

可见光驱动表面富含氧空位 Nb₂O₅ 催化醇氧化反应高艳华^a 张银潘^b 张妍^{*,a} 宋涛^{*,b} 杨勇^{*,b}^(a) 青岛大学化学化工学院 山东青岛 266101)^(b) 中国科学院青岛生物能源与过程研究所 山东青岛 266101)

摘要 醇氧化合成相应的羰基化合物在有机化学基础研究及工业应用中占有非常重要的地位. 通过表面富含氧空位 Nb₂O₅ 光催化剂的开发, 发展了一种醇氧化为羰基化合物的绿色高效合成方法. 该催化体系具有反应条件温和, 底物适用性强和官能团兼容性广的特点. 此外, 该催化剂表现出优良的性能稳定性, 循环使用多次后, 保持催化活性不变.

关键词 氧空位; Nb₂O₅; 可见光催化; 醇氧化; 羰基化合物

Visible-Light-Induced Aerobic Oxidation of Alcohols over Surface Oxygen Vacancies-Enriched Nb₂O₅Gao, Yanhua^a Zhang, Yinpan^b Zhang, Yan^{*,a} Song, Tao^{*,b} Yang, Yong^{*,b}^(a) College of Chemistry and Chemical Engineering, Qingdao University, Qingdao, Shandong 266101)^(b) Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao, Shandong 266101)

Abstract Oxidation of alcohols to the corresponding carbonyl compounds plays a very important role in fundamental research and industrial applications of organic chemistry. In this paper, a green and efficient method for alcohol oxidation to carbonyl compounds was reported over a surface oxygen vacancies-enriched Nb₂O₅ as the photocatalyst. The catalytic system demonstrates high activity with wide substrate scope and diverse functional group compatibility under mild reaction conditions and visible-light irradiation. In addition, the catalyst has good catalytic stability, which can be recycled for several times with maintaining the catalytic activity unchanged.

Keywords oxygen vacancies; Nb₂O₅; visible light catalysis; oxidation of alcohols; carbonyl compounds

羰基化合物可以发生氧化、还原、加成和缩合等不同类型的反应, 该结构也广泛存在于天然产物和药物分子中, 是一类重要的有机合成砌块^[1]. 通过醇的直接氧化制备羰基化合物是一类重要的有机反应. 传统的醇氧化过程往往使用过渡金属催化剂, 如 Cu、Ru、Pd、Au 等, 或者当量甚至过量环境不友好的氧化剂如 2-碘酰基苯甲酸(IBX)、硫酸氢钾复合盐(Oxone)、戴斯-马丁氧化剂(DMP)、氯铬酸吡啶盐(PCC)、重铬酸吡啶盐(PDC)等来实现, 存在着原子利用率低、环境污染严重等弊端^[2]. 因此, 开发廉价、清洁催化体系实现醇氧化反应具有重要的意义.

随着能源危机和环境问题的日益凸显, 采用氧气为理想氧化剂, 在可见光驱动下实现醇的氧化反应引起了广泛的关注. 各种均相过渡金属光催化剂和有机分子光

催化剂被开发出来^[3], 但这类催化体系往往需要制备繁琐且昂贵的配体和添加剂协助下完成光催化反应, 且不易回收循环使用. 相比于均相催化剂, 非均相半导体光催化剂具有稳定性强、可循环使用、能带结构可调变等优势. 因此, 非均相半导体光催化剂被应用于这类反应当中^[4](图 1).

近期, 本工作组通过氮掺杂策略开发了一种表面富含氧空位的 Nb₂O₅ 半导体光催化剂, 并实现了可见光诱导的烯烃氧化功能化制备 β -羰基磺酸酯^[5]、氧化芳构化制备含氮杂环^[6]以及烯烃官能团化制备 α -羰基酮等有机反应的高效光催化转化^[7]. 研究发现氮掺杂有效抑制了半导体 Nb₂O₅ 的光生电子-空穴复合, 并有效增强光电效率. 同时, 氮掺杂诱导了 Nb₂O₅ 表面大量氧空位的形成, 从而促进了氧气分子和底物的吸附活化. 基于前期

* Corresponding authors. E-mail: zhangyanchen@qdu.edu.cn; songtao@qibebt.ac.cn; yangyong@qibebt.ac.cn

Received December 6, 2022; revised January 9, 2023; published online February 6, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22002178, 22078350), the Natural Science Foundation of Shandong Province (No. ZR2020KB016) and the Shandong Energy Institute Fund (No. SEII202138).

国家自然科学基金(Nos. 22002178, 22078350)、山东省自然科学基金(No. ZR2020KB016)和山东能源学院基金(No. SEII202138)资助项目.

该催化剂在有机转化中优异催化性能, 本文将该催化剂的应用进一步拓展到醇类化合物, 绿色高效需氧化反应. 研究发现, 该催化剂对于醇氧化反应表现出出色的反应活性、底物适用性和官能团兼容性. 同时, 该催化剂能够在循环使用 6 次后仍能保持高反应活性和选择性.

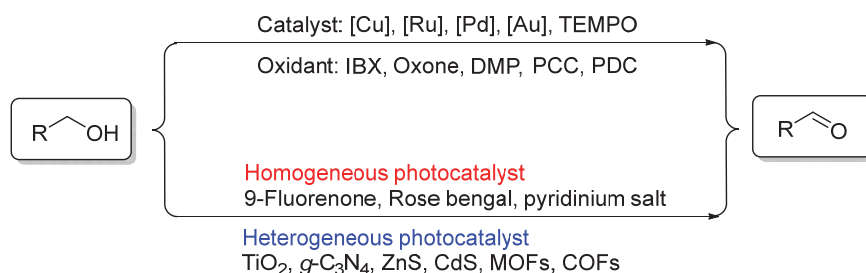
1 结果与讨论

表面富含氧空位 Nb_2O_5 光催化剂($\text{OVs-N-Nb}_2\text{O}_5\text{-}T$, T 代表煅烧温度)采用 N 掺杂策略而制备, 具体以草酸铌和三聚氰胺为原料, 通过水热处理以及不同温度下煅烧从而获得催化剂(图 2). 该催化剂制备与表征细节在前期工作中已有详细报道, 在此不做赘述^[5-7].

