

热延迟荧光(TADF)光敏剂的设计合成及其光催化脱卤反应性能研究

刘亚鑫 张 渔 罗书平*

(浙江工业大学化学工程学院 杭州 310014)

摘要 以提高光催化效率为目的,设计并合成了一种三咔唑基苯二腈类的热延迟荧光(TADF)光催化剂,建立了在室温下光诱导的芳基卤代物的脱卤反应体系,以 TADF 为光催化剂,二硫醚为氢转移催化剂,不同的有机卤化物(包括 C—Br 键和 C—Cl 键)都可以实现脱卤,且能得到中等至优异的产量.相较于热延迟荧光材料的代表 2,4,5,6-四(9H-咔唑-9-基)异酞腈(4CzIPN),设计合成的 4-(*N,N*-二甲氨基)-3,5,6-三(9-咔唑基)邻苯二腈(3CzDMAPN)具有更高催化效率和专一性.

关键词 光催化;脱卤;热延迟荧光(TADF)

Design and Synthesis of Thermal Delayed Fluorescence (TADF) Photocatalyst and Its Photocatalytic Dehalogenation Performance

Liu, Yaxin Zhang, Yu Luo, Shuping*

(College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014)

Abstract In order to improve the photocatalytic efficiency, a kind of thermal delayed fluorescence (TADF) photocatalyst of tricarbazolyl phthalonitrile was designed and synthesized. A system for the dehalogenation of aryl halohydrocarbons was established, using TADF material as photocatalyst and disulfide as hydrogen transfer catalyst. Different organic halides (including C—Br bonds and C—Cl bonds) can be dehalogenated with moderate to excellent yields. Compared with 2,4,5,6-tetrakis-(carbazol-9-yl)-1,3-dicyanobenzene (4CzIPN), the representative thermal delayed fluorescent material, 4-(*N,N*-dimethylamino)-3,5,6-tri(9-carbazolyl)phthalonitrile (3CzDMAPN) has higher catalytic efficiency and specificity.

Keywords photocatalysis; dehalogenation; thermal delayed fluorescence (TADF)

随着工业的发展,环境中的有机污染物一直都在持续增加^[1],其中有机卤化物的种类繁多且数量庞大^[2].由于有机卤化物难于生物降解,给环境造成了巨大的负担.因此脱卤反应不仅是最经典的有机基础反应之一^[3],也是一个给环境“解毒”的重要手段^[4-5].在传统的脱卤方法中,使用 Bu_3SnH ^[6]和 SmI_2 ^[7]进行的自由基反应的应用是非常重要的,但是这些金属试剂的使用却可能给环境造成二次污染.为了避免有毒金属元素对环境 and 人体的影响,目前已经开发出了使用强碱催化的 C—X 键还原氢化^[8-10].使用过渡金属催化剂(例如钯^[11-13]或锌^[14-15])进行脱卤加氢也是一种非常有效的策略.在生物化学领域,也开发出了利用微生物进行脱卤的方法^[16-18].然而这些方法往往需要昂贵的过渡金属催化

剂、严苛的反应条件(如高温高压、强酸强碱)或化学计量的氧化剂,因此开发出一种反应条件温和、绿色高效的脱卤方法是非常必要的.

光催化具有绿色环保、反应条件温和及普适性较好等优点,已经成为有机合成一个重要的领域.光催化是脱卤的一个重要手段,它避免了传统脱卤方法对环境的二次污染.

近年来,出现了利用过渡金属光催化剂^[19-21]、紫外光^[22-23]和非均相光催化剂^[24]实现光催化脱卤的报道.2016年,Stephenson等^[20]开发了一种结合光氧化还原催化和硅烷介导的原子转移完成碳-溴化物键的加氢脱溴方法(Scheme 1, A).2019年,Li等^[23]报道了在室温下在空气气氛中紫外光诱导的 C—X 键的无金属还原反应

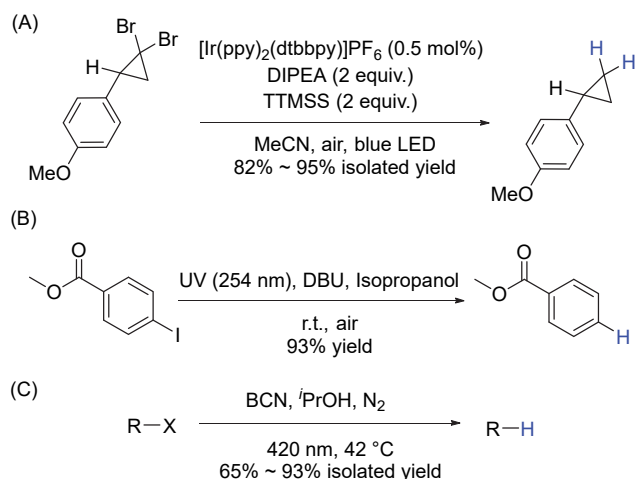
* Corresponding author. E-mail: luoshuping@zjut.edu.cn

Received November 11, 2022; revised January 25, 2023; published online March 23, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21376222) and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (No. LY18B060011).

国家自然科学基金(No. 21376222)及浙江省自然科学基金(No. LY18B060011)资助项目.

