBeta 样品和第 5 次回收的循环实验催化剂的 XRD 衍射特征峰可知:回收的催化剂保持了 BEA 拓扑结构的典型

表 2 炔烃烯基化反应的底物拓展^a
Table 2 Substrate scope of alkenylation of alkynes



^a Reaction conditions: **1** (0.5 mmol), **2** (1 mL), HBeta (10 mg) at 100 °C for 4 h. The yield of **3** was detected by GC-MS. ^b The yield of two cycles of HBeta catalyst. ^c The yield of three cycles of the catalyst. ^d The yield of four cycles of the catalyst. ^e The yield of five cycles of the catalyst. ^f **2f** (1 g, as solvent).

衍射峰, 说明 HBeta 催化剂在芳基炔烃的烯基化反应中具有较高的稳定性。

值得注意的是, 在不同电子性质的炔烃加氢芳基化产物中, 并未检测到炔烃聚合产生的副产物。这一反应特点促使我们设计了如下对照实验(Scheme 2)。首先只加入 **1a** (0.5 mmol)到催化剂上, 在标准条件下反应 4 h, 然后加入 **2a** (1 mL)继续反应 4 h, 意外的是没有检测到产物 **3a** (Scheme 2a)。接着调换 **1a** 和 **2a** 的加入顺序后, 成功检测到了 **3a** (>99% 色谱收率, Scheme 2b)。根据以上实验结果和文献报道^[18], 造成这一结果的原因可能是: 大量的 **1a** 由 LAS 活化后, 在 BAS 位点上生成烯基阳离子, 并强吸附在 BAS 上, 从而阻碍了芳烃和烯基阳离子的配位, 导致不能生成烯基化产物 **3a** (Scheme 2a)。后加入的 **1a** 可以通过 **2a** 分子间隙扩散到催化剂外表面, 从而吸附到 LAS 上被活化。活化后的 **1a** 和 BAS 发生亲电加成反应生成烯基阳离子化合物。随后, 该烯基阳离子和周围大量的 **2a** 分子发生亲电取代反应, 最后通过去质子化过程生成烯基化产物 **3a** (Scheme 2b)。为了验证以上猜测, 将 **1a** 的加入量降低到 0.01 mmol, 同时增加催化剂的量到 20 mg, 确保 HBeta 表面在烯基阳离子占据 BAS 后仍然有足够的空间确保 **2a** 和烯基阳离子配位。反应结束后, 成功检测到了烯基化产物 **3a** (>99% 色谱收率, Scheme 2c)。最后, 利用同位素标记实验进一步研究了烯基化反应机理(Scheme 2d)。4-氯苯乙炔-D 和氘代苯-D₆ 在标准条件下反应 4 h, 成功检测到了对应的烯基化产物(>99% 核磁收率), 且烯基 α 位是

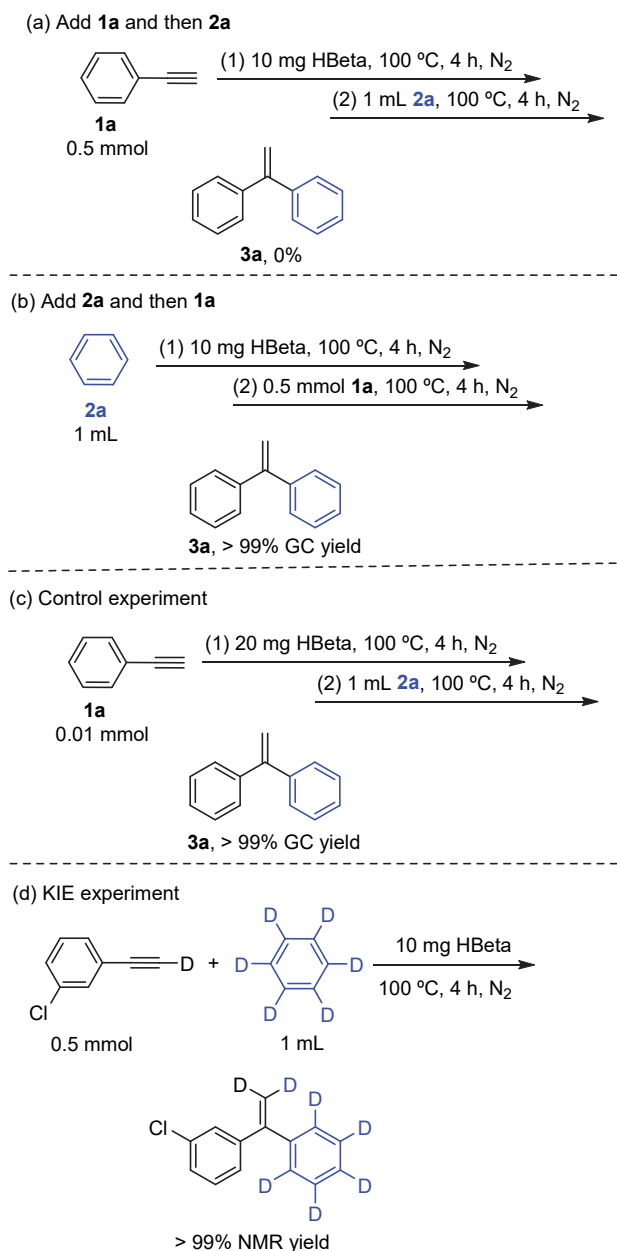
两个 D 原子。由此可知: (1) 苯环和烯基阳离子发生 β 位亲电取代后, 消除的氢转移到了烯基 α 位; (2) 具有酸性的炔烃 α -D 在反应过程中未被溶剂中残留的痕量 H₂O 质子化。