以苯甲醇氧化至苯甲醛为模板反应, 考察不同催化剂和反应条件对催化性能的影响(表 1). 首先, 以不同煅烧温度下所得 $\text{OVs-N-Nb}_2\text{O}_5\text{-}T$ (20 mg)为催化剂, 2 mL 乙腈为溶剂, 0.5 mmol 苯甲醇为反应物, 在 5 W 蓝色

发光二极管(LED)灯照射、室温下反应 24 h 为条件进行反应. 结果发现, 催化剂的催化活性随着煅烧温度的升高呈现出火山型趋势(表 1, Entries 1~4). 其中, $\text{OVs-N-Nb}_2\text{O}_5\text{-}350$ 催化剂表现出最优的催化性能, 苯甲醇转化率为 93%, 苯甲醛选择性达到 100%. 基于该最优催化剂, 对反应溶剂进行了考察. 研究发现, 采用 H_2O 、 CH_3OH 以及四氢呋喃(THF)/ H_2O 混合液作为溶剂时, 苯甲醇转化率都有明显下降(表 1, Entries 5~7). 在以 $\text{OVs-N-Nb}_2\text{O}_5\text{-}350$ 作为催化剂、乙腈为溶剂反应条件的基础上, 进一步缩短反应时间至 20 h 或降低催化剂用量至 10 mg, 苯甲醇转化率均有不同程度的下降(表 1, Entries 8, 9). 在不加入催化剂或在氩气氛围中, 或在黑暗条件下进行反应, 苯甲醇几乎没有发生转化, 证明了催化剂、氧气以及光照对于反应的必要性(表 1, Entries 10~12). 作为对比, 没有氮掺杂的 Nb_2O_5 催化剂($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}350$)也投入到反应中, 相比于最优催化剂, 其活性有明显的不足(表 1, Entry 13). 因此, 所确定的最优反

Previous works:



This work: Aerobic oxidation of alcohol by surface oxygen vacancies-enriched Nb_2O_5

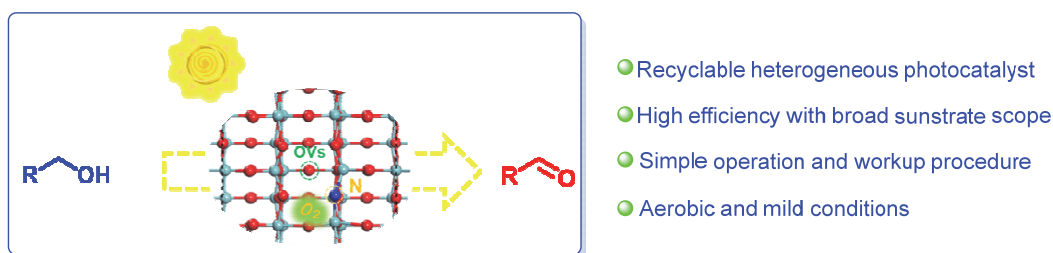


图 1 醇氧化制备醛反应策略
Figure 1 Strategies for oxidation of alcohols to aldehydes

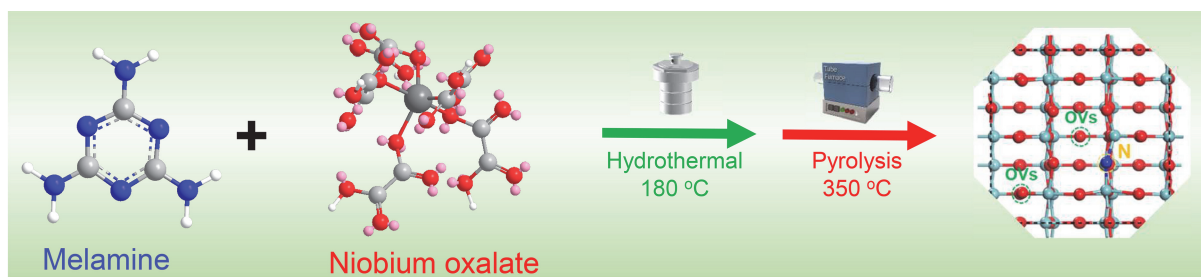
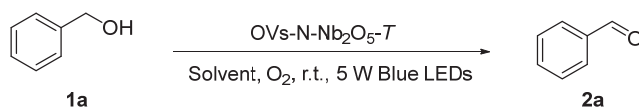


图 2 $\text{OVs-N-Nb}_2\text{O}_5\text{-}T$ 催化剂制备示意图
Figure 2 Schematic illustration of the typical procedure for the synthesis of $\text{OVs-N-Nb}_2\text{O}_5\text{-}T$

表 1 光催化苯甲醇氧化的反应条件优化^a

Table 1 Optimization of the reaction conditions for photocatalytic oxidation of benzyl alcohol



Entry	Solvent	Cat.	Conv. ^b /%	2a ^b /%
1	CH ₃ CN	OV _s -N-Nb ₂ O ₅ -250	77	>99
2	CH ₃ CN	OV _s -N-Nb ₂ O ₅ -350	93	>99
3	CH ₃ CN	OV _s -N-Nb ₂ O ₅ -450	86	>99
4	CH ₃ CN	OV _s -N-Nb ₂ O ₅ -550	53	>99
5	H ₂ O	OV _s -N-Nb ₂ O ₅ -350	8	>99
6	CH ₃ OH	OV _s -N-Nb ₂ O ₅ -350	15	>99
7	H ₂ O/THF	OV _s -N-Nb ₂ O ₅ -350	21	>99
8 ^c	CH ₃ CN	OV _s -N-Nb ₂ O ₅ -350	82	>99
9 ^d	CH ₃ CN	OV _s -N-Nb ₂ O ₅ -350	51	>99
10	CH ₃ CN	—	—	—
11 ^e	CH ₃ CN	OV _s -N-Nb ₂ O ₅ -350	3	>99
12 ^f	CH ₃ CN	OV _s -N-Nb ₂ O ₅ -350	0	—
13	CH ₃ CN	Nb ₂ O ₅ -350	41	>99