(Scheme 1, B). 2021 年, Wang 等^[24]报道了一个碳氮化硼 (BCN) 陶瓷催化的可见光下还原有机卤化物的体系 (Scheme 1, C). 考虑到环境的可持续性, 开发一种无金属、绿色经济的光催化脱卤策略是非常必要的. 然而光催化性能在我们研究光催化脱卤过程中起到了决定性作用, 相比前人做出的努力, 我们所开发的光催化剂以及脱卤过程反应条件更绿色经济, 底物范围更广, 并且得到的产物产率更高.



图式 1 过渡金属催化脱卤、紫外光催化脱卤及非均相催化脱卤

Scheme 1 Transition metal-catalyzed dehalogenation, UV-catalyzed dehalogenation and heterogeneously catalyzed dehalogenation reactions

1 结果与讨论

共轭芳香胺已被确定为某些光诱导反应中有用的光氧化还原催化剂^[25-26], 有可能用于有机卤化物的脱卤氢化, 因此设计并合成了 3 个三咔唑基苯二腈: 4-(*N,N*-二甲氨基)-3,5,6-三(9-咔唑基)邻苯二腈(3CzDMAPN)、4-(*N,N*-二甲氨基)-2,5,6-三(9-咔唑基)邻苯二腈(3CzDMAIPN)和 5-(*N,N*-二甲氨基)-2,3,6-三(9-咔唑基)邻苯二腈(3CzDMATPN)(图 1), 并测试了它们的光物理和电化学性质, 发现其氧化还原能力较强. 3CzDMAPN 和 3CzDMAIPN 表现出来的性质使其有用作脱卤反应光催化剂的潜力.

使用 3CzDMAPN (2 mol%) 为光催化剂, 二苯二硫醚(30 mol%) 为氢转移的助催化剂, H_2O 为氢源, 二甲基亚砜(DMSO) 为溶剂, 4-溴苯腈(0.5 mmol) 为模板底物, 探究了有机卤化物的脱卤氢化的反应条件. 经过 20 W 的 365 nm LED 灯为光源照射 24 h, 得到了少量的脱卤产物(表 1, Entry 1). 通过添加有机碱, 可以一定程度上提高反应的转化率(表 1, Entries 2~4), 但是无机碱似乎并不行(表 1, Entries 5~7). 最终确定甲酸钠为最优的添加剂, 经过 24 h 的光照得到了 87% 的脱卤产物(表 1, Entry 8). 甲酸钠可以促进氢转移的现象与前人研究的结果一致^[27].

接着, 对光催化剂的催化性能进行了研究. 与 3CzDMAPN 相比, 3CzDMAIPN 和 3CzDMATPN 作催化剂时反应的收率稍低(表 1, Entries 9, 10). 以热延迟荧光材料 2,4,5,6-四(9*H*-咔唑-9-基)异酞腈(4CzIPN)和 2,4,5,6-四(二苯胺基)-间苯二腈(4DPAIPN)作光催化剂时, 分别得到 53% 和 47% 的产物, 这是因为在反应中产生了更多的副反应(表 1, Entries 11, 12). 而五咔唑基苯腈(5CzBN)在该条件下并不能催化该反应. 接着, 考察了溶剂对反应体系的影响, 发现极性溶剂 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)最有助于反应的进行(表 1, Entries 14~18). 这可能是因为 DMAc 对所有原料的溶解能力更强, 使得反应物之间能更好地接触. 还尝试了其他硫醚或硫醇对反应的助催化作用, 如二正丙基二硫醚(表 1, Entry 19)、二异丙基二硫醚(表 1, Entry 20)、二环己基二硫醚(表 1, Entry 21)、二叔丁基二硫醚(表 1, Entry 22)、三异丙基硅烷硫醇(表 1, Entry 23)和 2,4,6-三异丙基苯硫酚(表 1, Entry 24). 从整体上可以看出, 二硫醚的催化效率要比硫醇或硫酚要好, 这可能是因为二硫醚中的 S—S

接着, 对光催化剂的催化性能进行了研究. 与 3CzDMAPN 相比, 3CzDMAIPN 和 3CzDMATPN 作催化剂时反应的收率稍低(表 1, Entries 9, 10). 以热延迟荧光材料 2,4,5,6-四(9*H*-咔唑-9-基)异酞腈(4CzIPN)和 2,4,5,6-四(二苯胺基)-间苯二腈(4DPAIPN)作光催化剂时, 分别得到 53% 和 47% 的产物, 这是因为在反应中产生了更多的副反应(表 1, Entries 11, 12). 而五咔唑基苯腈(5CzBN)在该条件下并不能催化该反应. 接着, 考察了溶剂对反应体系的影响, 发现极性溶剂 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)最有助于反应的进行(表 1, Entries 14~18). 这可能是因为 DMAc 对所有原料的溶解能力更强, 使得反应物之间能更好地接触. 还尝试了其他硫醚或硫醇对反应的助催化作用, 如二正丙基二硫醚(表 1, Entry 19)、二异丙基二硫醚(表 1, Entry 20)、二环己基二硫醚(表 1, Entry 21)、二叔丁基二硫醚(表 1, Entry 22)、三异丙基硅烷硫醇(表 1, Entry 23)和 2,4,6-三异丙基苯硫酚(表 1, Entry 24). 从整体上可以看出, 二硫醚的催化效率要比硫醇或硫酚要好, 这可能是因为二硫醚中的 S—S