根据以上结果可以得出结论, HBeta 催化的炔烃和芳烃的加氢芳基化反应经历一个烯基阳离子过程。同时, 从机理上解释了反应过程中没有炔烃聚合产物生成的原因: 炔烃被强吸附到催化剂的 BAS 上, 经活化后生成不能互相接触的高活性烯基阳离子物种, 避免了烯基阳离子通过聚合反应生成低聚副产物。

根据以上实验结果和文献报道^[18], 初步提出了 HBeta 催化的炔烃烯基化机理, 如 Scheme 3 所示。**1a** 首先通过炔基和 LAS 之间的相互作用吸附到催化剂的 LAS 上^[19], 形成 LAS-**1a** 加合物。经 LAS 活化后的 **1a** 和 BAS 发生亲电加成反应, 在 BAS 上原位生成烯基阳离子化合物。随后, 该烯基阳离子化合物和 **2a** 发生亲电取代反应, 经过去质子化过程生成目标产物 **3a**, 同时催化剂得到循环。

2 结论

以 HBeta 为催化剂, 通过炔烃和芳烃的加氢烯基化反应, 在温和的条件下实现了 1,1-双取代烯烃的制备。初步的机理研究表明, 在 HBeta 催化剂上, 炔烃的烯基化经历了一个烯基阳离子过程。最后, 从机理上解释了避免生成炔烃聚合副产物的原因。



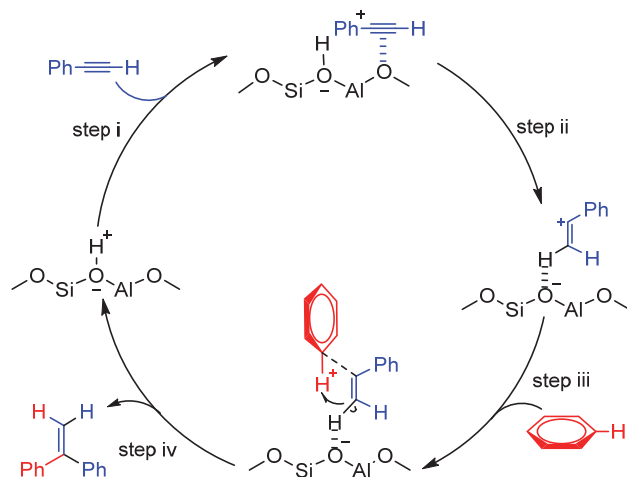
图式 2 烯基化反应的对照实验和同位素标记实验

Scheme 2 Control experiments and KIE experiment of alkenylation reaction

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

X 射线粉末衍射是在日本 Rigaku 公司生产的 D'max 2500 PC 型衍射仪上获得, Cu K α 射线, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 2θ 扫描范围 $5^\circ \sim 50^\circ$, 步进 0.02° . N₂ 吸附-脱附实验在美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP 2020M 型自动吸附仪上进行, 测试前样品经 200 °C 脱气处理. 用 BJH 模型获得了样品的结构性质. ¹H NMR, ¹³C NMR 都是在 Bruker AVANCE III 500 MHz 型核磁共振仪