^a Reaction conditions: 0.5 mmol of benzyl alcohol, 20 mg of OV_s-N-Nb₂O₅-T, 2 mL of solvent, 5 W of blue LED lamp, reaction at room temperature for 24 h. ^b Conversion and selectivity were analyzed by GC and GC-MS, and mesitylene was used as internal standard. ^c 20 h. ^d 10 mg of OV_s-N-Nb₂O₅-350. ^e Argon atmosphere. ^f Reaction under dark conditions.

应条件为: 20 mg OV_s-N-Nb₂O₅-350 为催化剂, 2 mL 乙腈为溶剂, 0.5 mmol 苯甲醇为反应物, 在 5 W 蓝色 LED 灯照射、室温下反应 24 h.

在最佳反应条件下, 将该催化体系用于不同官能团取代苯甲醇的氧化反应中. 如表 2 所示, 卤素取代的苯甲醇(1b~1d)在该催化氧化体系下能够顺利地进行并高选择性得到对应的苯甲醛产物(2b~2d). 供电子基团如甲氧基(1f~1h)、甲基(1j)、*N,N*-二甲基(1i)等取代的苯甲醇能够以 85%~95%产率得到其对应的目标产物. 同时, 反应体系对于酚羟基(1h)这种容易发生氧化的官能团也表现出高活性, 体现了良好的官能团兼容性. 在上述官能团中处于邻位取代的底物(1e、1i、1k)相比其它位置取代的底物, 其反应性能稍差, 可能是由于空间位阻效应, 而缺电子基团如氰基(1m)、甲酯基(1n)、硝基(1o)、乙酰基(1p)、砷基(1q)取代的苯甲醇也能够以 71%~89%的产率得到目标产物. 此外, 其他芳杂环取代醇, 如 3-吡啶甲醇(1r)、3-噻吩甲醇(1s)、2-呋喃甲醇(1t)也能以 70%~82%的收率得到目标产物. 随后, 该催化体系也进一步应用于不同取代的芳香族二级醇(1u~1x)的氧化反应中, 并以 72%~92%的收率得到对应产物(2u~2x).

稳定性是催化剂另一重要指标. 于是, 以模板反应作为考察对象进一步考察了催化剂的稳定性. 在反应完毕后, 催化剂通过离心、洗涤和干燥等步骤实现回收, 并用于新反应. 实验结果表明(图 3), 催化剂在连续循环使用 6 次后仍能够保持底物苯甲醇 87%的转化和 100%

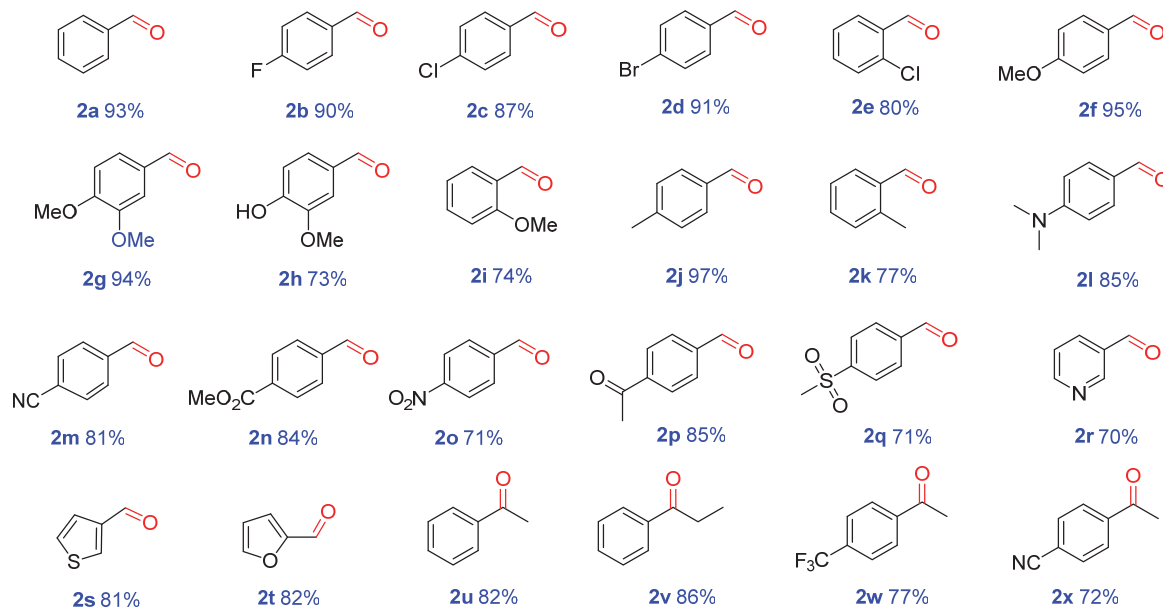
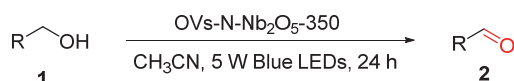
的苯甲醛选择性, 体现了催化剂具有良好的循环稳定性.

