

介孔 ETS-10 沸石担载 Pd 高效催化内炔氧化制备 1,2-二酮

刘长俊^a 胡慧玲^a 刘宸宏^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 使用担载 Pd 的介孔 ETS-10 (Pd/METS-10) 催化剂在清洁的反应条件下, 实现了内炔氧化合成 1,2-二酮类衍生物。研究发现, 催化剂上高分散的 Pd(II) 和炔烃配位形成电子受体供体复合物(EDX)是反应顺利进行的关键。随后二甲亚砜(DMSO)亲核进攻生成的 EDX, 相继发生加成和消除反应, 从而生成目的产物。Pd/METS-10 催化的内炔氧化反应具有优异的产物选择性和好的底物范围, 能够同时兼容对称/不对称内炔, 且对底物的电子性质和立体效应不敏感。此外, Pd/METS-10 催化剂在反应中表现出优异的重复性能, 在循环使用 5 次后没有明显的活性损失。最后, 根据表征结果和控制实验结果, 提出了 Pd/METS-10 催化的内炔氧化制备 1,2-二酮的反应机理。

关键词 Pd/METS-10; 内炔; 1,2-二酮类衍生物; 电子供体受体复合物; 氧化反应

Pd Supported on Mesoporous ETS-10 Zeolite Catalyst with Superior Catalytic Performances in Synthesizing 1,2-Diones from the Oxidation of Internal Alkynes

Liu, Changjun^a Hu, Huiling^a Liu, Chenghong^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 1,2-dione compounds was synthesized under clean reaction conditions over Pd/METS-10 catalyst. It has been found that the key step of the protocol is forming an electron donor-acceptor complex (EDX), as the coordination of Pd(II) and alkynyl. Then the nucleophilic addition and elimination reactions of dimethyl sulfoxide (DMSO) to the EDX were occurred, affording the target product. Pd/METS-10 catalyzed endo-acetylene oxidation possesses excellent product selectivity and good substrate scope. It is compatible with both symmetric and asymmetric endo-acetylene and is insensitive to the electronic properties and stereoscopic effects of the substrate. In addition, Pd/METS-10 catalyst showed excellent repetition performance in the reaction, with no significant loss of activity after five cycles. Finally, according to the characterization and control experiment results, the reaction mechanism of Pd/METS-10 catalyzed acetylene oxidation to produce 1,2-dione was proposed.

Keywords Pd/METS-10; internal alkyne; 1,2-diketone compound; electron donor-acceptor complex; oxidation reaction

1,2-二酮类是一类重要的精细化学品, 广泛应用于有机合成、先进材料和生物医药等重要领域^[1]。此外, 邻二酮是多种医药中间体的关键结构单元(图 1), 尤其是在含有苯基的 1,2-二酮类化合物中, 表现出了优异的抗肿瘤、抗菌、抗细胞毒性和抑制羧酸酯酶等多种生物活性^[2]。因此, 已经开发出了多种构建 1,2-二酮类化合物的有效策略(Scheme 1)。例如, 甲基酮衍生物的氧化(Scheme 1a)^[3]; 1,3-二酮、 α,β -环氧酮和 α,β -不饱和酮的 C—C 键氧化裂解(Scheme 1b)^[4]以及二芳基乙烯和 1,2-

二芳基乙烷的氧化(Scheme 1c)^[5]。在上述方法中, 除了使用金属有机催化剂、金属盐以外, 还需要使用过量的氧化剂, 不仅导致了反应体系复杂、产物提纯困难, 而且氧化剂的存在会导致 C—O 键或 C=O 键的过度氧化。此外, 上述方法往往反应活性较低, 需要长的反应时间或苛刻的反应条件才能获得理想的产物收率。

考虑到内炔很容易通过 Sonogashira 偶联反应获得, 人们逐渐意识到直接氧化内炔是最直接、有效合成 1,2-二酮的策略。为此, 人们开发了多种氧化内炔合成 1,2-

* Corresponding authors. E-mail: tangtiandi@cczu.edu.cn; 785001159@qq.com

Received January 17, 2023; revised March 3, 2023; published online March 30, 2023.