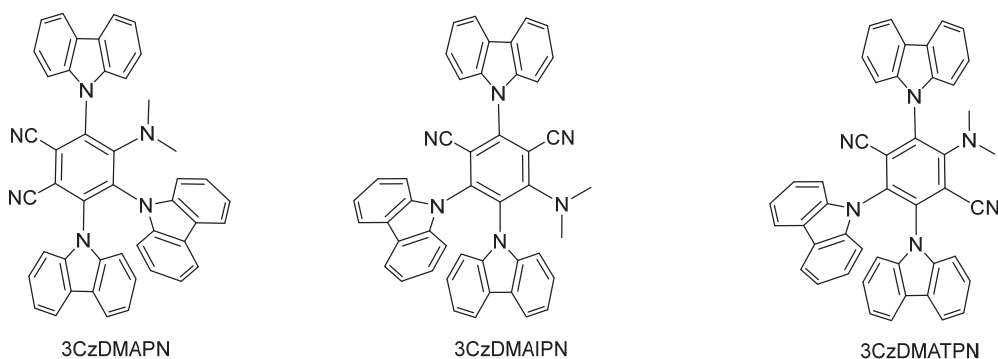
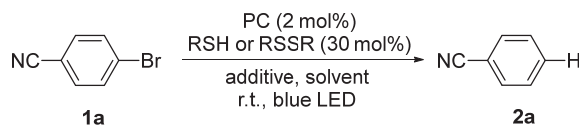


图 1 3CzDMAPN, 3CzDMAIPN 和 3CzDMATPN 的结构
Figure 1 Structures of 3CzDMAPN, 3CzDMAIPN and 3CzDMATPN

表 1 反应条件优化^a
Table 1 Optimization of reaction conditions



Entry	Photocatalyst	Solvent	RSH or RSSR	Additive	Yield/% ^b
1	3CzDMAPN	DMSO	(PhS) ₂	None	12
2	3CzDMAPN	DMSO	(PhS) ₂	AcONa	38
3	3CzDMAPN	DMSO	(PhS) ₂	DIPEA	46
4	3CzDMAPN	DMSO	(PhS) ₂	HCOOK	74
5	3CzDMAPN	DMSO	(PhS) ₂	Cs ₂ CO ₃	n.d.
6	3CzDMAPN	DMSO	(PhS) ₂	Na ₂ CO ₃	n.d.
7	3CzDMAPN	DMSO	(PhS) ₂	K ₃ PO ₄	0.5
8	3CzDMAPN	DMSO	(PhS) ₂	HCOONa	77
9	3CzDMAIPN	DMAc	(PrS) ₂	HCOONa	71
10	3CzDMATPN	DMAc	(PrS) ₂	HCOONa	74
11	4CzIPN	DMAc	(PrS) ₂	HCOONa	53
12	4DPAIPN	DMAc	(PrS) ₂	HCOONa	47
13	5CzBN	DMAc	(PrS) ₂	HCOONa	n.d.
14	3CzDMAPN	DMF	(PhS) ₂	HCOONa	68
15	3CzDMAPN	DMAc	(PhS) ₂	HCOONa	83
16	3CzDMAPN	CH ₃ CN	(PhS) ₂	HCOONa	56
17	3CzDMAPN	NMP	(PhS) ₂	HCOONa	76
18	3CzDMAPN	EtOAc	(PhS) ₂	HCOONa	49
19	3CzDMAPN	DMAc	(ⁿ PrS) ₂	HCOONa	93
20	3CzDMAPN	DMAc	(ⁱ PrS) ₂	HCOONa	84
21	3CzDMAPN	DMAc	(CyS) ₂	HCOONa	62
22	3CzDMAPN	DMAc	(^t BuS) ₂	HCOONa	65
23	3CzDMAPN	DMAc	Triisopropylsilanethiol	HCOONa	59
24	3CzDMAPN	DMAc	2,4,6-Triisopropylbenzenethiol	HCOONa	52

^a Reaction conditions: 4-bromobenzonitrile **1a** (0.5 mmol), PC (2 mol%), thiol or disulfide (30 mol%), additive (2 equiv.), solvent (3.5 mL), H₂O (0.5 mL), r.t. = room temperature, Ar, 24 h. ^b Product yield determined by GC.

键比硫醇中的 S—H 键更容易断裂, 从而产生游离的硫基自由基. 然后进行了对光源的筛选, 最终确定 365 nm 的 LED 灯最有利于反应的进行. 光照、硫化物助催化剂和氩气氛围是至关重要的, 缺少任意一个条件都会使反应收率急剧下降.

在确定了最佳的实验条件之后, 探究了芳基溴代物的适用范围. 首先研究了不同取代位置对反应的影响, 发现取代位置对于苯腈的脱溴活性影响较小, 活性为: 对位 > 邻位 > 间位, 并以较高的收率(85%~93%)得到脱溴产物(表 2, **2a**). 吸电子基团对反应有着较为积极的影响, 其中大部分都能得到中等或较好的收率(36%~86%). 苯甲酰基、甲氧羰基、甲酰基、甲酸基和硝基取代的溴代物经过 24 h 的光照, 分别能得到 74%、68%、64%、70%和 75%的收率(表 2, **2b**~**2f**). 但是取代基是甲砷基和三氟甲基时, 需要光照 36 h 才能得到 86%和 72%的收率(表 2, **2g**, **2h**). 对于氟基和苯基而言, 即使经过 48 h 的光照也只能得到 36%和 54%的收率(表 2, **2i**, **2j**).

