

磁性 Se/Fe/PCN 催化烯烃在氧气中的氧化裂解反应

周文见^a 肖欣蕊^b 刘永红^{*,a} 张旭^{*,a}^(a) 扬州大学化学化工学院 江苏扬州 225002)^(b) 扬州大学广陵学院 江苏扬州 225000)

摘要 烯烃的氧化裂解反应不仅用于羰基化合物的合成,也可用于生物质转化和有机污染物降解中,是一个有潜在工业应用价值的有机化学反应。开发适合的催化剂,从而能够促进该反应使用分子氧为廉价、安全的氧化剂,并在温和条件下发生,是有机化学与材料化学交叉学科的一个有意义的研究课题。在本工作中设计制备了 Se/Fe/PCN 催化剂。研究表明,该材料有着优异的催化活性,可以催化苯乙烯衍生物的氧化裂解反应。值得一提的是,该反应选择性较佳,在产物中醛类的选择性可以达到 70%~90%。该催化剂可以被方便地磁力分离,并投入到下一轮反应重复利用。

关键词 硒;铁;氧化裂解;烯烃;羰基

Magnetic Se/Fe/PCN-Catalyzed Oxidative Cracking Alkenes in O₂Zhou, Wenjian^a Xiao, Xinrui^b Liu, Yonghong^{*,a} Zhang, Xu^{*,a}^(a) School of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou, Jiangsu 225002)^(b) Guangling College, Yangzhou University, Yangzhou, Jiangsu 225000)

Abstract Oxidative cracking reaction of alkenes is applied not only in the synthesis of carbonyl compounds, but also in biomass conversion and degradation of organic pollutants. It is an organic chemical reaction with potential industrial application value. Developing a suitable catalyst to promote the reaction using molecular oxygen as a cheap and safe oxidant under mild conditions is a meaningful research topic in the interdisciplinary field of organic chemistry and material chemistry. In this work, Se/Fe/PCN catalyst was designed and prepared. The experimental results showed that the material was of excellent catalytic activity for the oxidative cracking of styrene derivatives. Notably, the selectivity of the reaction is good, and the selectivity of aldehydes in the product could reach 70%~90%. The catalyst was magnetically separable, and could be reused for the next turn of reaction.

Keywords selenium; iron; oxidative cracking; alkene; carbonyl

烯烃是廉价易得的工业原料,也是工业中利用烯烃生产高附加值的有机化合物。烯烃中的 C=C 键催化氧化裂解反应不仅是产生羰基的重要反应,而且在生物转化和有机污染物降解上也有着潜在的应用^[1]。目前烯烃的催化氧化裂解反应存在一些问题,例如使用贵金属催化剂^[2]、催化剂制备过程繁琐^[3]、催化剂高毒^[4]、会产生对环境有害的固体污染物^[5]、对设备要求高、能耗高以及催化效率低等^[6]。因此设计制备一种可回收的催化剂,开发利用分子氧作氧化剂的环保、高效的催化氧化反应,能够满足应用需求,是十分有必要的。

硒元素因其独特的化学和生物方面的性能受到了

广泛的关注。含硒化合物与材料已经被广泛应用于有机合成^[7]、药物化学^[8]、农业化学^[9]、环境治理^[10]和催化化学等多学科中^[11]。其中,利用硒独特的载氧功能^[12],开发能够催化绿色氧化反应的新型含硒催化剂材料,具有潜在的工业应用价值。另一方面,铁是地壳中储量最丰富的金属元素之一,廉价易得。铁有着多变的化合价,也能够催化氧化反应^[13]。硒与铁相结合,可以明显提高催化体系的活性,从而可活化分子氧,用于氧化有机物^[13b]。因此,开发硒、铁复合催化剂材料,有望应用于一系列有工业应用前景的有机氧化反应中。2020 年,我们课题组^[14]发现,聚硒醚和氧化铁负载硒都可以催化

* Corresponding authors. E-mail: yhliu@yzu.edu.cn; zhangxu@yzu.edu.cn

Received January 17, 2022; revised February 23, 2022; published online March 8, 2022.

Project supported by Jiangsu Provincial Six Talent Peaks Project (No. XCL-090), the Nature Science Foundation of Jiangsu Province (No. BK20181449) and the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions.

江苏省“六大”人才高峰高层次人才(No. XCL-090)、江苏省自然科学基金(No. BK20181449)以及江苏省高校优势学科资助项目。

烯烃 $C=C$ 键氧化裂解反应, 但该反应需要使用较危险的过氧化氢作氧化剂. 此外, 上述催化剂材料在制备过程中都需要使用硼氢化钠, 且有恶臭的硒氢化物产生. 因此, 开发更加简便制备的材料, 并且使用廉价、温和、安全的分子氧作氧化剂, 实现烯烃催化氧化裂解, 有很好的应用意义. 最近, 我们开发了聚合物氮化碳负载硒/铁(Se/Fe/PCN)复合材料. 该材料可以由易得的硒粉、铁粉与三聚氰胺通过煅烧方便地制备, 并被发现有优秀的催化活性, 可以在温和的条件下催化烯烃 $C=C$ 键的氧化裂解, 且可多次回收循环利用.