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。

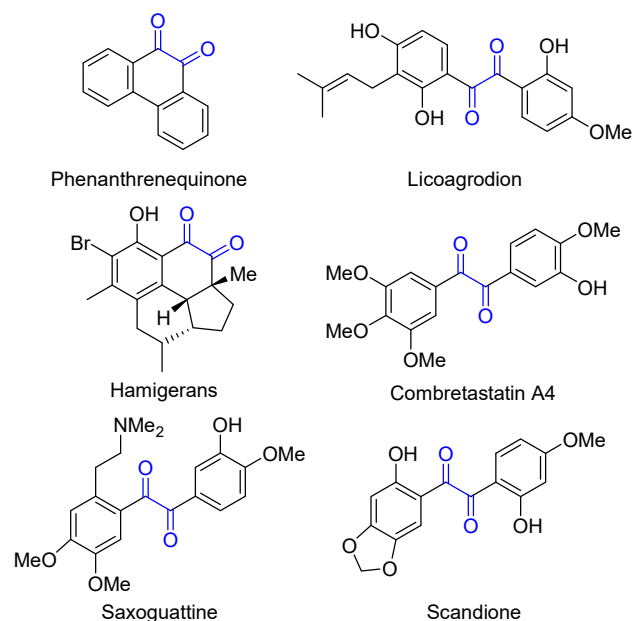


图1 含有1,2-二酮结构单元的一些重要生物碱

Figure 1 Some important bioactive bases containing 1,2-diketone structural units

二酮的方法(Scheme 1d)。但是,在这些方法中,需要使用多种可溶性金属盐、氧化剂,不仅导致体系复杂、产物提纯困难,更重要的是,催化剂低的催化活性往往导致不理想的产物收率。此外,多种金属催化剂容易和炔基配位形成金属背向稳定的电子供体-受体复合物(EDX)^[6],从而和溶剂中痕量的水发生水合反应生成副产物酮,降低了反应的原子经济性。为了提高催化剂的催化活性和避免炔烃的水合副反应,需要使用多种添加剂,比如六氟异丙醇(HFIP)、TfOH 或 NaIO₄ 等。但是,环境不友好添加剂的使用,不仅限制了该方法的工业应用,更重要的是产生大量的固体废弃物,不满足化学界对绿色可持续合成过程的追求。

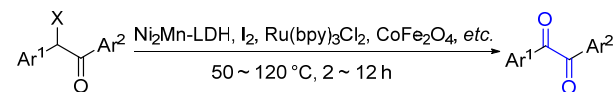
在过去几十年中,已经开发了多种非均相催化剂,如 Pd/C^[7]、Pd/Fe₃O₄^[8]和 Pd/Cu@POP-POP₃^[9]实现了内炔的氧化反应。但是,在这些催化体系中,需要使用可溶性铜盐或吡啶-氮氧化物作为助催化剂。因此,开发一种清洁、绿色的非均相催化体系,在不使用可溶性金属催化剂、添加剂以及氧化剂的条件下高效地合成 1,2-二酮仍然非常重要。

众所周知,沸石分子筛是一类环境友好的非均相催化材料,具有优异的热稳定性和化学稳定性,其作为载体或催化剂已经实现了多种精细化学品的清洁合成^[10]。

ETS-10 是钛硅多孔无机材料,具有好的化学稳定性和热稳定性以及客体分子易于进入的孔道结构。其骨架由电中性的[SiO₄]四面体和带有两个单位负电荷的[TiO₆]八面体通过共享顶点氧原子桥联形成,具有独特的 5 元环、7 元环和 12 元环三维孔道结构,因此导致

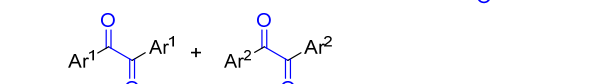
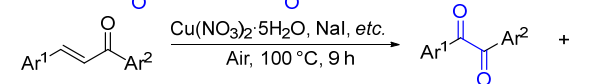
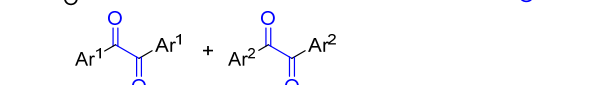
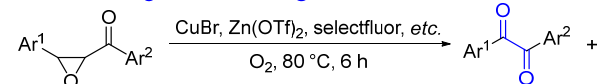
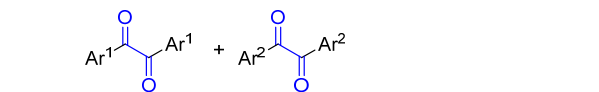
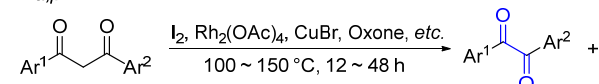
Previous work

(a) Oxidation of methylene ketone derivatives

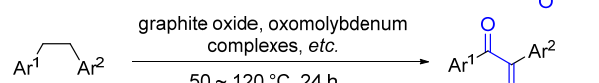
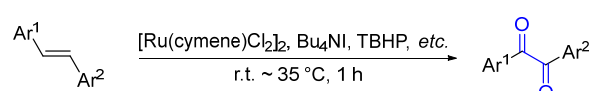