图式 3 HBeta 沸石催化的炔烃加氢芳基化反应机理

Scheme 3 Reaction mechanism of alkynes hydroarylation catalyzed by HBeta zeolite

上获得, 所用溶剂是 CDCl₃, 内标物质是 TMS; 所用熔点测试仪型号为 BüchiMelting Point B-545; 气质联用 (GC-MS) 型号为 Agilent 5977B; 所用高分辨质谱仪 (HRMS) 型号是 Micromass GCT CA055. 柱层析使用 200~300 目硅胶, 展开剂为石油醚 (90~120 °C) 和乙酸乙酯. 所有实验药品均为市售分析纯试剂. 对用作溶剂的芳烃, 利用热回流方法进行了预除水: 在 25 mL 圆底烧瓶中加入 15 mL 芳烃, 加入钠丝, 用二苯基酮作为指示剂, 在 100~150 °C 热回流 4~7 h, 待溶液颜色变成深蓝后, 收集无水芳烃, 密封保存.

3.2 实验方法

在反应之前, 使用 3020 脱气站对催化剂进行脱水处理: 在 150 °C 抽真空 5 h, 结束后用氮气填充. 获得的催化剂密封保存.

一般的实验流程: 往放有磁子的 Schlenk 管 (10 mL) 中加入 10 mg 脱水处理的催化剂, 在氮气氛围中加入 **1** (0.5 mmol)、**2** (1 mL), 在 100 °C 反应 4 h. 反应结束后冷却至室温, 通过离心过滤将催化剂和有机相分离. 收集的有机相在旋转蒸发仪上除去溶剂, 痕量的炔烃和产物通过柱层析方法分离得到产物, 所用的淋洗液为 *V*(石油醚): *V*(乙酸乙酯) = 50 : 1.

产物 **3f** 的纯化: 反应后用乙酸乙酯 (5 mL) 溶解, 离心分离得到有机相混合物. 收集的有机相在旋转蒸发仪上除去乙酸乙酯, 得到苯酚和产物的混合物. 接着石油醚萃取得到的混合物用旋蒸除去石油醚得到产物.

1,1-二苯乙烯 (**3a**)^[14a]: 黄色油状物, 产率 > 99%. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.33~7.20 (m, 10H), 5.39 (s, 1H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 149.0, 140.5, 127.2, 127.1, 126.7, 113.3.

1,2-二甲基-4-(1-苯基乙烯基)苯(**3b**)^[14a]: 无色油状物, 产率>99%. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.33~7.18 (m, 5H), 7.09~6.91 (m, 3H), 5.34 (s, 1H), 5.32 (s, 1H), 2.20 (s, 3H), 2.17 (s, 3H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 149.0, 140.7, 138.1, 135.2, 135.2, 128.4, 127.3, 127.1, 126.6, 125.4, 124.7, 112.5, 18.8, 18.5.

1,4-二甲基-2-(1-苯基乙烯基)苯(**3c**)^[14a]: 无色油状物, 产率>99%. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.24~7.15 (m, 5H), 7.03~6.94 (m, 3H), 5.68 (d, $J=1.1$ Hz, 1H), 5.11 (d, $J=1.0$ Hz, 1H), 2.26 (s, 3H), 1.93 (s, 3H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 148.5, 140.4, 139.6, 134.0, 131.9, 129.6, 128.9, 127.3, 127.2, 126.5, 125.5, 113.6, 19.9, 18.6.

2,4-二甲基-1-(1-苯基乙烯基)苯(**3d**)^[14a]: 黄色油状物, 产率 99%. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.23~7.18 (m, 5H), 7.06~7.03 (m, 1H), 6.98~6.91 (m, 2H), 5.67 (s, 1H), 5.12 (s, 1H), 2.28 (s, 3H), 1.94 (s, 3H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 148.4, 139.8, 136.1, 134.9, 129.9, 129.0, 127.3, 126.5, 125.5, 125.3, 113.8, 20.1, 19.0.

1-甲氧基-4-(1-苯基乙烯基)苯(**3e**)^[14b]: 白色固体, 产率>99%. m.p. 144.2~145.5 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.30~7.23 (m, 5H), 7.21 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 6.80 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 5.33 (s, 1H), 5.28 (s, 1H), 3.76 (s, 3H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 158.2, 148.4, 140.7, 132.9, 128.3, 127.2, 127.0, 126.6, 112.4, 111.9, 54.2.