1 结果与讨论

Se/Fe/PCN 可通过煅烧易得的硒粉、铁粉和三聚氰胺来方便地制备. 首先通过 X 射线光电子能谱分析(XPS)研究了该材料中的元素组成与价态(图 1). XPS 全谱显示, 材料中存在 Fe2p, O1s, C1s 和 Se3d 等元素峰, 其结合能分别为 710.1, 532.1, 398.1, 288.1 和 55.1 eV(图 1a). 在 C1s 的光谱中峰值在 286.8 和 284.7 eV(图 1b), 分别于 sp^2 -C 原子($N-C=N$), 该信号可以反映材料中存在石墨状碳^[15], 从而初步表明了 PCN 的存在. 在 Se3d 的 XPS 光谱中, 54.8 和 54.2 eV 的结合能分别对应 Se $3d_{3/2}$ 和 Se $3d_{5/2}$, 表明了在该催化剂材料中, 硒以 -2 价和 0 价两种价态的形式存在(图 1c). 在 Fe 2p XPS 光谱中, 710.4 和 714.0 eV 的结合能峰分别对应于 Fe $2p_{3/2}$ 和 Fe $2p_{1/2}$, 确证了 Fe(III)的存在^[16], 而在 719.0 和 723.9 eV

位置的峰则是 Fe(II)的信号^[17](图 1d). 上述分析结果表明, 在煅烧过程中, 硒和铁发生了氧化还原反应, 同时由三聚氰胺煅烧产生的 PCN 晶体也保留在该复合材料中.

在该材料的傅里叶变换红外谱图中(FT-IR), $1253.7\sim 1633.6\text{ cm}^{-1}$ 表现出由 C-N 杂环的伸缩振动所导致的典型的吸收峰^[18], 而 810.1 cm^{-1} 处的特征谱带则对应于 PCN 的基本构建块结构, 即三嗪单元的弯曲振动^[19](图 2a). 以 3415.8 和 3261.1 cm^{-1} 为中心的宽吸收带与 N-H 键的伸缩振动模式有关, 而以 3182.4 cm^{-1} 为中心的吸收带则是由在 PCN 上形成的氢键所致^[20](图 2a). 通过扫描电子显微镜图(SEM)观察该材料的微观形貌发现, 200 nm 范围内无规则的破碎状中间留有大量的缝隙, 从而能提供足够大的表面积, 利于反应的进行(图 2b).

随后, 对 Se/Fe/PCN 催化烯烃 $C=C$ 键氧化裂解反应进行了研究. 首选苯乙烯的氧化裂解作为模板反应. 在氧气中加热含有 Se/Fe/PCN 催化剂的苯乙烯乙酸乙酯溶液, 即可生成苯甲醛. 随反应时间的推移, 主产物苯甲醛的选择性下降, 而苯乙烯的转化率则逐渐增加(表 1, Entries 1~6). 反应超过 25 h 后, 苯乙烯转化率并没有显著提高(表 1, Entries 6 vs. 5). 因此, 最佳反应时间为 25 h. 在此条件下, 苯乙烯的转化率可达 83%, 而苯甲醛的选择性为 85%. 该反应在 DMF 溶剂中, 苯乙烯转化率和苯甲醛选择性都有所下降(表 1, Entry 7). 在乙