X = H, halo, OH

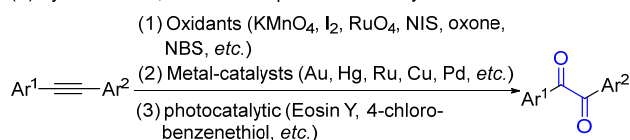
(b) Oxidation cleavage of 1,3-diketones, α,β-epoxy ketones and α,β-unsaturated ketones



(c) Oxidation of stilbenes and 1,2-diarylethanes

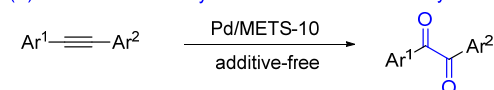


(d) Synthesis of 1,2-diketone compounds from alkynes



This work:

(e) Pd/METS-10-catalyzed oxidation of internal alkynes



图式1 1,2-二酮类化合物合成的一些方案

Scheme 1 Some protocols for synthesis of 1,2-dione compounds

ETS-10 阴离子骨架具有良好的离子交换能力。同时,带有负电子的氧原子能够稳定骨架表面的金属阳离子,这也是 Pd 能够高度分散在 ETS-10 表面的根本原因^[11]。含过渡金属的介孔 ETS-10 沸石既具有杂原子的特殊催化性能,能够对特定的反应有着优越的催化效果,同时又具有大孔径和独特的钛骨架配位,使其具有良好的热稳定性和抗酸性,在催化氧化、离子交换和分子吸附分离等领域有着一定的应用前景^[12]。

因此, 本部分工作使用碱性介孔沸石 ETS-10 (METS-10)作为载体, 通过等体积浸渍法制备质量分数为 1%的 Pd/METS-10 催化剂, 在不使用金属盐、氧化剂和添加剂的清洁条件下实现了内炔的氧化反应(Scheme 1e).

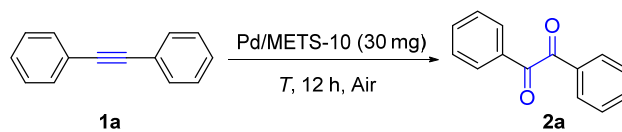
1 结果与讨论

按照之前的工作^[13], 合成了 METS-10 沸石. 采用等体积浸渍法制备了质量分数为 1%的 Pd/METS-10 催化剂. 使用 X 射线粉末衍射(XRD)、N₂ 吸附和 X 射线光电子能谱(XPS)详细表征了两种样品的晶体状态、织构参数以及 Pd/METS-10 催化剂中钯的价态(图 2). 合成的 METS-10 沸石结晶较高, 在负载 Pd 高温煅烧之后, 结构保持完好(图 2a). 两种沸石的吸脱附曲线在相对压力 (p/p_0)为 0.40~0.96 范围内出现了明显的回滞环, 说明晶体内部存在介孔结构(图 2b)^[13], 且两种沸石的介孔孔径集中分布在 10.4 nm. 和 METS-10 相比, Pd/METS-10 孔径没有明显变化, 说明 Pd 在 METS-10 表面高度分散(图 2c). 从图 2d 可以看出, Pd/METS-10 样品在 337.18 和 342.58 eV 处有两个明显的峰, 是典型 PdO_{3d5/2} 的能谱信号, 说明催化剂中 Pd 主要以 PdO 的形式存在.

首先使用二苯乙炔(**1a**)作为模型底物考察了不同催化剂的反应活性和反应条件(表 1). 没有催化剂时, **1a** 的

表 1 反应条件优化^a

Table 1 Reaction condition optimization



Entry	Catalyst	Solvent	Temp./°C	Yield ^b /%
1	None	DMSO	150	n.d. ^c
2	METS-10	DMSO	150	n.d.
3	Pd(NO ₃) ₂ ^d	DMSO	150	41
4	Pd(OAc) ₂ ^d	DMSO	150	37
5	Pd/METS-10	DMSO	150	92
6	Pd/METS-10	DMSO	150	91 ^e
7	Pd/METS-10	Benzene	150	n.d.
8	Pd/METS-10	Cycloethane	150	n.d.
9	Pd/METS-10	1,4-Dioxane	150	n.d.
10	Pd/METS-10	DMF	150	n.d.
11	Pd/METS-10	NMP	150	n.d.
12	Pd/METS-10	DMSO	130	57
13	Pd/METS-10	DMSO	110	30

^a Reaction conditions: diphenylacetylene (**1a**, 0.2 mmol), catalyst (30 mg), and solvent (1 mL). ^b Obtained by GC/MS analysis. ^c n.d.=no detected. ^d The Pd content equivalent to that of 30 mg of Pd/HMZSM-5-IE. ^e Under N₂ atmosphere.