溴苯经过 48 h 的反应, 可以以 50%的收率得到脱溴产物(表 2, **2k**). 缺电子芳烃脱卤效果更好, 可能是缺电子芳烃更容易被激发态的光催化剂还原成自由基负离子, 从而使得溴负离子离去更容易. 对位带有叔丁基、羟基或甲氧基的溴苯即便经过 48 h 的反应, 也只能得到 42%~46%的中等收率(表 2, **2l**~**2n**). 除了苯环上的卤素之外, 六元 N-杂环吡啶上的溴元素同样能够被脱去. 3-溴吡啶经过 48 h 的反应能够得到 52%的收率, 但是 2-溴吡啶却只能得到 13%的收率(表 2, **2o**). 其他稠环芳烃也能以中等收率(55%~68%)得到脱溴产物(表 2, **2p**~**2s**).

在对溴化物进行了详细的探究之后, 我们希望氯代物也能得到同样的效果. 令我们高兴的是, 该光催化体系对含氯芳烃也有不错的效果. 邻位、间位和对位的氯苯腈在 24 h 的光照后分别能获得 91%、82%和 85%的收率(表 3, **4a**). 与含溴芳烃的电子效应类似, 吸电子基团能过活化氯代烃, 而给电子基团则会钝化氯代烃(表 3, **4b**~**4h**).

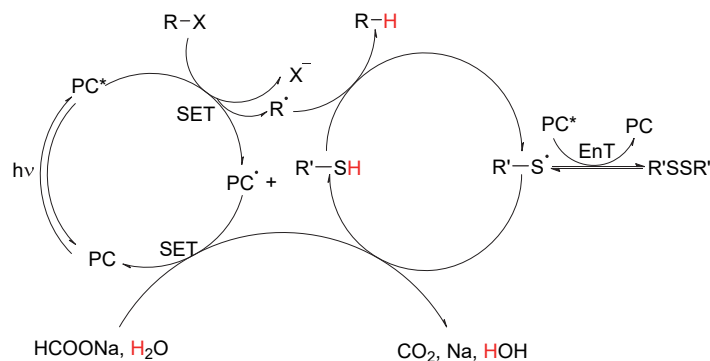
根据 Jui 课题组^[27]和 Gong 课题组^[28]之前的工作, 以及上述的实验数据, 提出一个可能的反应机理(Scheme 2). 光催化剂经过光照跃迁到激发态(PC*), 激发态的光催化剂被有机卤化物猝灭发生单电子转移(SET), 卤素以负离子的形式离去, 产生了光催化剂正离子(PC^{•+})和碳自由基(R[•]), 与此同时, 激发态的光催化剂(PC*)通过能量转移, 将能量转移到二硫醚(R'SSR')中去, 诱使其

均裂产生硫自由基(R'S[•]). 光催化剂正离子(PC^{•+})与甲酸钠发生单电子转移(SET)被还原关闭光催化循环, 甲酸钠被氧化成二氧化碳和钠离子, 同时硫自由基(R'S[•])从水中夺取氢质子生成硫化物(R'SH). 接着硫化物(R'SH)将氢质子传递给碳自由基(R[•])生成产物, 完成氢转移循环.

表 2 芳基溴代物的底物拓展^{a,b}
Table 2 Scope of aromatic bromides

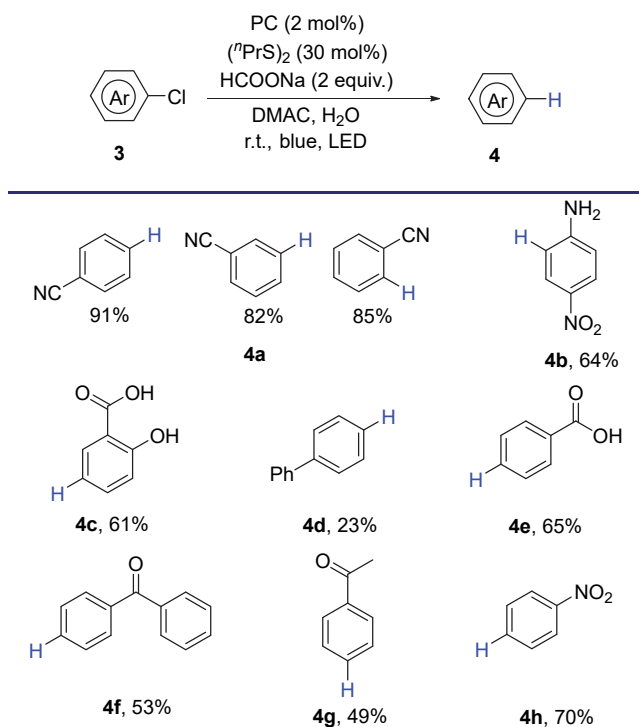
$\text{Ar-Br} \xrightarrow[\text{DMAC, H}_2\text{O, r.t., blue LED}]{\text{PC (2 mol\%), (}^t\text{PrS)}_2 \text{ (30 mol\%), HCOONa (2 equiv.)}}$ Ar-H					
 93%	 85%	 90%	 74%	 68%	 64%
 70%	 75%	 86%, 36 h	 72%, 36 h	 36%, 48 h	 54%, 48 h
 50%, 48 h	 44%, 48 h	 46%, 48 h	 42%, 48 h	 52%, 48 h	 13%, 48 h
 66%, 48 h	 64%, 48 h	 50%, 48 h	 61%, 36 h	 55%, 48 h	 60%, 48 h
 68%, 48 h	 60%, 48 h	 64%, 48 h	 50%, 48 h	 61%, 36 h	 55%, 48 h
 60%, 48 h	 68%, 48 h	 60%, 48 h	 68%, 48 h	 60%, 48 h	 68%, 48 h

^a Reaction conditions: **1** (0.5 mmol), (^tPrS)₂ (30 mol%), HCOONa (2 equiv.), DMAc (3.5 mL), H₂O (0.5 mL), r.t. = room temperature, Ar, 24 h. ^b Isolated yields were reported.



