

可见光诱导 Z 型 $V_2O_5/g-C_3N_4$ 异质结催化未活化烯烃串联反应赵银松^a 姜雪峰^{*,b}^(a) 华东师范大学河口海岸学国家重点实验室 上海 200241^(b) 华东师范大学上海市绿色化学与化工过程重点实验室 上海 200062Visible Light-Induced Z-Scheme $V_2O_5/g-C_3N_4$ Heterojunction Catalyzed Cascade Reaction of Unactivated AlkenesZhao, Yinsong^a Jiang, Xuefeng^{*,b}^(a) State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research, East China Normal University, Shanghai 200241^(b) Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Process, East China Normal University, Shanghai 200062

可见光促进的光氧化还原催化反应逐渐成为有机合成中实现功能分子多样性的重要手段之一^[1]。均相光催化剂因具有催化效率高以及反应选择性好等优点,被广泛应用于各种光氧化还原催化反应中,但是反应完成后需要进一步与产物分离。这一过程存在光催化剂回收利用率低,甚至难以回收以及催化剂残留等问题。石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)是一种无金属聚合物半导体,因其具有良好的热化学稳定性和可见光活性,且廉价易得,同时反应后从体系分离回收简便高效,近年来受到了化学家的广泛关注,是一类极具前景的绿色非均相光催化剂^[2-3]。然而, $g-C_3N_4$ 作为光催化剂时,其光生电子和空穴容易复合,导致量子效率差且光催化效率低,反应适用范围相对受限。发展基于 $g-C_3N_4$ 的高效催化体系,促进光催化剂光生电子-空穴分离是该领域的重要挑战之一。

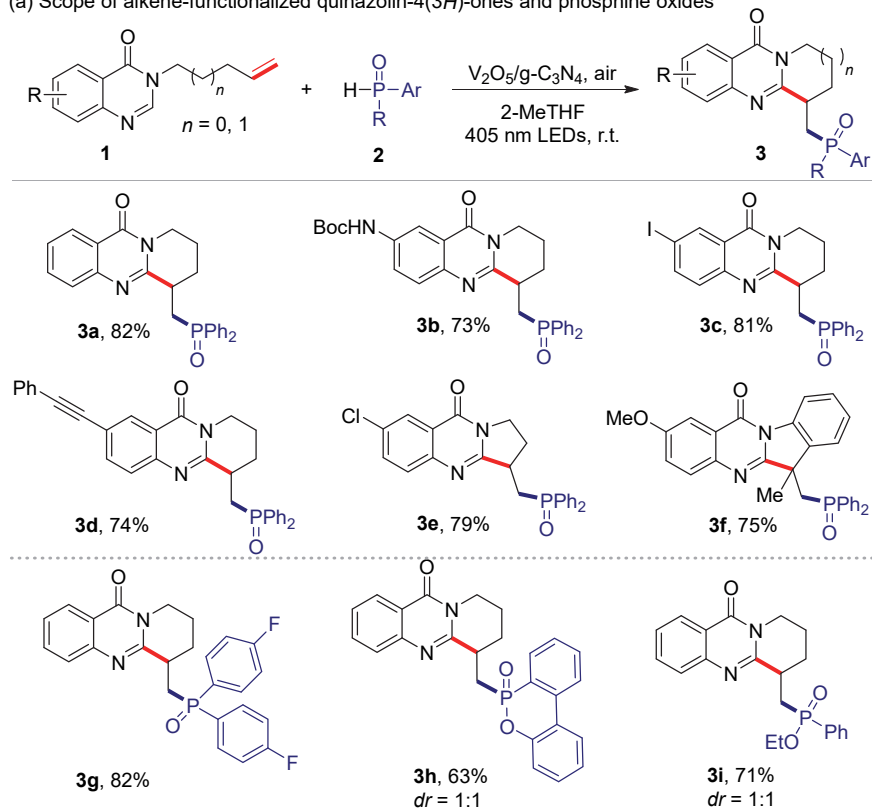
近年来研究发现,将 $g-C_3N_4$ 与其他半导体材料结合,构建基于 $g-C_3N_4$ 的Z型异质结光催化剂可有效减少本体光生电子和空穴的复合效应。基于 $g-C_3N_4$ 的Z型异质结使其在不同半导体材料上实现空间分离,同时具有光谱响应宽、电荷分离效率优和稳定性高等优势,极大地提高了光催化性能^[4]。例如,过渡金属氧化物半导体五氧化二钒(V_2O_5),能带间隙窄(≈ 2.19 eV),具有合适的能量频带边缘($E_{CB}=0.81$ eV, $E_{VB}=3.0$ eV),能够与 $g-C_3N_4$ ($E_{CB}=1.14$ eV, $E_{VB}=1.59$ eV)很好地匹配,形成稳定状态的Z型 $V_2O_5/g-C_3N_4$ 异质结,该异质结曾被用于催化有机污染物的光降解^[5]。然而,Z型 $V_2O_5/g-C_3N_4$ 异质结光催化剂在有机合成中的应用尚未报道。