为了验证催化体系中的反应活性物种, 不同的淬灭剂被应用于反应条件下(图 4). 研究发现, 当加入草酸铵(OA)或者三乙醇胺(TEA)作为空穴淬灭剂时, 反应活性明显下降, 证明光生空穴是反应的主要氧化性物种^[8]. 加入四氯化碳作为电子淬灭剂, 反应活性也有一定程度下降, 证明光生电子在反应中也起到作用. 在氩气氛围下加入四氯化碳作为电子淬灭剂, 反应活性与氧气氛围下相比进一步降低, 证明氧气不仅起到淬灭光生电子的作用, 其产生的超氧阴离子自由基(O₂^{•-})同样对苯甲醇氧化起到促进作用^[9]. 但是, 加入空穴牺牲剂后对反应的淬灭程度比加入电子淬灭剂要大, 因此推测空穴氧化是卞醇氧化的主要过程, 超氧阴离子自由基(O₂^{•-})的氧化是相对次要过程. 此外, 异丙醇和叠氮化钠作为羟基自由基(•OH)和单线态氧(¹O₂)的淬灭剂加入到反应体系中后, 对反应活性和选择性几乎没有影响, 排除了羟基自由基(•OH)和单线态氧(¹O₂)作为活性物种的可能性. 同时, EPR (Electron paramagnetic resonance, 电子顺磁共振)测试也进一步证明了体系中超氧阴离子自由基的存在(图 5B)^[10].

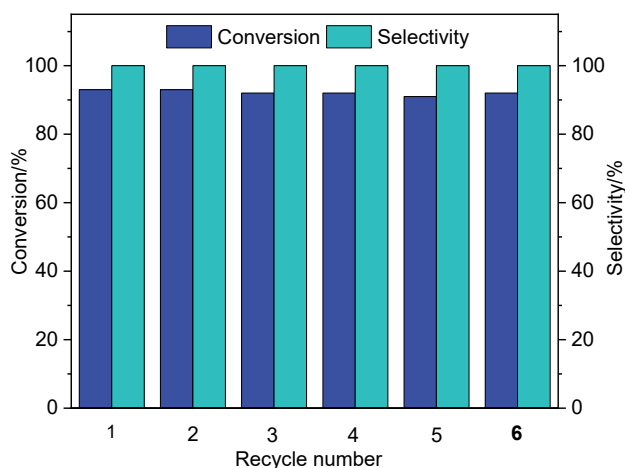
通过 EPR 测试, 分别测得了 Nb₂O₅-350 和 OV_s-N-Nb₂O₅-350 存在下体系中产生超氧阴离子自由基(O₂^{•-})的情况(图 5A, 5B). 由图 5A, 5B 可见, 在光照 5 min 后体系中都产生了超氧阴离子自由基(O₂^{•-}), 停止光照后开始计时并持续进行信号监测, 发现 EPR 信号随着时

表 2 光催化苯甲醇氧化的底物适用范围^a

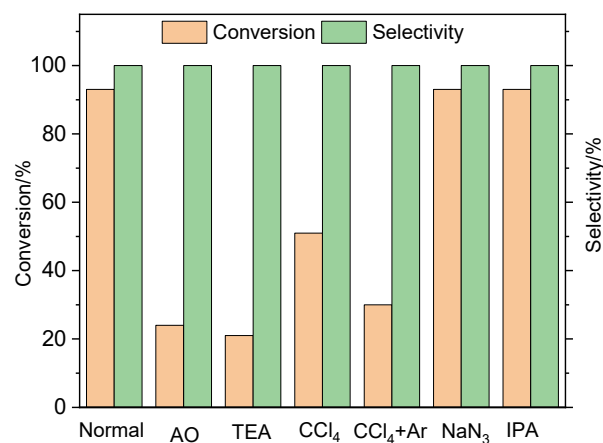
Table 2 Substrate scope of alcohols for photocatalytic oxidation reaction



^a Reaction condition: 0.5 mmol benzyl alcohol, 20 mg OVs-N-Nb₂O₅-350, 2 mL CH₃CN, 5 W blue LED lamp, reaction at room temperature for 24 h. ^b The yield was quantified by GC, with mesitylene as the internal standard, and the product was identified by NMR.

图 3 催化剂 OVs-N-Nb₂O₅-350 的循环实验Figure 3 Recycling performance of the catalyst OVs-N-Nb₂O₅-350

间延长不断衰减,直至 25 min 后基本全部淬灭(图 5D).通过对 EPR 强度的统计分析发现,表面富含氧空位的 OVs-N-Nb₂O₅-350 催化剂对于超氧阴离子自由基(O₂^{•-})活性氧物种的产生和稳定起促进作用.相比而言,Nb₂O₅-350 催化剂作用下超氧阴离子自由基(O₂^{•-})的产生受到明显抑制(图 5D).结合催化剂表面的氧空位分布情况(图 5C),可以推测催化剂表面的氧空位对于超氧阴

图 4 不同淬灭剂对 OVs-N-Nb₂O₅-350 催化性能的影响Figure 4 Influence of different scavengers on oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde over OVs-N-Nb₂O₅-350

离子自由基的产生和稳定起重要作用,进而有利于醇氧化反应的顺利进行.在所得催化剂中 OVs-N-Nb₂O₅-350 的表面氧空位浓度最大(图 5C),其对应的催化性能最优,进一步证明了氧空位对催化性能的促进作用.