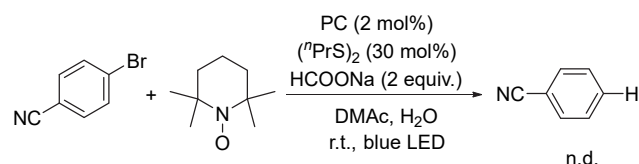
图式 2 可能的机理
Scheme 2 Possible mechanism

表 3 芳基氯代物的底物拓展^{a,b}
Table 3 Scope of aromatic chlorides



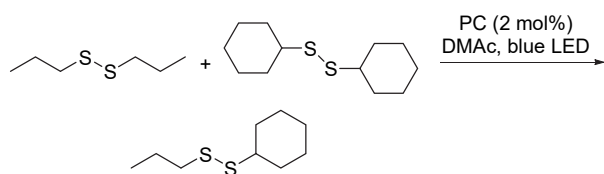
^a Reaction conditions: **3** (0.5 mmol), (ⁿPrS)₂ (30 mol%), HCOONa (2 equiv.), DMAc (3.5 mL), H₂O (0.5 mL), r.t.=room temperature, Ar, 24 h. ^b Isolated yields were reported.

为了探究反应的机理,首先进行了自由基捕获实验(Scheme 3).在标准条件下,向体系中加入自由基捕获剂 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO),没有检测到目标产物,这表明该反应涉及的是自由基过程.



图式 3 自由基捕获实验
Scheme 3 Free radical trapping experiment

随后,对光照下是否能产生硫自由基进行了探究(Scheme 4).在标准条件下,用蓝光照射二丙基二硫化物和二环己基二硫化物的混合溶液,结果检测到了环己



图式 4 硫化物自由基捕获实验
Scheme 4 Sulfide radical capture experiment

基丙基二硫醚的存在,说明在光照和光催化剂的存在下能够产生硫自由基.

2 结论

使用新型 TADF 材料 3-(*N,N*-二甲氨基)-2,4,5-三(9-咔唑基)邻苯二腈(3CzDMAPN)作为光催化剂,二丙基二硫醚作为氢转移催化剂, DMAc 作为溶剂,建立了一个芳基卤代烃脱卤的反应体系.在最优条件下,得到了 13%~93%收率的芳基溴代物脱溴产物,芳基氯代物分别能以 23%~91%的收率得到相应的脱卤产物.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

¹H NMR 和 ¹³C NMR 由 Bruker VANCE III (500 MHz)核磁共振仪测定,内标为四甲基硅烷(TMS),溶剂为氘代氯仿或氘代二甲基亚砜.气相色谱由浙江福立立的 GC-9720 气相色谱仪测定.所有试剂均为市售的分析纯试剂,未经纯化直接使用.

3.2 实验方法

3.2.1 三咔唑基苯二腈的合成

以 4-(*N,N*-二甲氨基)-3,5,6-三(9-咔唑基)邻苯二腈(3CzDMAPN)为例.

在氮气保护下,将 0.5 g 四氟邻苯二腈(2.5 mmol)和 0.016 g 铜粉(10 mol%)装入带有磁力搅拌的史莱克瓶中,使用分析级的 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF) (15 mL)作为反应溶剂,在 135 °C 的油浴锅中反应 4 h.反应结束后,将反应液中过量的铜粉过滤,滤液中加入 30 mL 水,乙酸乙酯萃取(30 mL×3),有机相用 Na₂CO₃干燥,随后蒸除溶剂,所得粗品经柱层析(石油醚/乙酸乙酯, *V*:*V*=10:1~4:1)纯化得到白色固体 4-(*N,N*-二甲氨基)-3,5,6-三氟邻苯二腈(3FDMAPN).

之后在氮气保护下将 0.9 g 咔唑(5 mmol)装入带有磁力搅拌的史莱克瓶中,使用超干的四氢呋喃(THF, 25 mL)作为反应溶剂.在冰浴下分批加入 0.8 g NaH,加入完毕后撤去冰浴,在常温下搅拌 30 min.然后在冰浴下缓慢加入 4-(*N,N*-二甲氨基)-3,5,6-三氟邻苯二腈(3FDMAPN) (1 mmol),加入完毕后在常温下搅拌 24 h.反应完毕后,加入少量的水淬灭过量的 NaH,然后使用旋转蒸发仪除去溶剂得到粗品.粗品经柱层析(石油醚/乙酸乙酯, *V*:*V*=12:1~2:1)纯化,得到的产物为黄色固体以 4-(*N,N*-二甲氨基)-3,5,6-三(9-咔唑基)邻苯二腈(3CzDMAPN).