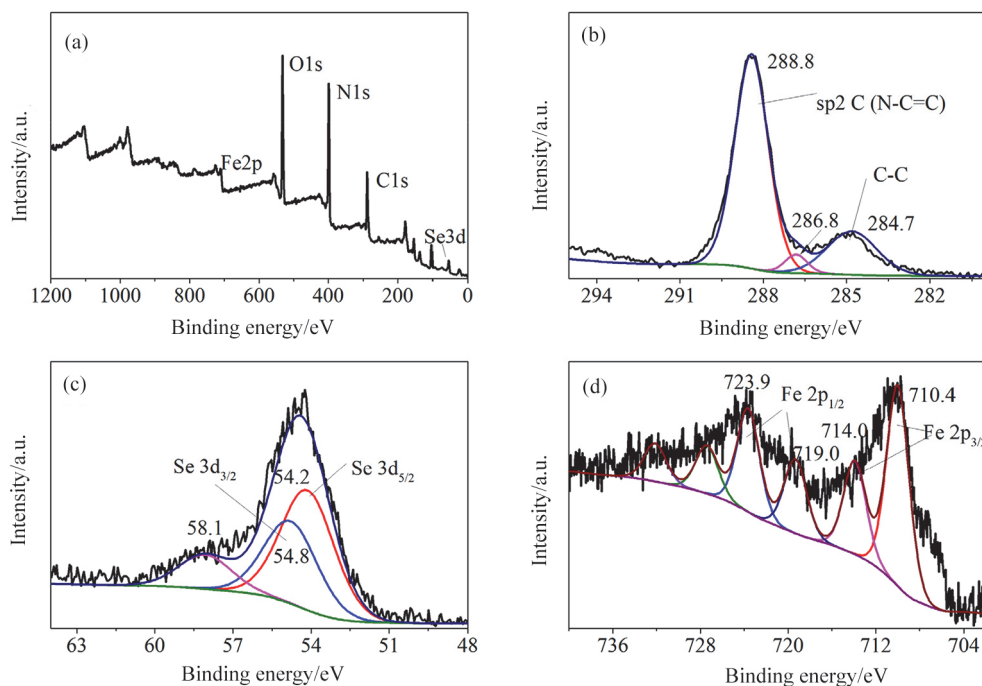


图 1 Se/Fe/PCN 的 XPS 谱图
Figure 1 XPS spectra of Se/Fe/PCN

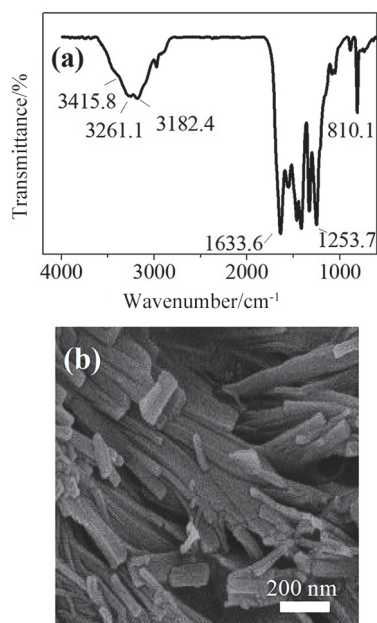
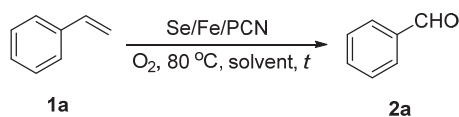


图2 Se/Fe/PCN 的 FT-IR 光谱和 SEM 照片

Figure 2 FT-IR spectrum and SEM photograph of Se/Fe/PCN

表1 Se/Fe/PCN 催化烯烃氧化裂解反应条件筛选^a

Table 1 Reaction condition screening for the Se/Fe/PCN catalyzed cracking of alkene



Entry	Solvent	t/h	Conversion ^b /%	Selectivity ^c / % of 2a
1	EtOAc	5	21	100
2	EtOAc	10	32	99
3	EtOAc	15	61	91
4	EtOAc	20	78	88
5	EtOAc	25	83	85
6	EtOAc	30	85	82
7	DMF	25	30	74
8	MeCN	25	55	65
9	DCM	25	28	70
10	1,4-Dioxane	25	24	78
11	Acetone	25	45	70

^a 10 mmol of **1a** and 100 mg of Se/Fe/PCN in 2 mL of solvent were heated in a 100 mL sealed reaction tube charged with O₂; ^b Conversion ratio of styrene determined by GC; ^c Selectivity of **2a** determined by GC.

腈溶剂中, 苯乙烯转化率可达到 55%, 但苯甲醛的选择性则进一步降低(表 1, Entry 8). 卤代溶剂如二氯甲烷以及醚类溶剂如 1,4-二氧六环都不利于反应的进行, 从而使得苯乙烯的转化率很低(表 1, Entries 9, 10). 丙酮同样也不是合适的溶剂(表 1, Entry 11). 因此, 该反应的最佳溶剂应为乙酸乙酯(表 1, Entry 5). 除了能够带来较高的原料转化率和醛类产物选择性, 乙酸乙酯还是对环境友好的绿色溶剂.

催化剂的循环利用能够显著降低成本, 从而提高相关反应的实用性. 作为一种带磁性的非均相催化剂, 反应结束后 Se/Fe/PCN 可被磁力回收. 回收的材料经过洗涤、干燥后, 可再次投入到下一轮反应, 而其催化效果没有明显的下降. 如图 3a 所示, 该催化剂循环使用 5 次后, 苯乙烯的转化率仍能保持在 77.4%, 而苯甲醛的选择性能达到 76%. 粉末 X 射线衍射(XRD)分析研究表明, 反应前后材料结构并没有发生明显的变化(图 3b).

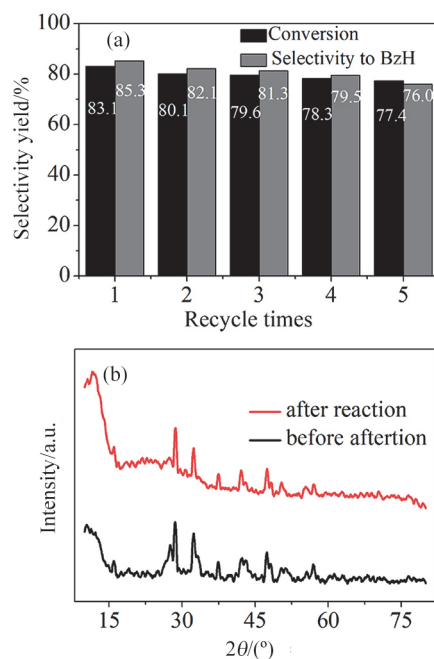


图3 催化剂的可重复使用和使用前后 XRD 对比

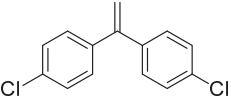
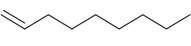
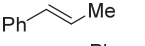
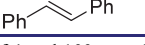
Figure 3 XRD comparison before and after the reusable and use of the catalyst