氧化反应不能发生(Entry 1); METS-10 对 **1a** 的氧化反应 Pd(OAc)₂ (Entry 4, 37%)催化剂相比, Pd/METS-10 催化

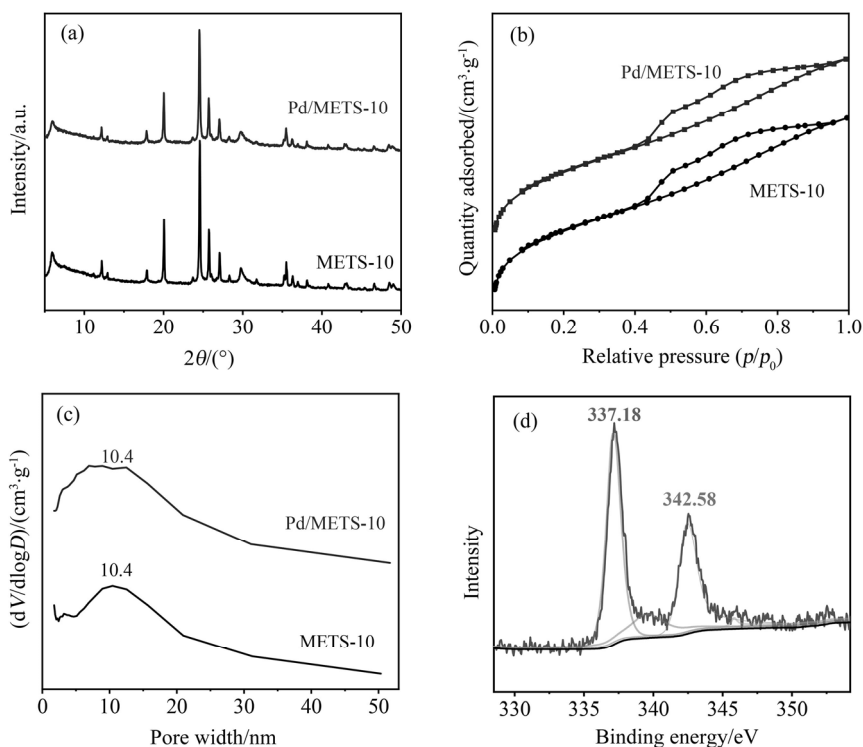


图 2 METS-10 和 Pd/METS-10 样品的(a) XRD 谱图、(b) N₂ 吸-脱附曲线、(c)孔径分布图和(d)样品 Pd/METS-10 的 XPS 拟合谱图曲线

Figure 2 XRD spectra (a), N₂ adsorption-desorption curves (b), pore size distribution (c) of METS-10 and Pd/METS-10 samples, and XPS fitting spectrum of Pd/METS-10 sample (d)

剂在相同反应条件下表现出了更高的氧化活性(Entries 5~6, 91%~92%). 在非极性溶剂中, 没有生成预期的产物(Entries 7~8), 而在极性溶剂 DMSO 中获得了非常高的产率(Entry 5, 92%). 其他极性溶剂[1,4-二氧六环(1,4-Dioxane), *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)]限制了 **1a** 的氧化反应(Entries 9~11). 因此, DMSO 可能参与了反应. 将反应温度降低到 110 °C, **2a** 的产率迅速降低至 30% (Entries 12~13). 此外, 该反应在 N₂ 中反应, 仍然获得了令人满意的产率(Entry 6, 91%), 与在空气中相比没有显著差异(Entry 5, 92%).

在最佳条件下, 考察了二芳基乙炔的底物范围, 发现 Pd/METS-10 催化的内炔氧化具有一般性, 对电子效应和空间效应不敏感, 能够兼容给电子基团和吸电子基团取代的内炔衍生物. 如表 2 所示, 无论吸电子还是给电子取代基, 1,2-二酮衍生物的收率通常中等至良好. 此外, 大分子以及含杂环的底物也能顺利生成相应的目标化合物 **2l**~**2n**. 对于单取代二苯乙炔, 相同的取代基在对位的反应收率高于邻位和间位(**2b**~**2g**). 对于由给电子和吸电子官能团组成的各种二取代二苯乙炔均可顺利地反应, 以中等至良好的产率获得所需的产物. 说明 Pd/METS-10 催化剂在内炔氧化 1,2-二酮化合物反应中具有广泛的适用性.