3.2.2 芳基卤代物的脱卤

将芳基卤代物(0.5 mmol)、光催化剂(2 mol%)、硫醇

或二硫化物(30 mol%)和添加物(2 equiv.)装入到带有聚四氟乙烯涂层搅拌子的史莱克试管中,使用双排管将史莱克管中的空气置换为Ar,将分析级的指定溶剂(4 mL)加入到史莱克管中.然后将史莱克管置于距离LED (20 W)灯 2 cm 处,搅拌反应,过程中使用风扇将反应温度控制在 25 °C 左右.使用气相色谱仪追踪反应,反应完成后,向反应液中加入 15 mL 水,然后用乙酸乙酯(10 mL×3)萃取.有机相使用无水硫酸钠干燥,然后使用旋转蒸发仪除去溶剂,所得粗品用柱层析纯化,得到目标化合物.

苯甲腈(**2a**): 无色液体, 产量 47.9 mg, 产率 93%; 产量 43.8 mg, 产率 85%; 产量 46.4 mg, 产率 90%. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.69~7.55 (m, 3H), 7.47 (t, *J*=7.8 Hz, 2H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ: 132.78, 132.12, 129.13, 118.82, 112.43.

二苯甲酮(**2b**): 白色固体, 76.5 mg, 产率 74%. m.p. 47 °C (lit.^[29] 47 °C); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.89~7.74 (m, 4H), 7.69~7.56 (m, 2H), 7.53~7.47 (m, 4H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ: 196.72, 137.64, 132.39, 130.04, 128.27.

苯甲酸甲酯(**2c**): 无色液体, 46.3 mg, 产率 68%. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 8.06~8.01 (m, 2H), 7.57~7.48 (m, 1H), 7.40 (dd, *J*=8.5, 7.1 Hz, 2H), 3.88 (s, 3H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ: 166.98, 132.83, 130.18, 129.52, 128.27, 51.95.

苯甲醛(**2d**): 无色液体, 33.9 mg, 产率 64%. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 9.96 (s, 1H), 7.85~7.78 (m, 2H), 7.60~7.50 (m, 1H), 7.50~7.43 (m, 2H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ: 192.31, 136.40, 134.40, 129.66, 128.93.

苯甲酸(**2e**): 白色固体, 42.7 mg, 产率 70%. m.p. 120 °C (lit.^[30] 122 °C); ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.95 (s, 1H), 7.99~7.93 (m, 2H), 7.65~7.58 (m, 1H), 7.53~7.46 (m, 2H); ¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 167.35, 132.84, 130.83, 129.29, 128.56.

硝基苯(**2f**): 黄色液体, 46.2 mg, 产率 75%. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 8.23~8.18 (m, 2H), 7.73~7.66 (m, 1H), 7.58~7.51 (m, 2H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ: 148.18, 134.60, 129.30, 123.42.

甲基苯基砷(**2g**): 白色固体, 67.2 mg, 产率 86%. m.p. 86.1 °C (lit.^[31] 86 °C); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.98~7.92 (m, 2H), 7.70~7.63 (m, 1H), 7.61~7.55 (m, 2H), 3.06 (s, 3H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ: 140.63, 133.68, 129.36, 127.33, 44.47.

三氟甲基苯(**2h**): 无色液体, 52.6 mg, 产率 72%. ¹H

NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.68 (d, *J*=7.5 Hz, 2H), 7.59 (t, *J*=7.4 Hz, 1H), 7.52 (t, *J*=7.6 Hz, 2H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ: 131.70, 128.68, 125.21, 125.18, 125.14, 125.11, 123.19.

氟苯(**2i**): 无色液体, 17.3 mg, 产率 36%. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.45~7.37 (m, 2H), 7.25~7.18 (m, 1H), 7.18~7.10 (m, 2H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ: 163.95, 162.00, 130.03, 129.97, 124.04, 124.01, 115.44, 115.27.

联苯(**2j**): 白色固体, 41.6 mg, 产率 54%. m.p. 68.5 °C (lit.^[32] 70 °C); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.67~7.62 (m, 4H), 7.48 (dd, *J*=8.4, 7.0 Hz, 4H), 7.43~7.36 (m, 2H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ: 141.28, 128.76, 127.26, 127.18.

苯(**2k**): 无色液体, 19.5 mg, 产率 50%. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.54 (s, 6H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ: 128.49.

叔丁基苯(**2l**): 无色液体, 29.5 mg, 产率 44%. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.65~7.56 (m, 2H), 7.51 (dd, *J*=8.4, 7.2 Hz, 2H), 7.38 (d, *J*=7.3 Hz, 1H), 1.55 (s, 9H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ: 151.20, 128.23, 125.59, 125.38, 34.79, 31.54.

苯酚(**2m**): 无色液体, 21.6 mg, 产率 46%. ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 9.34 (d, *J*=2.6 Hz, 1H), 7.21~7.13 (m, 2H), 6.82~6.74 (m, 3H); ¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 157.82, 130.03, 129.82, 129.58, 119.47, 119.27, 115.72, 115.44.

苯甲醚(**2n**): 无色液体, 22.7 mg, 产率 42%. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.45~7.33 (m, 2H), 7.07~7.03 (m, 1H), 7.02~6.99 (m, 1H), 3.88 (s, 3H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ: 159.68, 129.51, 120.71, 113.98, 55.13.

吡啶(**2o**): 无色液体. 产量 20.6 mg, 产率 52%; 产量 5.1 mg, 产率 13%. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 8.54~8.49 (m, 2H), 7.56 (tt, *J*=7.5, 1.9 Hz, 1H), 7.20~7.14 (m, 2H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ: 149.74, 135.82, 135.81, 123.61.