喹啉酮化合物是一类广泛存在于天然生物碱和药物分子中的重要氮杂环分子骨架^[6]。在喹啉酮骨架上引入杂原子功能基团如膦基团,可有望改善其生理活性和药物活性,但目前仍然缺乏合成该类分子骨架的有效手段。南华大学化学化工学院何卫民课题组^[7]致力于光、电催化的功能分子骨架多样性的高效绿色化学合成,建立了“基于一物多用策略的清洁有机合成”体系。近日,该课题组^[8]将Z型 $V_2O_5/g-C_3N_4$ 异质结光催化剂引入到可见光氧化还原催化反应领域,实现了温和条件下未活化烯烃修饰的喹啉酮与芳基氧膦等自由基前体的串联偶联反应,构筑了一系列喹啉酮并环衍生物(Scheme 1)。

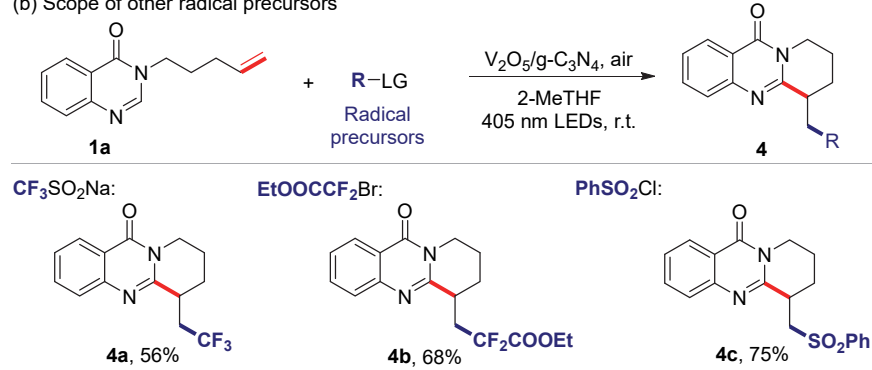
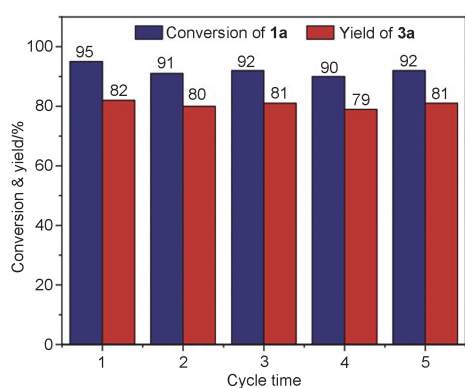
该反应底物适用范围广,官能团兼容性好,具有良好的区域选择性。含有一系列功能基团,如氨基、卤素、炔基和 $N-(\alpha$ -甲基乙炔基-2-芳基)等的喹啉酮骨架(**1**)以及各种对称和非对称结构的芳基氧膦(**2**),均能以中等到良好的收率转化为相应的膦酰化喹啉酮并环骨架(**3a~3i**)。为了验证该反应的实用性,作者尝试扩大量反应(4 mmol),以67%收率得到1.1 g产物**3a**(Scheme 1a)。此外,作者对Z型 $V_2O_5/g-C_3N_4$ 异质结光催化剂的可重复利用性进行了验证,发现催化剂循环使用5次时,催化效率仍未发生变化(图1)。

作者发展的Z型 $V_2O_5/g-C_3N_4$ 异质结光催化策略也适用于其他自由基前体(Scheme 1b),如三氟甲基亚磺酸钠、溴代二氟烷基化试剂及苯磺酰氯,以良好的收率分别得到三氟甲基、二氟烷基和苯磺酰基修饰的喹啉酮并环骨架(**4a~4c**)。