利用筛选出的最优条件, 对反应底物应用范围进行了拓展, 结果总结于表 2 中. 与苯乙烯类似, 取代苯乙烯同样使用于该反应(表 2, Entries 2~9 vs. 1). 其中, 芳环的对位与间位取代基对底物反应活性影响不大(表 2, Entries 2, 4~9 vs. 1), 而芳环的邻位取代基能够使底物活性明显下降, 表现为较低的转化率(表 2, Entry 3). 此外, 蔡乙烯由于其所含的蔡基位阻较大, 反应活性也不佳. 在表 1 筛选出的最优条件下转化率只有 63%(表 2, Entry 10). 在该反应条件下, 重二芳基取代乙烯也能被顺利地氧化, 生成二芳香酮(表 2, Entries 11, 12). 此外, 末端脂肪族烯烃也能被顺利地氧化为相应的醛(表 2, Entry 13). 对于非末端烯烃, 其转化率随着底物位阻增大而降低(表 2, Entries 14, 15). 对于高位阻的四苯基乙烯底物, 反应不能够发生. 因此, 未来在将该技术投入到具体应用时, 需要针对反应底物的特点来进行进一步条件优化, 而对于位阻较大的底物, 可能需要使用更高反应温度或者延长反应时间. 电感耦合等离子体质谱检

测表明, 该材料中硒含量为 19.0%, 而铁含量为 13.1%. 因此, 基于催化剂中硒的物质的量的计算, 表 2 中反应的催化剂转化数(TON)在 18~36 mol/mol 之间, 而转化频率(TOF)在 0.72~1.44 h⁻¹ 之间.

表 2 反应底物拓展^a

Table 2 Extension of the reaction substrates

$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{O}_2, \text{EtOAc}, 80^\circ\text{C}, 25\text{ h}]{\text{Se/Fe/PCN}} \text{R}-\text{CHO}$			
Entry	R or substrate	Conv. ^b /%	Selectivity ^c /%
1	C ₆ H ₅	83	2a: 85
2	4-FC ₆ H ₄	90	2b: 88
3	2-ClC ₆ H ₄	60	2c: 70
4	3-ClC ₆ H ₄	79	2d: 80
5	4-ClC ₆ H ₄	87	2e: 89
6	4-BrC ₆ H ₄	83	2f: 87
7	4-CF ₃ C ₆ H ₄	94	2g: 90
8	4-MeC ₆ H ₄	90	2h: 85
9	3-MeC ₆ H ₄	80	2i: 84
10	2-C ₁₀ H ₇	63	2j: 75
11		70	2k: 78
12		81	2l: 85
13		72	2m: 76
14		79	2a: 88
15		72	2a: 90

^a 10 mmol of **1** and 100 mg of Se/Fe/PCN in 2 mL of EtOAc were heated in a 100 mL sealed reaction tube charged with O₂; ^b Conversion determined by GC; ^c Selectivity of **2** determined by GC.

为了研究该反应机理, 设计了一系列对比实验(表 3). 在空气中反应, 苯乙烯转化率很低(表 3, Entry 1), 而在氮气中, 则反应不会发生(表 3, Entry 2). 这说明了在烯烃氧化裂解这一过程中, 氧气是必要的氧化剂. 实验结果表明, 虽然 Se/PCN 和 Fe/PCN 都具有一定的催化活性, 但反应物转化率很低(表 3, Entries 3, 4). 此外, 使用 Fe/Se 催化反应, 也不能得到满意的结果(表 3, Entry 5). 上述实验结果说明, 在 Se/Fe/PCN 催化剂中, 硒与金属元素独特的相互作用^[21], 以及 PCN 载体中的氮元素对金属的配位作用^[22], 是该材料具有较高催化活性的关键. 这是简单机械混合相关原材料所达不到的效果. 自由基清除剂 2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧化物(TEMPO)和对苯二酚可明显地抑制反应, 而自由基引发剂偶氮二异丁腈(AIBN)则可明显地促进反应, 从而证实了该反应通过自由基机理来进行(表 3, Entries 6, 7, 8)^[23].