基于催化剂能带结构,最优催化剂导带电位为-0.53 eV,负于氧气还原电位 O₂/O₂^{•-} (-0.33 eV).同时,价带电位为+2.37 eV,其正于苯甲醇氧化为苯甲醛电位 PhCH₂CH₂OH/PhCH₂CHO (+1.94 eV),而低于其进一

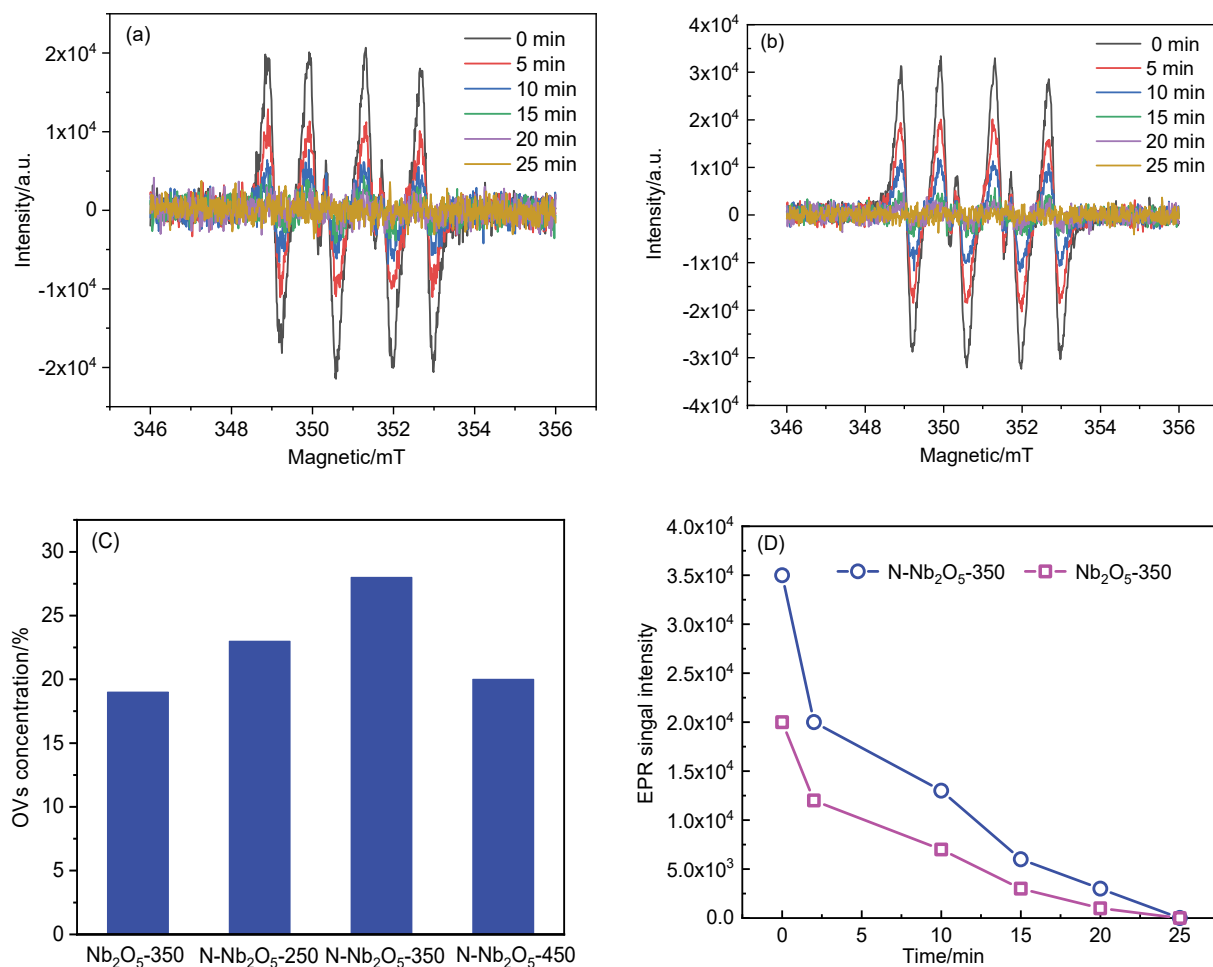


图5 EPR 测试检测超氧阴离子自由基 Nb₂O₅-350 (A)和 OV-Nb₂O₅-350 (B); (C)通过 X 射线光电子能谱(XPS)计算的催化剂表面氧空位浓度; (D) 25 min 可见光照射后 Nb₂O₅-350 和 OV-Nb₂O₅-350 表面超氧阴离子自由基的淬灭情况

Figure 5 EPR experiment for determining the generated O₂^{•-} with Nb₂O₅-350 (A) and OV-Nb₂O₅-350 (B); (C) OV concentration of samples calculated via X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectrum; (D) the retention-time of the generated O₂^{•-} on surface of Nb₂O₅-350 and OV-Nb₂O₅-350 after 25 min visible light illumination

步氧化为苯甲酸的电位 PhCH₂CHO/PhCH₂-CHOOH 2.50 eV^[11]. 因此, 催化体系表现出对产物醛的优异选择性, 产物醛的过渡氧化过程得到有效的抑制. 基于上述实验结果并结合催化剂的能带结构, 本论文提出如图 6 所示的反应机理. 首先, 光激发 OV-Nb₂O₅-350 催化剂产生光生电子和空穴, 氧气捕获光生电子从而抑制电子复合, 产生的超氧阴离子自由基(O₂^{•-})将苯甲醇氧化为苯甲醛, 光生空穴(h⁺)也可以氧化苯甲醇为苯甲醛, 而在上述路径中超氧阴离子自由基氧化为次要途径, 光生空穴氧化为主要途径.