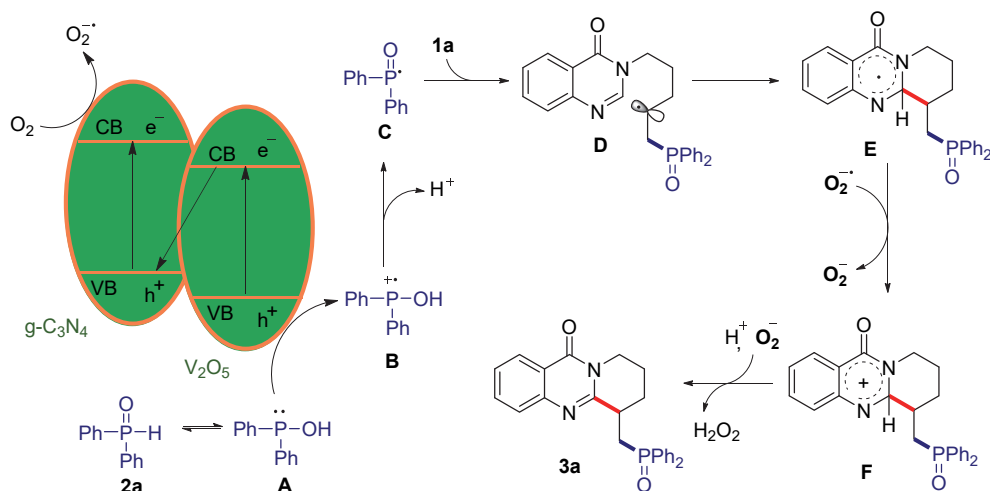
* Corresponding author. E-mail: xjiang@chem.ecnu.edu.cn. Published online February 5, 2023.

(a) Scope of alkene-functionalized quinazolin-4(3*H*)-ones and phosphine oxides

(b) Scope of other radical precursors

图式 1 可见光诱导 $V_2O_5/g-C_3N_4$ 催化未活化烯烃串联反应Scheme 1 Visible light-induced $V_2O_5/g-C_3N_4$ catalyzed cascade reactions of unactivated alkenes图 1 $V_2O_5/g-C_3N_4$ 催化剂的重复利用测试Figure 1 Reusability of $V_2O_5/g-C_3N_4$

根据机理实验, 作者提出了可能的反应机理 (Scheme 2). $V_2O_5/g-C_3N_4$ 被光激发后, V_2O_5 导带(CB)上的光生电子与 $g-C_3N_4$ 价带(VB)上的光生空穴迅速复合, 导致 $g-C_3N_4$ 的导带上无法与本体空穴复合的电子发生单电子转移(SET)过程, 且与分子氧(空气中)反应生成超氧阴离子自由基($O_2^{\cdot-}$). V_2O_5 价带上的空穴氧化芳基氧膦 **2a** 产生自由基阳离子 **B**, 去质子化产生二苯基氧膦自由基 **C**, 随后 **C** 对 **1a** 中的双键进行加成反应生成新的自由基物种 **D**. **D** 发生分子内亚胺加成环化反应得到中间体 **E**, 在超氧自由基作用下进一步得到正离子中间体 **F**, 最后去质子化得到目标产物 **3a**.



图式 2 反应机理

Scheme 2 Proposed reaction mechanism

综上所述, 何卫民课题组报道了可见光诱导 Z 型 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 异质结催化非活化烯烃的串联环化反应, 构筑了一系列喹啉酮并环骨架. 该 Z 型 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 异质结催化剂制备简单, 热稳定性和催化效率高, 可多次重复利用, 具有良好的应用前景.

References

- [1] Matsui, J.; Lang, S.; Heitz, D.; Molander, G. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 2563.
- [2] Savateev, A.; Ghosh, I.; König, B.; Antonietti, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 15936.
- [3] Ghosh, I.; Khamrai, J.; Savateev, A.; Shlapakov, N.; Antonietti, M.; König, B. *Science* **2019**, *365*, 360.
- [4] Fu, J.; Yu, J.; Jiang, C.; Cheng, B. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1701503.
- [5] Hong, Y.; Jiang, Y.; Li, C.; Fan, W.; Yan, X.; Yan, M.; Shi, W. *Appl. Catal. B* **2016**, *180*, 663.
- [6] Rina, D.; Dinesh, K.; Meenakshi, D. *Anti-Cancer Agent. Med. Chem.* **2021**, *21*, 1350.
- [7] Jiang, J.; Xiao, F.; He, W.-M.; Wang, L. *Chin. Chem. Lett.* **2021**, *32*, 1637.
- [8] Gui, Q.-W.; Teng, F.; Yu, P.; Wu, Y.-F.; Nong, Z.-B.; Yang, L.-X.; Chen, X.; Yang, T.-B.; He, W.-M. *Chin. J. Catal.* **2023**, *44*, 111.

(Zhao, C.)