吡啶(**2p**): 灰白色固体, 55.2 mg, 产率 66%. m.p. 243 °C (lit.^[33] 245 °C); ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 11.25 (s, 1H), 8.11 (d, *J*=7.7 Hz, 2H), 7.51 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.43~7.36 (m, 2H), 7.17 (t, *J*=7.4 Hz, 2H); ¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 140.19, 125.95, 122.87, 120.59, 118.93, 111.38.

萘(**2q**): 白色固体, 产量 41.0 mg, 产率 64%; 产量 35.9 mg, 产率 56%. m.p. 81 °C (lit.^[34] 80 °C); ¹H NMR

(500 MHz, CDCl_3) δ : 7.94~7.87 (m, 4H), 7.54 (dd, $J=6.3, 3.2$ Hz, 4H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 133.51, 127.92, 125.85.

喹啉(**2r**): 无色液体, 产量 39.4 mg, 产率 61%; 产量 35.5 mg, 产率 55%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.86 (dd, $J=4.3, 1.8$ Hz, 1H), 8.06 (ddd, $J=25.0, 8.3, 1.4$ Hz, 2H), 7.74~7.60 (m, 2H), 7.46 (ddd, $J=8.1, 6.8, 1.2$ Hz, 1H), 7.28 (dd, $J=8.2, 4.2$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 150.34, 148.27, 135.94, 129.42, 129.38, 128.23, 127.74, 126.46, 121.00.

异喹啉(**2s**): 无色液体, 38.7 mg, 产率 60%; 38.7 mg, 产率 60%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 9.20 (s, 1H), 8.48 (d, $J=5.7$ Hz, 1H), 7.87 (dd, $J=8.2, 1.2$ Hz, 1H), 7.72 (dd, $J=8.2, 1.1$ Hz, 1H), 7.63~7.48 (m, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 152.48, 142.98, 135.70, 130.25, 128.63, 127.53, 127.16, 126.39, 120.38.

苯甲腈(**4a**): 无色液体, 产量 46.9 mg, 产率 91%; 产量 42.3 mg, 产率 82%; 产量 43.8 mg, 产率 85%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.69~7.55 (m, 3H), 7.47 (t, $J=7.8$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 132.78, 132.12, 129.13, 118.82, 112.43.

对硝基苯胺(**4b**): 黄色固体, 44.2 mg, 产率 64%. m.p. 146 $^{\circ}\text{C}$ (lit.^[35] 146.2 $^{\circ}\text{C}$); ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.95 (d, $J=9.1$ Hz, 2H), 6.71 (s, 2H), 6.61 (d, $J=9.2$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (126 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 157.34, 135.38, 126.82, 112.85.

水杨酸(**4c**): 白色固体, 42.1 mg, 产率 61%. m.p. 45.5 $^{\circ}\text{C}$ (lit.^[37] 157 $^{\circ}\text{C}$); ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.80 (dd, $J=7.9, 1.8$ Hz, 1H), 7.49 (ddd, $J=8.7, 7.3, 1.8$ Hz, 1H), 6.97~6.86 (m, 2H); ^{13}C NMR (126 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 172.41, 161.64, 137.15, 130.71, 119.57, 117.52, 112.35.

联苯(**4d**): 白色固体, 17.7 mg, 产率 23%. m.p. 68.5 $^{\circ}\text{C}$ (lit.^[32] 70 $^{\circ}\text{C}$); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.67~7.62 (m, 4H), 7.48 (dd, $J=8.4, 7.0$ Hz, 4H), 7.43~7.36 (m, 2H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 141.28, 128.76, 127.26, 127.18.

苯甲酸(**4e**): 白色固体, 39.7 mg, 产率 65%. m.p. 120.3 $^{\circ}\text{C}$ (lit.^[30] 120.3 $^{\circ}\text{C}$); ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.95 (s, 1H), 7.99~7.93 (m, 2H), 7.65~7.58 (m, 1H), 7.53~7.46 (m, 2H); ^{13}C NMR (126 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 167.35, 132.84, 130.83, 129.29, 128.56.

二苯甲酮(**4f**): 白色固体, 48.3 mg, 产率 53%. m.p. 47.5 $^{\circ}\text{C}$ (lit.^[29] 47 $^{\circ}\text{C}$); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.89~7.74 (m, 4H), 7.69~7.56 (m, 2H), 7.53~7.47 (m,

4H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 196.72, 137.64, 132.39, 130.04, 128.27.

苯乙酮(**4g**): 无色液体, 29.4 mg, 产率 49%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.85~7.79 (m, 1H), 7.44~7.37 (m, 0H), 7.33~7.25 (m, 1H), 2.43 (s, 1H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 197.72, 137.03, 132.93, 128.45, 128.16, 26.37.

硝基苯(**4h**): 黄色液体, 43.1 mg, 产率 70%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.23~8.18 (m, 2H), 7.73~7.66 (m, 1H), 7.58~7.51 (m, 2H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 148.18, 134.60, 129.30, 123.42.