2 结论

开发了一种可见光驱动下, 以氧气为氧化剂的绿色、便捷和高效醇氧化制备羰基化合物新方法, 得到的最优反应条件为: 0.5 mmol 醇, 20 mg OV-Nb₂O₅-350

为光催化剂, 2 mL CH₃CN 为溶剂, 5 W 蓝色 LED 灯照射、室温反应 24 h. 该催化剂表现出高的催化活性和选择性、良好的官能团兼容性和底物适用性. 同时, 该催化剂能够在连续循环使用 6 次很好地保持催化活性和稳定性. 通过对照实验, 明确了反应体系活性物种和反应历程.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

¹H NMR (400 MHz)和 ¹³C NMR (100MHz)采用瑞士布鲁克公司 AVANCE III HD 400 MHz 核磁共振仪测定; ¹H NMR (600 MHz)和 ¹³C NMR (125 MHz)采用瑞士布鲁克公司 AVANCE III HD 600 MHz 核磁共振仪测定; 气相色谱(GC)分析仪采用 SHIMADZU Nexis GC-2030 测定; 气相色谱-质谱联用(GC-MS)分析采用 Agilent

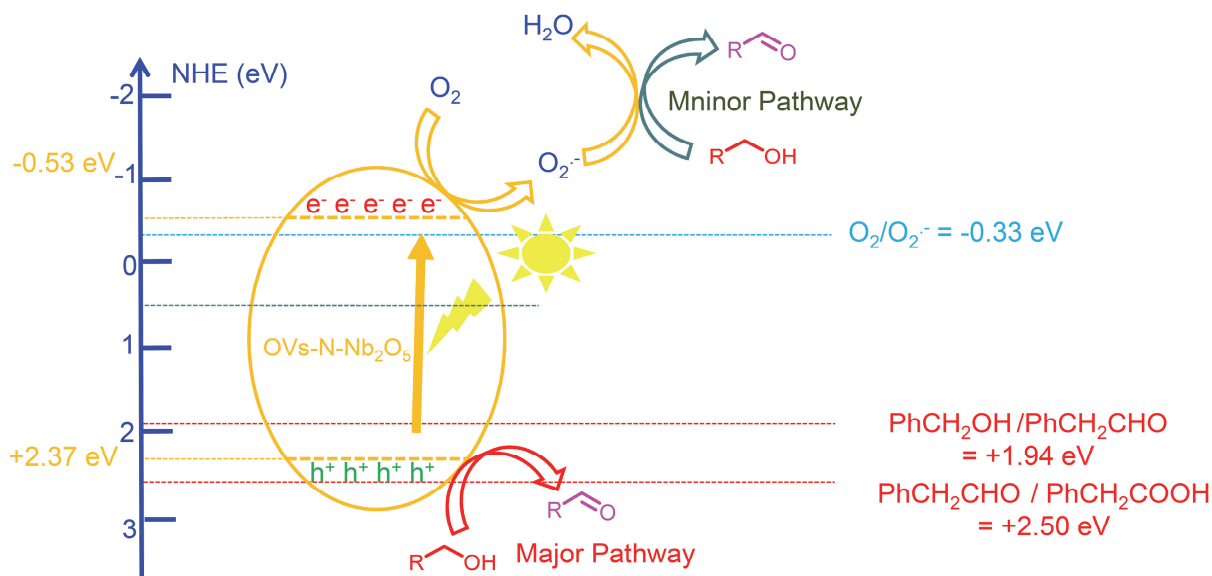


图6 醇氧化反应可能的机理
Scheme 6 Proposed mechanism for oxidation of alcohol reaction

HP-7890 测定; 柱层析所用硅胶为 200~300 目硅胶; 实验所用药品均为从国药、安耐吉等公司的市售分析纯试剂。

3.2 实验方法

3.2.1 催化剂制备

将 1.076 g 草酸铌溶于 30 mL 去离子水/乙醇($V/V=3/1$)混合液中, 在 60 °C 加入 45.6 mg 三聚氰胺搅拌 1 h。随后, 将混合液移至 100 mL 水热反应釜中, 180 °C 下水热 24 h。水热反应完成后将所得固体过滤洗涤, 60 °C 下真空干燥 12 h。将所得固体于不同煅烧温度(250、300、350、400 °C)下煅烧 3 h(升温速率 5 °C/min), 所得产物标记为 OV/N-Nb₂O₅- T (T 代表煅烧温度)。对照催化剂在制备时不加入三聚氰胺, 其他采用相同的制备条件。

3.2.2 苯甲醇氧化反应

向史莱克管中依次加入苯甲醇(0.5 mmol)、20 mg OV/N-Nb₂O₅-350 和 2 mL CH₃CN, 在氧气氛围中 5 W 蓝色 LED 灯照射下室温搅拌 24 h。反应完成后, 将催化剂过滤, 所得滤液通过 GC 和 GC-MS 进行转化率和选择性测定。随后以石油醚和乙酸乙酯的混合液为洗脱剂, 通过柱层析进一步提纯相应的产品, 计算产率, 并通过 NMR 测试确定产物结构。

3.2.3 催化剂循环实验

实验完毕后冷却至室温, 通过离心将催化剂与反应液分离, 将反应液进行 GC 和 GC-MS 测试分析以确定反应的转化率和选择性, 使用甲醇和水的混合液($V/V=1/1$) 20 mL 洗涤三次, 将所得催化剂经干燥后进行重复使用。

3.2.4 产物表征数据

苯甲醛(**2a**)^[12]: 无色液体, 产率 93%。¹H NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ : 10.01 (s, 1H), 7.87 (s, 2H), 7.72~7.39 (m, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ : 192.4, 136.4, 134.5, 129.7, 129.0。

4-氟苯甲醛(**2b**)^[12]: 无色液体, 产率 90%。¹H NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ : 9.97 (s, 1H), 7.96~7.88 (m, 2H), 7.22 (t, $J=8.5$ Hz, 2H); ¹³C NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ : 196.5, 165.8 (d, $J=255.0$ Hz), 133.6 (d, $J=3.0$ Hz), 131.0 (d, $J=10.0$ Hz), 115.7 (d, $J=22.0$ Hz), 26.5。

4-氯苯甲醛(**2c**)^[12]: 浅黄色液体, 产率 87%。¹H NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ : 9.96 (s, 1H), 7.79 (dd, $J=8.6, 2.3$ Hz, 2H), 7.46 (dd, $J=8.4, 2.3$ Hz, 2H); ¹³C NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ : 190.6, 140.6, 134.7, 130.8, 129.3。

4-溴苯甲醛(**2d**): 白色粉末, 产率 91%。m.p. 55 °C (Lit.^[12] 57~60 °C); ¹H NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ : 9.98 (s, 1H), 7.86~7.15 (m, 4H); ¹³C NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ : 191.1, 135.1, 132.5, 130.9, 129.8。

2-氯苯甲醛(**2e**): 黄色液体, 产率 80%。¹H NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ : 10.64~10.34 (m, 1H), 7.91 (dd, $J=7.7, 1.8$ Hz, 1H), 7.73~7.31 (m, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ : 189.7, 135.1, 132.4, 130.6, 129.3, 127.3。

对甲氧基苯甲醛(**2f**)^[12]: 无色液体, 产率 95%。¹H NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ : 9.88 (s, 1H), 7.97~

7.74 (m, 2H), 7.19~6.78 (m, 2H), 3.87 (d, $J=3.3$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ : 190.7, 164.6, 131.9, 129.9, 114.3, 55.6.