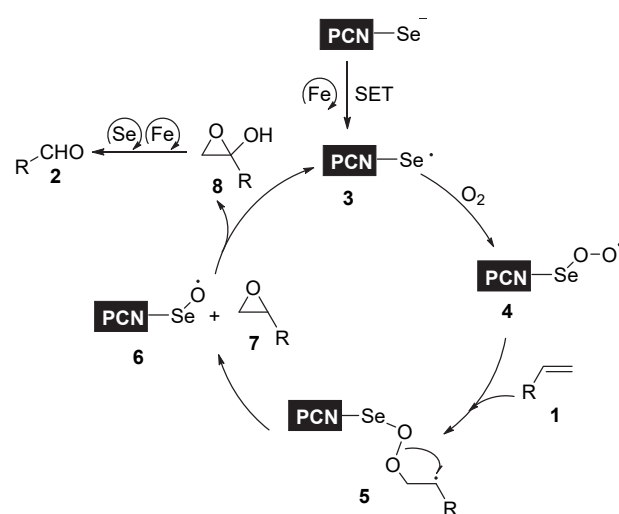
表 3 对照实验^a

Table 3 Control experiments

$\text{1a} \xrightarrow[\text{Additive, EtOAc}, 80^\circ\text{C}, 25\text{ h}]{\text{Cat., oxidant}} \text{2a}$					
Entry	Oxidant	Cat.	Additive ^b	Conv. ^c /%	Selectivity ^d / % of 2a
1	Air	Se/Fe/PCN	None	15	67
2	None (in N ₂)	Se/Fe/PCN	None	0	0
3	O ₂	Se/PCN	None	13	77
4	O ₂	Fe/PCN	None	37	85
5	O ₂	Se/Fe	None	9	65
6	O ₂	Se/Fe/PCN	TEMPO (100%)	0	0
7	O ₂	Se/Fe/PCN	Hydroquinone (100%)	0	0
8	O ₂	Se/Fe/PCN	AIBN (100%)	97	90

^a 10 mmol of **1a**, 100 mg of catalyst and 2 mL of EtOAc were employed; ^b Molar ratio of the additive vs. **1a** inside the parentheses; ^c Conversion determined by GC; ^d Selectivity **2a** determined by GC.

结合上述实验结果与文献报道, 推导了该反应可能的反应机理, 如 Scheme 1 所示. 首先, 根据 XPS 测试结果, 材料中硒以低价形式存在(图 1c). 铁作为有多种可变价态的金属元素, 可催化单电子转移氧化反应, 从而将低价硒物种氧化成自由基形式 **3**^[24]. 自由基催化中间体 **3** 可被氧气进一步氧化为过氧自由基 **4**^[24-25], 而其随后与烯烃 **1** 发生自由基加成反应, 生成自由基中间体 **5**. 经过重排, 可以产生硒氧自由基中间体 **6** 和环氧化物 **7**^[26], 而二者之间进一步的氧化还原反应, 可以重新产生自由基 **3**, 并释放出中间体 **8**. 在硒、铁催化下, 中间体 **8** 被进一步氧化为产物醛 **2**^[27]. 由于自由基反应的复杂性, 不排除其会有其它的可能反应历程, 但结合已有



图式 1 可能的反应机理

Scheme 1 Possible reaction mechanisms

的实验结果与文献分析, Scheme 1 所给出的反应机理较为合理。

2 结论

通过煅烧廉价易得的硒粉、铁粉与三聚氰胺, 可以方便地制备 Se/Fe/PCN. 该材料可以用于催化烯烃氧化裂解反应. 与已报道的 Se@Fe₂O₃ 催化剂相比^[14a], 它有更好的催化性能, 可以直接利用分子氧催化氧化烯烃 C=C 键断裂, 生产羰基化合物. 作为一种磁性材料, 该催化剂可以方便地回收套用, 且在反复使用 5 次后, 其催化性能没有明显减弱. 本工作为相关羰基化合物的合成与烯类有机污染物降解, 提供了一种新的方法。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

产物熔点用 WRS-2A 电子熔点仪测定; 红外谱图通过 Antaris II 傅里叶变换红外分析仪测定; 核磁共振谱图使用 Bruker Avance 400 型核磁共振仪测定, 使用氘代氯仿作溶剂. 化学试剂与溶剂直接从试剂供应商处购买. 硒粉和铁粉均为分析纯, 其它化学试剂的纯度不低于 98%, 而所使用的溶剂皆为分析纯, 并且直接使用而不作特殊处理。

3.2 催化剂 Se/Fe/PCN 合成步骤

称取 1.6 g 硒粉、1.2 g 铁粉和 2.0 g 三聚氰胺放在研钵中, 混合均匀后研磨. 之后转移至坩埚放在管式炉中, 再通入高纯氮气, 从 20 °C 以 5 °C/min 升温至 500 °C, 保温 3 h, 冷却至室温, 研磨成粉末, 得到 Se/Fe/PCN. 以同样的方法可制备 Se/PCN、Fe/PCN、Se/Fe 用于对照实验。

3.3 Se/Fe/PCN 催化烯烃 C=C 键断裂的通用步骤

先称取 0.1 g 催化剂放入到两口烧瓶内, 接上双排管装置, 用油泵抽真空后通充入纯氧. 在纯氧氛围下, 将 1.15 mL (10 mmol) 苯乙烯、2 mL 乙酸乙酯用注射器加入到两口烧瓶中, 转移到油浴锅中, 保持温度在 80 °C. 待反应结束后, 冷却至室温, 用磁铁隔屏蔽吸住催化剂, 而将反应液倾泌转移. 反应液通过气相色谱 (GC) 确定转化率和选择性. 产物可通过柱层析分离. 其它底物反应通过类似的方法进行。

3.4 产物表征数据

苯甲醛(**2a**)^[28]: 无色液体. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 9.99 (s, 1H), 7.89~7.79 (m, 2H), 7.64~7.55 (m, 1H), 7.53~7.44 (m, 2H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 192.9, 136.9, 135.0, 130.3, 129.6; IR (film) ν: 3085, 3062, 1827, 1167, 703, 689, 668, 650 cm⁻¹.