2-(1-苯基乙烯基)苯酚(**3f**)^[14b]: 淡黄色油状物, 产率 99%. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.35~7.21 (m, 5H), 7.18 (ddd, $J=7.9, 6.4, 1.7$ Hz, 1H), 7.06 (dd, $J=7.6, 1.6$ Hz, 1H), 6.86 (td, $J=8.2, 4.1$ Hz, 2H), 5.80 (d, $J=0.9$ Hz, 1H), 5.35 (d, $J=0.8$ Hz, 1H), 5.10 (s, 1H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 152.1, 144.2, 138.4, 129.4, 128.5, 127.7, 127.6, 126.5, 126.0, 119.4, 115.7, 114.8.

1-氟-2-(1-苯基乙烯基)苯(**3g**): 无色油状物, 产率 97%. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.35~7.08 (m, 7H), 7.04 (td, $J=7.5, 0.5$ Hz, 1H), 7.00~6.92 (m, 1H), 5.65 (s, 1H), 5.33 (s, 1H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 159.1 (d, $J=246.3$ Hz), 143.2, 139.5, 130.5 (d, $J=3.8$ Hz), 128.4, 128.3, 127.2, 126.8, 125.8, 122.9 (d, $J=3.8$ Hz), 116.0 (d, $J=1.3$ Hz), 114.7 (d, $J=21.3$ Hz); MS (70 eV) m/z (%): 198 (M⁺, 100), 197 (66), 196 (45); HRMS calcd for C₁₄H₁₁F 198.1875, found 198.1900.

1-氟-3-(1-苯基乙烯基)苯(**3h**): 无色油状物, 产率>99%. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.25~7.12 (m, 6H), 7.00 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 6.97~6.85 (m, 2H), 5.37 (s, 1H), 5.36 (s, 1H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 161.7

(d, $J=245.0$ Hz), 147.9 (d, $J=1.3$ Hz), 142.7 (d, $J=7.5$ Hz), 139.8, 128.5(d, $J=7.5$ Hz), 127.2 (d, $J=7.5$ Hz), 126.9, 122.9 (d, $J=2.5$ Hz), 114.1, 113.8 (d, $J=52.5$ Hz), 113.8 (d, $J=96.3$ Hz); MS (70 eV) m/z (%): 198 (M⁺, 100), 197 (66), 196 (45); HRMS calcd for C₁₄H₁₁F 198.1875, found 198.1900.

1-氯-3-(1-苯基乙烯基)苯(**3i**): 无色油状物, 产率>99%. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.34~7.03 (m, 9H), 5.39 (s, 1H), 5.37 (s, 1H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 147.6, 142.1, 139.5, 132.9, 128.1, 127.0, 126.9, 126.7, 126.5, 125.2, 114.0; MS (70 eV) m/z (%): 214 (M⁺, 76), 197 (66), 179 (100); HRMS calcd for C₁₄H₁₁Cl 214.1509, found 214.1514.

4,4'-(乙烯基-1,1-二酰基)双(氟苯)(**3j**): 白色固体, 产率>99%. m.p. 46.2~46.5 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.25~7.19 (m, 4H), 6.95 (t, $J=8.7$ Hz, 4H), 5.32 (s, 2H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 161.5 (d, $J=246.5$ Hz), 147.0, 136.4, 128.8 (d, $J=8.8$ Hz), 114.1 (d, $J=21.3$ Hz), 113.1; MS (70 eV) m/z (%): 216 (M⁺, 93), 201 (100), 195 (21); HRMS calcd for C₁₄H₁₀F₂ 216.0501, found 216.0502.

1-氟-4-(1-苯基乙烯基)苯(**3k**): 无色油状物, 产率 97%. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.30~7.18 (m, 7H), 7.00~6.82 (m, 2H), 5.35 (s, 1H), 5.33 (s, 1H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 162.5 (d, $J=245.3$ Hz), 148.0, 140.3, 136.5 (d, $J=3.3$ Hz), 128.8 (d, $J=7.9$ Hz), 127.2, 127.1, 126.8, 114.0 (d, $J=21.3$ Hz), 113.2; MS (70 eV) m/z (%): 198 (M⁺, 99), 183 (100), 197 (57); HRMS calcd for C₁₄H₁₁F 198.1994, found 198.2012.