3,4-二甲氧基苯甲醛(**2g**): 白色固体, 产率 94%, m.p. 41 °C (Lit.^[12] 43~45 °C). ^1H NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ : 9.86 (s, 1H), 7.64~6.90 (m, 3H), 3.96 (d, $J=9.9$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ : 190.9, 154.5, 149.6, 130.2, 126.9, 110.4, 108.9, 56.2, 56.01.

香草醛(**2h**): 白色固体, 产率 93%. m.p. 81 °C (Lit.^[14] 82~83 °C); ^1H NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ : 9.83 (d, $J=0.7$ Hz, 1H), 7.58~6.88 (m, 3H), 6.28 (s, 1H), 3.97 (d, $J=0.7$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ : 190.9, 151.7, 147.2, 129.9, 127.5, 114.4, 108.8, 56.1.

2-甲氧基苯甲醛(**2i**)^[14]: 黄色液体, 产率 84%. ^1H NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ : 10.48 (d, $J=0.8$ Hz, 1H), 8.05~6.77 (m, 4H), 3.94 (d, $J=0.8$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ : 189.8, 161.8, 135.9, 128.6, 124.9, 120.7, 111.6, 55.6.

对甲基苯甲醛(**2j**)^[12]: 无色液体, 产率 97%. ^1H NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ : 9.96 (s, 1H), 7.78 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.33 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 2.44 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ : 192.1, 145.6, 134.2, 129.9, 129.7, 21.9.

2-甲基苯甲醛(**2k**)^[12]: 无色液体, 产率 77%. ^1H NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ : 10.27 (s, 1H), 7.68~7.19 (m, 4H), 2.67 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ : 192.9, 140.7, 134.1, 133.7, 132.1, 131.6, 126.4, 19.6.

对二甲胺基苯甲醛(**2l**): 白色固体, 产率 85%. m.p. 72 °C (Lit.^[14] 73~75 °C); ^1H NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ : 9.74 (s, 1H), 7.94~7.56 (m, 2H), 6.90~6.52 (m, 2H), 3.08 (s, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ : 190.3, 154.3, 131.9, 125.2, 111.0, 40.1.

4-氰基苯甲醛(**2m**): 白色固体, 产率 81%. m.p. 101 °C (Lit.^[14] 98~101 °C). ^1H NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ : 10.10 (s, 1H), 7.93 (dd, $J=59.0, 8.3$ Hz, 4H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ : 190.6, 138.7, 132.9, 129.9, 117.7, 117.6.

对甲酰基苯甲酸甲酯(**2n**): 黄色固体, 产率 84%. m.p. 60 °C (Lit.^[14] 60~62 °C); ^1H NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ : 10.11 (s, 1H), 8.20 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 8.05~7.74 (m, 2H), 3.97 (d, $J=0.9$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ : 191.6, 166.1, 139.2, 135.1, 130.2,

129.5, 52.6.^[14]

对硝基苯甲醛(**2o**): 白色固体, 产率 74%. m.p. 107 °C (Lit.^[12] 111~113 °C); ^1H NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ : 10.17 (s, 1H), 8.40 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 8.08 (d, $J=8.7$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ : 190.3, 140.1, 130.5, 124.3.

4-乙酰苯甲醛(**2p**)^[14]: 无色液体, 产率 89%. ^1H NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ : 10.11 (s, 1H), 8.27~7.73 (m, 4H), 2.67 (d, $J=1.2$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ : 197.4, 191.6, 141.1, 138.9, 129.7, 128.8, 26.9.

对甲砒基苯甲醛(**2q**): 黄色固体, 产率 71%. m.p. 161 °C (Lit.^[15] 157~159 °C); ^1H NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ : 10.15 (s, 1H), 8.41~7.68 (m, 4H), 3.11 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ : 190.7, 145.4, 139.7, 130.4, 128.2, 44.3.

3-吡啶甲醛(**2r**)^[14]: 无色液体, 产率 70%. ^1H NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ : 10.13 (d, $J=2.7$ Hz, 1H), 9.10 (q, $J=2.6$ Hz, 1H), 8.86 (ddd, $J=4.9, 3.2, 1.8$ Hz, 1H), 8.37~8.01 (m, 1H), 7.51 (td, $J=4.9, 2.5$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ : 190.7, 154.8, 152.1, 135.8, 131.4, 124.1.

3-噻吩甲醛(**2s**)^[12]: 黄色液体, 产率 81%. ^1H NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ : 9.94 (s, 1H), 8.28~8.02 (m, 1H), 7.55 (d, $J=5.1$ Hz, 1H), 7.52~7.18 (m, 1H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ : 184.9, 143.1, 136.7, 127.4, 125.4.

糠醛(**2t**)^[14]: 无色液体, 产率 82%. ^1H NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ : 9.67 (s, 1H), 7.71 (s, 1H), 7.27 (d, $J=3.7$ Hz, 1H), 6.70~6.51 (m, 1H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ : 177.9, 152.9, 148.1, 121.1, 112.6.