对氟苯甲醛(**2b**)^[28]: 无色液体. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 9.91 (s, 1H), 7.89~7.77 (m, 2H), 7.18~7.08 (m, 2H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 190.0, 166.5 (d, J_{C-F}=256.5 Hz), 133.0 (d, J_{C-F}=2.7 Hz), 132.2 (d, J_{C-F}=9.8 Hz), 116.3 (d, J_{C-F}=22.3 Hz); ¹⁹F NMR (377 MHz, CDCl₃) δ: -102.54; IR (film) ν: 3112, 3076, 1694, 1370, 1036, 640, 625 cm⁻¹.

2-氯苯甲醛(**2c**)^[28]: 淡黄色液体. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 10.46 (d, J=0.7 Hz, 1H), 7.93~7.86 (m, 1H), 7.56~7.47 (m, 1H), 7.47~7.41 (m, 1H), 7.40~7.33 (m, 1H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 189.8, 137.9, 135.1, 133.3, 130.6, 129.4, 127.3; IR (film) ν: 3076, 2868, 1649, 1539, 1292, 1036, 654, 497 cm⁻¹.

3-氯苯甲醛(**2d**)^[28]: 无色液体. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 9.95 (s, 1H), 7.80 (dt, J=7.1, 1.5 Hz, 1H), 7.78~7.70 (m, 1H), 7.60~7.53 (m, 1H), 7.49~7.43 (m, 1H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 191.0, 137.9, 135.5, 134.5, 130.5, 129.3, 128.2; IR (film) ν: 3099, 3077, 1697, 1488, 1103, 751, 667, 546 cm⁻¹.

4-氯苯甲醛(**2e**)^[28]: 白色固体, m.p. 46.1~47.2 °C (lit.^[29a] 46~47 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 9.96 (s, 1H), 7.86~7.73 (m, 2H), 7.54~7.42 (m, 2H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 190.6, 140.7, 134.5, 130.6, 129.2; IR (film) ν: 3112, 2924, 1737, 1679, 1296, 837, 697, 483 cm⁻¹.

4-溴苯甲醛(**2f**)^[28]: 无色固体, m.p. 60.8~63.0 °C (lit.^[29b] 60~64 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 10.00 (s, 1H), 7.80~7.74 (m, 2H), 7.73~7.68 (m, 2H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 191.9, 135.9, 133.3, 131.8, 130.6; IR (film) ν: 2926, 2866, 1665, 1283, 1057, 834, 821 cm⁻¹.

对三氟甲基苯甲醛(**2g**)^[28]: 浅黄色液体. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 10.08 (s, 1H), 7.99 (dd, J=8.6, 0.7 Hz, 2H), 7.88~7.73 (m, 2H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 191.6, 139.2, 136.1 (q, J_{C-F}=32.7 Hz), 130.4, 126.0 (q, J_{C-F}=3.7 Hz), 120.7 (d, J_{C-F}=272.8 Hz); ¹⁹F NMR (377 MHz, CDCl₃) δ: -63.35^[27]; IR (film) ν: 2966, 2873, 1654, 1322, 670, 610, 536 cm⁻¹.

4-甲基苯甲醛(**2h**)^[28]: 无色液体. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 9.96 (s, 1H), 7.82~7.71 (m, 2H), 7.32 (d, J=8.0 Hz, 2H), 2.43 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 191.8, 145.4, 134.1, 129.7, 129.6, 21.7; IR (film) ν: 3376, 2963, 2827, 1704, 1689, 1325, 769, 600, 481 cm⁻¹.

3-甲基苯甲醛(**2i**)^[28]: 无色液体. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 9.98 (s, 1H), 7.70~7.68 (m, 1H), 7.67 (d,

$J=1.8$ Hz, 1H), 7.43 (t, $J=1.7$ Hz, 1H), 7.43~7.38 (m, 1H), 2.43 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 192.6, 138.9, 136.5, 135.3, 130.0, 128.9, 127.2, 21.2; IR (film) ν : 2923, 2822, 1606, 1588, 1086, 783, 686 cm^{-1} .

2-萘甲醛(**2j**)^[28]: 白色固体, m.p. 59.8~62.5 °C (lit.^[29c] 61~63 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 10.19 (s, 1H), 8.36 (s, 1H), 8.08~7.87 (m, 4H), 7.64 (dd, $J=6.9$, 1.3 Hz, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 192.5, 136.7, 134.8, 134.3, 132.9, 129.7, 129.3, 128.3, 127.3, 123.0; IR (film) ν : 2955, 2924, 2738, 1655, 1577, 1440, 1008, 872, 626 cm^{-1} .

二苯甲酮(**2k**)^[28]: 白色固体, m.p. 47.3~51.2 °C (lit.^[29c] 47.3~51.5 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.847.77 (m, 4H), 7.63~7.56 (m, 2H), 7.52~7.44 (m, 4H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 196.9, 137.7, 132.5, 130.2, 128.4; IR (film) ν : 3053, 1807, 1650, 1591, 1445, 1316, 1151, 762, 700, 633 cm^{-1} .