1-氯-4-(1-苯基乙烯基)苯(**3l**): 无色油状物, 产率 97%. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.43~7.01 (m, 9H), 5.37 (s, 1H), 5.35 (s, 1H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 147.7, 139.7, 138.7, 132.3, 128.3, 127.1, 127.0, 126.9, 126.7, 113.4; MS (70 eV) m/z (%): 214 (M⁺, 83), 179 (100), 176 (25); HRMS calcd for C₁₄H₁₁Cl 214.1488, found 214.1502.

1-溴-4-(1-苯基乙烯基)苯(**3m**): 无色油状物, 产率 97%. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.44~7.32 (m, 2H), 7.30~7.17 (m, 5H), 7.17~7.06 (m, 2H), 5.38 (s, 1H), 5.36 (s, 1H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 148.0, 139.9, 139.4, 130.3, 128.9, 127.2, 127.1, 126.9, 120.7, 113.7; MS (70 eV) m/z (%): 258 (M⁺, 60), 178 (100), 260 (60); HRMS calcd for C₁₄H₁₁Br 258.0904, found 258.0911.

1-甲基-4-(1-苯基乙烯基)苯(**3n**): 无色油状物, 产率>99%. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.27~7.23 (m,

5H), 7.16 (dd, $J=7.0, 3.6$ Hz, 2H), 7.06 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 5.36 (d, $J=3.6$ Hz, 1H), 5.33 (s, 1H), 2.29 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 148.9, 140.7, 137.6, 136.5, 127.8, 127.3, 127.1, 127.0, 126.6, 112.6, 20.1; MS (70 eV) m/z (%): 194 (M^+ , 88), 179 (100), 178 (79); HRMS calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{14}$ 194.2112, found 194.2113.

4-(1-苯基乙烯基)-1,1'-联苯(**3o**): 白色固体, 产率 94%. m.p. 94 °C ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.53 (d, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.48 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.38~7.24 (m, 10H), 5.44 (s, 1H), 5.39 (s, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 148.8, 140.6, 139.9, 139.7, 139.6, 128.0, 127.8, 127.5, 127.4, 127.0, 126.5, 126.2, 113.5; MS (70 eV) m/z (%): 256 (M^+ , 100), 255 (17), 253 (11); HRMS calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{16}$ 256.1306, found 256.1311.

4,4'-(乙烯-1,1-二酰基)双(甲苯)(**3p**): 无色油状物, 产率 >99%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.26 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.17 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 5.42 (s, 2H), 2.40 (s, 6H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 158.2, 148.7, 137.8, 136.4, 127.8, 127.1, 112.0, 20.1; MS (70 eV) m/z (%): 208 (M^+ , 16), 207 (100), 192 (62); HRMS calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{16}$ 208.1346, found 208.1351.

1-正丁基-4-(1-苯基乙烯基)苯(**3q**): 无色油状物, 产率 97%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.32~7.21 (m, 5H), 7.20~7.15 (m, 2H), 7.07 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 5.37 (d, $J=1.0$ Hz, 1H), 5.33 (d, $J=1.0$ Hz, 1H), 2.60~2.48 (m, 2H), 1.58~1.50 (m, 2H), 1.35~1.25 (m, 2H), 0.92~0.81 (m, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 148.9, 141.5, 140.7, 137.7, 127.3, 127.2, 127.1, 126.6, 112.6, 34.3, 32.6, 21.4, 13.0; MS (70 eV) m/z (%): 236 (M^+ , 64), 194 (22), 192 (62); HRMS calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{20}$ 236.1912, found 236.1915.

4,4'-(乙烯-1,1-二酰基)双(甲氧基苯)(**3r**): 白色固体, 产率 94%. m.p. 142~143 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.22~7.18 (m, 4H), 6.81~6.76 (m, 4H), 5.22 (s, 2H), 3.74 (s, 6H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 158.2, 147.9, 133.3, 128.4, 112.4, 110.7, 54.3; MS (70 eV) m/z (%): 240 (M^+ , 100), 225 (68), 241 (18); HRMS calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2$ 240.08992, found 240.0942.

辅助材料(Supporting Information) 补充实验和表征结果以及化合物 **3a**~**3r** 的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 原始谱图. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>).

cn/)上下载.