辅助材料(Supporting Information) 热延迟荧光(TA-DF)新型光敏剂的反应条件筛选数据和表征数据, 以及合成的芳基卤代物的表征数据. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Zeghioud, H.; Khellaf, N.; Djelal, H.; Amrane, A. *Chem. Eng. Commun.* **2016**, *203*, 1415.
- [2] Atashgahi, S.; Häggblom, M. M.; Smidt, H. *Environ. Microbiol.* **2018**, *20*, 934.
- [3] Alonso, F.; Beletskaya, I. P.; Yus, M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4009.
- [4] Harrad, S.; Robson, M.; Hazrati, S.; Hazrati, S.; Baxter-Plant, V.; Deplanche, K.; Redwood, M.; Macaskie, L. *J. Environ. Monit.* **2007**, *9*, 314.
- [5] Shen, Y. F.; Zhao, R.; Wang, J. F.; Chen, X. X.; Ge, X. L.; Chen, M. D. *Waste Manage.* **2016**, *49*, 287.
- [6] Chatgililoglu, C.; Ingold, K. U.; Scaiano, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7739.
- [7] Szostak, M.; Spain, M.; Procter, D. *J. Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 9155.
- [8] Liu, W.; Hou, F. Y. *Tetrahedron* **2017**, *73*, 931.
- [9] Zheng, H. X.; Shan, X. H.; Qu, J. P.; Kang, Y. B. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 5114.
- [10] Dewanji, A.; Mück-Lichtenfeld, C.; Studer, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 6749.
- [11] Bhattacharjya, A.; Klumphu, P.; Lipshutz, B. H. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1122.
- [12] Pyo, A.; Kim, S.; Kumar, M. R.; Byeun, A.; Eom, M. S.; Han, M. S.; Lee, S. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 5207.
- [13] Suzuka, T.; Sueyoshi, H.; Maehara, S.; Ogasawara, H. *Molecules* **2015**, *20*, 9906.
- [14] Isley, N. A.; Hageman, M. S.; Lipshutz, B. H. *Green Chem.* **2015**, *17*, 893.
- [15] Hekmatshoar, R.; Sajadi, S.; Heravi, M. M. *J. Chin. Chem. Soc.* **2008**, *55*, 616.
- [16] Fincker, M.; Spormann, A. M. *Annu. Rev. Biochem.* **2017**, *86*, 357.
- [17] Padilla-Crespo, E.; Yan, J.; Swift, C.; Wagner, D.; Chourey, K.; Hettich, R.; Ritalahti, K.; Löffler, F. *Appl. Environ. Microbiol.* **2014**, *80*, 808.
- [18] Payne, K. A. P.; Quezada, C. P.; Fisher, K.; Dunstan, M. S.; Collins, F. A.; Sijts, H.; Levy, C.; Hay, S.; Rigby, S. E. J.; Leys, D. *Nature* **2015**, *517*, 513.
- [19] Michelet, B.; Deldaele, C. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 3576.
- [20] Devery, J. J.; Nguyen, J. D.; Dai, C. H.; Stephenson, C. R. J. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 5962.
- [21] Kim, H.; Lee, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 12303.
- [22] Fukuyama, T.; Fujita, Y.; Miyoshi, H.; Ryu, I.; Kao, S.; Wu, Y.

- Chem. Commun.* **2018**, 54, 5582.
- [23] Cao, D. W.; Yan, C. X.; Zhou, P. P.; Zeng, H. Y.; Li, C. J. *Chem. Commun.* **2019**, 55, 767.
- [24] Yuan, T.; Zheng, M. F.; Markus, A.; Wang, X. C. *Chem. Sci.* **2021**, 12, 6323.
- [25] McCarthy, B. G.; Pearson, R. M.; Lim, C.-H.; Stator, S. M.; Damrauer, N. H.; Miyake, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 5088.
- [26] Noto, N.; Koike, T.; Akita, M. *ACS Catal.* **2019**, 9, 4382.
- [27] Boyington, A. J.; Seath, C. P.; Zearfoss, A. M.; Xu, Z. H.; Jui, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 4147.
- [28] Li, Y. J.; Ye, Z. Q.; Lin, Y. M.; Liu, Y.; Zhang, Y. M. *Nat. Commun.* **2021**, 12, 2894.
- [29] Niu, T. F.; Chen, S. J.; Hong, M.; Zhang, T. H.; Chen, J. Y.; Dong, X. Y.; Ni, B. Q. *Green Chem.* **2020**, 22, 5042.
- [30] Kiyoshi, T.; Rohand, T. *Tetrahedron Lett.* **2020**, 61, 152467.
- [31] Madduluri, V. K.; Baig, N.; Chander, S.; Murugesan, S.; Sah, A. K. *Catal. Commun.* **2020**, 137, 105931.
- [32] Akiyama, T.; Taniguchi, T.; Saito, N.; Doi, R.; Honma, T.; Tameno-ri, Y.; Ohki, Y.; Takahashi, N.; Fujioka, H.; Sato, Y.; Arisawa, M. *Green Chem.* **2017**, 19, 3357.
- [33] Liu, Q.; Liu, Y. X.; Song, H. J.; Song, H. J.; Wang, Q. M. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, 362, 3110.
- [34] Chiou, C. T.; Schmedding, D. W.; Manes, M. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 8840.
- [35] Abdine, R. A. A.; Kurpiak, G.; Walczak, A.; Acash, S. A. A.; Stefankiewicz, A. R.; Monnier, F.; Taillefer, M. *J. Catal.* **2019**, 376, 119.
- [36] Ameen, D.; Snape, T. J. *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56, 1816.

(Zhao, C.)