苯乙酮(**2u**)^[15]: 无色液体, 产率 92%. ^1H NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ : 8.03~7.83 (m, 2H), 7.68~7.39 (m, 3H), 2.60 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ : 198.1, 137.1, 133.1, 128.6, 128.3, 26.6.

苯丙酮(**2v**)^[16]: 无色液体, 产率 86%. ^1H NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ : 7.96 (dd, $J=8.0, 1.5$ Hz, 2H), 7.71~7.08 (m, 3H), 3.00 (dd, $J=7.3, 0.9$ Hz, 2H), 1.23 (td, $J=7.2, 0.8$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ : 200.8, 136.9, 132.9, 128.6, 127.9, 31.8, 8.3.

4-三氟甲基苯乙酮(**2w**)^[17]: 淡黄色液体, 产率 77%. ^1H NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ : 8.06 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.73 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 2.65 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ : 196.9, 139.7, 134.5 (d, $J=33.0$ Hz), 128.6, 125.7 (q, $J=4.0$ Hz), 123.6 (d, $J=274.0$ Hz),

26.7.

4-氰基苯乙酮(**2x**): 白色固体, 产率 72%. m.p. 59 °C (Lit.^[17] 58~60 °C); ¹H NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ : 8.29~7.10 (m, 4H), 2.65 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ : 196.5, 139.9, 132.5, 128.7, 117.9, 116.4, 26.8.

辅助材料(Supporting Information) 催化剂表征结果以及合成目标产物 ¹H NMR 和 ¹³C 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] (a) Boekaerts, B.; Sels, B. F. *Appl. Catal. B: Environ.* **2021**, 283, 119607.
(b) B ker, J.; Huang, X.; Bitzer, J.; Kleist, W.; Muhler, M.; Peng, B. *ACS Catal.* **2021**, 11, 7863.
- [2] (a) Guethmundsson, A.; Schlipkoter, K. E.; Backvall, J. E. *Angew. Chem.* **2020**, 59, 5403.
(b) Muhammet, U.; Kazuaki, I. *Chem. Commun.* **2009**, 16, 2086.
(c) Camilla P., Francesca C. *Green Chem.* **2012**, 14, 547.
(d) Stephanie D. M.; Stuart L. S. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 7549.
(e) Hirofumi T.; Yasuyuki K. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 111.
(f) Jean H., Marie-José E. Kostas A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1982**, 1967.
- [3] (a) Zhang, Y.; Schilling, W.; Riemer D.; Das S. *Nat. Protoc.* **2020**, 15, 822.
(b) Chen, W.; Rein, F. N.; Rocha, R. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 9672.
(c) Meng, C.; Yang, K.; Fu, Z.; Yuan, R. *ACS Catal.* **2015**, 5, 3760.
- [4] (a) Chen, L.; Tang, J.; Song, L.; Chen, P.; He, J.; Au, C.; Yin, S. *Appl. Catal. B: Environ.* **2019**, 242, 379.
(b) Cie la, P.; Kocot, P.; Mytych, P.; Stasicka, Z. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 224, 17.
(c) Xu, C.; Pan, Y.; Wan, G.; Liu, H.; Wang, L.; Zhou, H.; Yu, S.; Jiang, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 19110.
(d) Zhang, Y.; Zhang, N.; Tang, Z.; Xu, Y. *Chem. Sci.* **2012**, 3, 2812.
(e) Zhang, Y.; Zhang, N.; Tang, Z.; Xu, Y. *ACS Nano* **2012**, 6, 9777.
- [5] Song, T.; Wang, C.; Zhang, Y.; Shi, X.; Li, Y.; Yang, Y. *Appl. Catal. B: Environ.* **2022**, 304, 120964.
- [6] Zhang, Y.; Song, T.; Zhou, X.; Yang, Y. *Appl. Catal. B: Environ.* **2022**, 316, 121622.
- [7] Song, T.; Zhang, Y.; Wang, C.; Li, Y.; Yang, Y. *Chin. J. Chem.* **2022**, 40, 2618.
- [8] (a) Yan, S. C.; Li, Z. S.; Zou, Z. G. *Langmuir* **2010**, 26, 3894.
(b) Wang, X. C.; Maeda, K.; Thomas, A.; Takanabe, K.; Xin, G.; Carlsson, J. M.; Domen, K.; Antonietti, M. *Nat. Mater.* **2009**, 8, 76.
- [9] Saeki, A.; Yamamoto, N.; Yoshida, Y.; Kozawa, T. *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 10166.
- [10] (a) Chen, Y.; Wang, Z. U.; Wang, H.; Lu, J.; Yu, S.; Jiang, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 2035.
(b) Huang, Y.; Song, H.; Liu, Y.; Wang, Q. *Chem.-Eur. J.* **2018**, 24, 2065.
- [11] Xiao, X.; Jiang, J.; Zhang, L. *Appl. Catal. B: Environ.* **2013**, 142, 487.
- [12] Guan, R.; Bennett, E. L.; Huang, Z.; Xiao, J. *Green Chem.* **2022**, 24, 2946.
- [13] Hong, B.; Lee, A. *Org. Biomol. Chem.* **2022**, 20, 5938.
- [14] Jiang, X.; Wang, W.; Wang, H.; He, Z.; Yang, Y.; Wang, K.; Liu Z.; Han, B. *Green Chem.* **2022**, 24, 7652.
- [15] Chang, Y.; Xie, Y.; Zhao, C.; Ren, J.; Su, W.; Zhao, W.; Wu, L.; Yu, H. *ChemCatChem* **2022**, 14, e202200209.
- [16] Ramachandran K.; Anbarasan, P. *Chem. Commun.* **2022**, 58, 10536.
- [17] Mathew, S.; Sagadevan, A.; Renn, D.; Magnus, R. *ACS Catal.* **2021**, 11, 12565.

(Lu, Y.)