References

- [1] (a) Chinchilla, R.; Nájera, C. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1783.
(b) Lee, M. T.; Lalic, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 16663.
- [2] (a) Meijere, A. D.; Meyer, F. E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, *33*, 2379.
(b) Belteskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009.
- [3] Espinet, P.; Echavarren, A. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 4704.
- [4] (a) Connon, S. J.; Blechert, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1900.
(b) Edwards, J. T.; Merchant, R. R.; McClymont, K. S.; Knouse, K. W.; Qin, T.; Malins, L. R.; Vokits, B.; Shaw, S. A.; Bao, D.-H.; Wei, F.-L.; Zhou, T.; Eastgate, M. D.; Baran, P. S. *Nature* **2017**, *545*, 213.
(c) Gunnoe, T. B.; Schinski, W. L.; Jia, X.; Zhu, W. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 14080.
(d) Zhou, F.; Li, M.; Jiang, H.; Wu, W. *Adv. Synth. Catal.* **2021**, *363*, 4841.
- [5] Reetz, M. T.; Sommer, K. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3485, 3485.
- [6] Tokunaga, Y.; Sakakura, T.; Tanaka, M. *Mol. Catal.* **1989**, *56*, 305.
- [7] Werner, H.; Hohn, A.; Dziallas, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1090.
- [8] Tsuchimoto, T.; Maeda, T.; Shirakara, E.; Karakami, Y. *Chem. Commun.* **2000**, 1573.
- [9] (a) Jia, C.-G.; Piao, D.-G.; Oyamada, J.; Lu, W.-J.; Kitamura, T.; Fujiwara, Y. *Science* **2000**, 287, 1992.
(b) Jia, C.-G.; Piao, D.-G.; Oyamada, J.; Kitamura, T.; Matsuda, K.; Irie, M.; Fujiwara, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7252.
- [10] Song, C. E.; Jung, D. U.; Choung, S. Y.; Roh, E. J.; Lee, S. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 6183.
- [11] Yoon, M. Y.; Kim, J. H.; Choi, D. S.; Shin, U. S.; Lee, J. Y.; Song, C. E. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1725.
- [12] Jia, C.-G.; Kitamura, T.; Fujiwara, Y. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 63.
- [13] (a) Haldar, S.; Koner, S. *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 49.
(b) Zhao, Z.-K.; Wang, X.-H. *Appl. Catal., A* **2015**, *503*, 103.
(c) Zhao, Z.-K.; Wang, X.-H. *Appl. Catal., A* **2016**, *526*, 139.
(d) Zhao, Z.-K.; Ran, J.-F.; Jiao, Y.-H.; Li, W.-Z.; Miao, B.-Y. *Appl. Catal., A* **2016**, *513*, 1.
- [14] (a) Liu, L.-C.; Corma, A. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4981.
(b) Dusselier, M.; Davis, M. E. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 5265.
(c) Chen, L.-H.; Sun, M.-H.; Wang, Z.; Yang, W.-M.; Xie, Z.-K.; Su, B.-L. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 11194.
- [15] (a) Zhang, Q.; Yu, J.-H.; Corma, A. *Adv. Matter.* **2020**, *32*, 2002927.
(b) Gordon, C. P.; Engler, H.; Tragl, A. S.; Plodinec, M.; Lunkenbein, T.; Berkessel, A.; Teles, J. H.; Parvulescu, A. N.; Copéret, C. *Nature* **2020**, *586*, 708.
(c) Jin, Z.; Wang, L.; Zuidema, E.; Mondal, K.; Zhang, M.; Zhang, J.; Xiao, F.-S. *Science* **2020**, *367*, 193.
- [16] (a) Xie, B.; Song, J.; Ren, L.; Ji, Y.; Li, J.; Xiao, F.-S. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4533.
(b) Escola, J. M.; Serrano, D. P.; Sanz, R.; Garcia, R. A.; Peral, A.; Moreno, I.; Linares, M. *Catal. Today* **2018**, *304*, 89.
- [17] Fu, W.-Q.; Shen, R.-S.; Bai, E.-H.; Zhang, L.; Chen, Q.; Fang, Z.-X.; Li, G.-C.; Yi, X.-F.; Zheng, A.-M.; Tang, T.-T. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 9043.
- [18] Zhao, Z.-K.; Dai, Y.-T.; Bao, T.; Li, R.-Z.; Wang, G.-R. *J. Catal.* **2012**, *288*, 44.
- [19] Rhodes, C. J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1991**, *87*, 3179.

(Cheng, F.)