二(对氯苯基)甲酮(**2l**)^[28]: 白色固体, m.p. 143.0~145.0 °C (lit.^[29c] 144.4~146.5 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.74 (d, $J=8.5$ Hz, 4H), 7.48 (d, $J=8.5$ Hz, 4H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 194.1, 139.0, 135.4, 131.1, 128.6; IR (film) ν : 3731, 1921, 1481, 1278, 1086, 964, 753, 626, 495 cm^{-1} .

辛醛(**2m**)^[28]: 无色液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.75 (t, $J=1.9$ Hz, 1H), 2.41 (td, $J=7.4$, 1.9 Hz, 2H), 1.76~1.53 (m, 2H), 1.45~1.15 (m, 8H), 0.88 (dd, $J=8.8$, 4.9 Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 203.0, 44.1, 31.8, 29.3, 29.2, 22.7, 22.3, 14.2; IR (film) ν : 2958, 2879, 1468, 1377, 1065, 966, 894, 725 cm^{-1} .

辅助材料(Supporting Information) 催化剂磁力回收图和化合物 **2a**~**2m** 核磁谱图. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] (a) Peng, Z.; Lu, G. *Catal. Lett.* **2007**, *117*, 126.
(b) Imada, Y.; Okada, Y.; Noguchi, K.; Chiba, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 125.
(c) Pyszny, D.; Piotrowski, T.; Orlińska, B. *Org. Process Res. Dev.* **2019**, *23*, 309.
(d) Huang, B.; He, J.; Bian, S.; Zhou, C.; Li, Z.; Xi, F.; Liu, J.; Dong, X. *Chin. Chem. Lett.* **2018**, *29*, 1698.
- [2] Xing, D.; Guan, B.-T.; Shi, Z.-J. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 693.
- [3] Yang, Y.; Xu, B.; He, J.; Shi, J.; Yu, L.; Fan, Y. *Appl. Catal. A-Gen.* **2020**, *590*, 117353.
- [4] Basavaraju, K. C.; Sharma, S.; Maurya, R. A.; Kim, D.-P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 6735.
- [5] Daw, P.; Petakamsetty, R.; Sarbajna, A.; Laha, S.; Ramapanicker, R.; Bera, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13987.
- [6] Moorthy, J. N.; Parida, N. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 11431.
- [7] (a) 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.
(b) Wang, Q.-Y.; Li, P.-Z.; Xu, L.; Zhang, X.; Yu, L. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, *60*, 8659.
(c) Zhou, W.; Li, P.; Liu, J.; Yu, L. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59*, 10763.
(d) Liu, Y.; Ling, H.; Chen, C.; Xu, Q.; Yu, L.; Jiang, X. *Synlett* **2019**, *30*, 1698.
(e) Liu, M.; Li, Y.; Yu, L. *Sci. China Chem.* **2018**, *61*, 294.
- [8] (a) Liu, M.; Zhang, X.; Chu, S.; Ge, Y.; Huang, T.; Liu, Y.; Yu, L. *Chin. Chem. Lett.* **2022**, *33*, 205.
(b) Cao, H.; Ma, R.; Chu, S.; Xi, J.; Yu, L.; Guo, R. *Chin. Chem. Lett.* **2021**, *32*, 2761.
- [9] (a) Xiao, X.; Shao, Z.; Yu, L. *Chin. Chem. Lett.* **2021**, *32*, 2933.
(b) Mao, X.; Li, P.; Li, T.; Zhao, M.; Chen, C.; Liu, J.; Wang, Z.; Yu, L. *Chin. Chem. Lett.* **2020**, *31*, 3276.
(c) Cao, H.; Yang, Y.; Chen, X.; Liu, J.; Chen, C.; Yuan, S.; Yu, L. *Chin. Chem. Lett.* **2020**, *31*, 1887.
- [10] (a) Zhu, Z.; Sun, S.; Jing, X. *Chem. Pap.* **2022**, *76*, 401.
(b) Zhang, J.; Cao, K.; Zhang, X.; Zhang, Q. *Appl. Organomet. Chem.* **2020**, *34*, e5377.
(c) Chen, X.; Mao, J.; Liu, C.; Chen, C.; Cao, H.; Yu, L. *Chin. Chem. Lett.* **2020**, *31*, 3205.
- [11] (a) Xiao, X.; Guan, C.; Xu, J.; Fu, W.; Yu, L. *Green Chem.* **2021**, *23*, 4647.
(b) Liao, L.; Zhao, X. *Synlett* **2021**, *32*, 1262.
(c) Cao, H.; Qian, R.; Yu, L. *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 3113.
(d) Shao, L.; Li, Y.; Lu, J.; Jiang, X. *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 2999.
(e) Zheng, Y.; Wu, A.; Ke, Y.; Yu, L. *Chin. Chem. Lett.* **2019**, *30*, 937.
- [12] Chen, C.; Cao, Y.; Wu, X.; Cai, Y.; Liu, J.; Xu, L.; Ding, K.; Yu, L. *Chin. Chem. Lett.* **2020**, *31*, 1078.
- [13] (a) Geng, S.; Xiong, B.; Zhang, Y.; Zhang, J.; He, Y.; Feng, Z. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 12699.
(b) Chen, C.; Zhang, X.; Cao, H.; Wang, F.; Yu, L.; Xu, Q. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 603.
- [14] (a) Liu, C.; Mao, J.-F.; Zhang, X.; Yu, L. *Catal. Commun.* **2020**, *133*, 105828.
(b) Yu, L.; Cao, H.; Zhang, X.; Chen, Y.; Yu, L. *Sustainable Energy Fuels* **2020**, *4*, 730.
- [15] Li, Y.-F.; Fang, L.; Jin, R.-X.; Yang, X.; Fang, X.; Xing, Y.; Song, S.-Y. *Nanoscale* **2015**, *7*, 758.
- [16] Yin, Y.-B.; Xin, Z.-S.; Yang, H.; Xu, G.-P.; Liu, Y.; Li, X.-L. *J. Coord. Chem.* **2021**, *74*, 1584.
- [17] Morel, A. L.; Nikitenko, S. I.; Gionnet, K.; Wattiaux, A.; Labrugere, B.; Brisson, A.; Simonoff, M. *ACS Nano* **2008**, *2*, 847.
- [18] Li, K.-X.; Zeng, Z.-X.; Yan, L.-S.; Luo, X.-B.; Huo, M.-X.; Guo, Y.-H. *Appl. Catal., B* **2015**, *165*, 428.
- [19] Zhu, Z.; Lu, Z.-Y.; Wang, D.-D.; Tang, X.; Yan, Y.-S.; Shi, W.-D.; Gao, N.-L.; Yao, X.; Dong, H.-J. *Appl. Catal., B* **2016**, *182*, 115.
- [20] Gibot, P.; Schnell, F.; Spitzer, D. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *19*, 42.
- [21] (a) Chen, C.; Cao, Z.; Zhang, X.; Li, Y.; Yu, L.; Jiang, X. *Chin. J. Chem.* **2020**, *38*, 1045.
(b) Cao, Z.; Deng, X.; Chen, C.; Liu, Y.; Yu, L.; Jiang, X. *React. Chem. Eng.* **2021**, *6*, 454.
- [22] (a) Cao, K.; Deng, X.; Chen, T.; Zhang, Q.; Yu, L. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 10918.
(b) Fan, X.; Yao, Y.; Xu, Y.; Yu, L.; Qiu, C. *ChemCatChem* **2019**, *11*, 2596.
- [23] (a) Deng, X.; Qian, R.; Zhou, H.; Yu, L. *Chin. Chem. Lett.* **2021**, *32*, 1029.
(b) Wang, F.; Yang, C.; Shi, Y.; Yu, L. *Mol. Catal.* **2021**, *514*, 111849.
(c) Sun, H.; Shi, Y.; Fu, W.; Yu, L. *ChemistrySelect* **2021**, *6*, 7599.
(d) Li, H.; Jing, X.; Shi, Y.; Yu, L. *React. Chem. Eng.* **2021**, *6*, 119.
- [24] Li, P.; Cao, K.; Jing, X.; Liu, Y.; Yu, L. *New J. Chem.* **2021**, *45*,

- 17241.
- [25] Yu, L.; Huang, Y.; Bai, Z.; Zhu, B.; Ding, K.; Chen, T.; Ding, Y.; Wang, Y. *J. Chin. Chem. Soc.* **2015**, *62*, 479.
- [26] (a) Yu, L.; Wang, J.; Chen, T.; Ding, K.; Pan, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 1096 (in Chinese).
(俞磊, 王俊, 陈天, 丁克鸿, 潘毅, 有机化学, **2013**, *33*, 1096.)
(b) Yu, L.; Wang, J.; Chen, T.; Wang, Y.; Xu, Q. *Appl. Organomet. Chem.* **2014**, *28*, 652.
(c) Yu, L.; Bai, Z.; Zhang, X.; Zhang, X.; Ding, Y.; Xu, Q. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 1804.
(d) Yang, Y.; Fan, X.; Cao, H.; Chu, S.; Zhang, X.; Xu, Q.; Yu, L. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 5017.
- [27] (a) Wang, T.; Jing, X.; Chen, C.; Yu, L. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 9342.
(b) Wang, F.; Xu, L.; Sun, C.; Xu, Q.; Huang, J.; Yu, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 2115 (in Chinese).
(王芳, 徐林, 孙诚, 徐清, 黄杰军, 俞磊, 有机化学, **2017**, *37*, pp 2115.)
- [28] Spectral Database for Organic Compounds, SDBS: https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi.
- [29] (a) Qian, W.; Jin, E.; Bao, W.; Zhang, Y. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 556.
(b) Yu, T.; Guo, M.-Q.; Wen, S.-M.; Zhao, R.-R.; Wang, J.-L.; Sun, Y.-L.; Liu, Q.-X.; Zhou, H.-F. *RSC Adv.* **2021**, *23*, 13848.
(c) Lai, Y.-L.; Wang, X.-Z.; Li, D. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 17374.

(Cheng, F.)