2,3-二芳基喹啉化合物在化学和制药工业中非常重要, 是良好的抗菌剂, 尤其是抗亚马逊利什曼原虫感染^[14], 因此尝试一锅法合成 2,3-二芳基喹啉化合物.

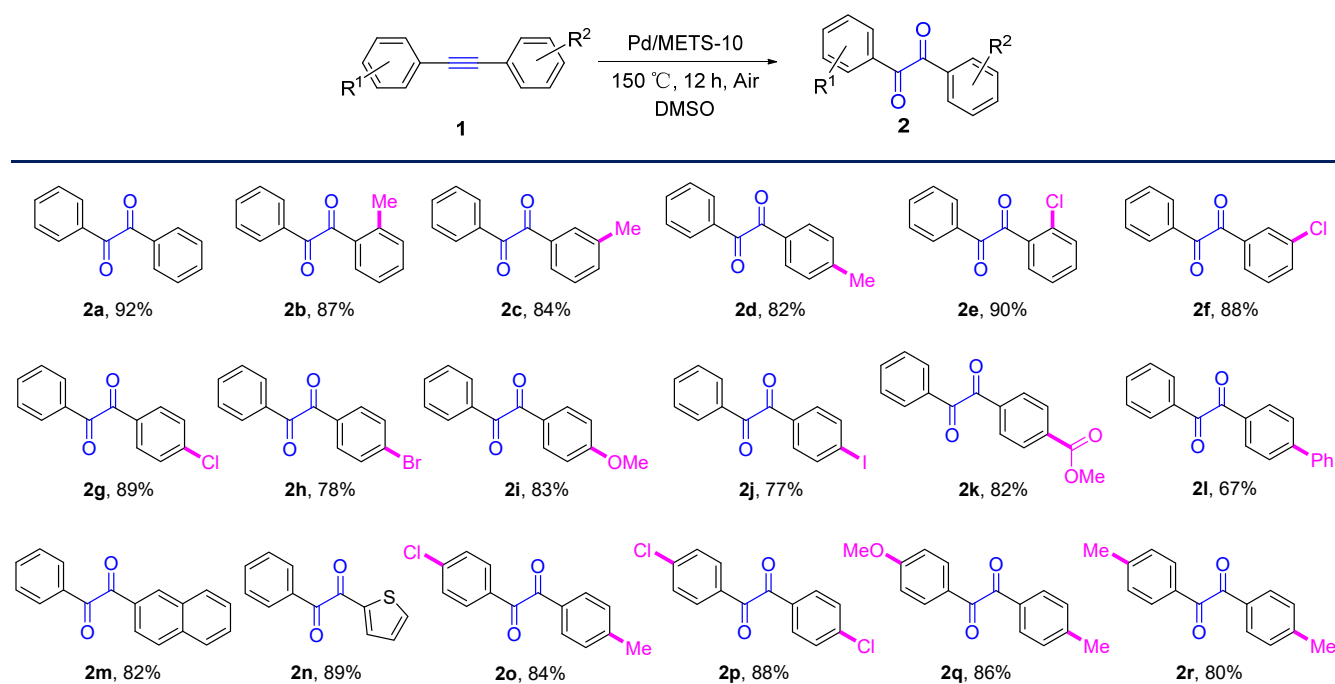
在最佳反应条件结束之后, 冷却至室温, 加入邻苯二胺类化合物后继续在室温下搅拌 1 h, 获得 2,3-二芳基喹啉化合物, 产率高达 82% (表 3). Pd/METS-10 在内炔一锅法合成 2,3-二芳基喹啉化合物表现出潜在的应用价值.

为了研究内炔氧化反应的氧源, 设计了以下对比实验(Scheme 2). 内炔氧化反应中的氧源有三种可能: 空气中的氧、试剂中残留的微量水和溶剂二甲基亚砜(DMSO)中的氧原子. 通过“冷冻-机械泵抽真空-解冻”的脱气方法从系统中除去氧气在 N₂ 中反应, 然而, 仍可达到 91% 的收率. 更重要的是, 反应结束后检测到了 2 equiv. 的二甲基硫醚(DMS), 说明内炔氧化反应的氧源是 DMSO. 在内炔的氧化过程中, DMSO 被还原成 DMS. 然而, DMS 是一种挥发性物质, 无法分离. 于是使用二苯亚砜(DPSO)作为替代亲核试剂, 其还原产物二苯硫醚(DPS)易于分离和分析. 因此, 以 DPSO 为溶剂, 二苯基乙炔为底物, DPS 和苯偶酰的物质的量比约为 2 : 1, 这表明氧化一个内炔分子需要两个 DMSO 分子, 1,2-二酮化合物上的两个氧原子都来自 DMSO.

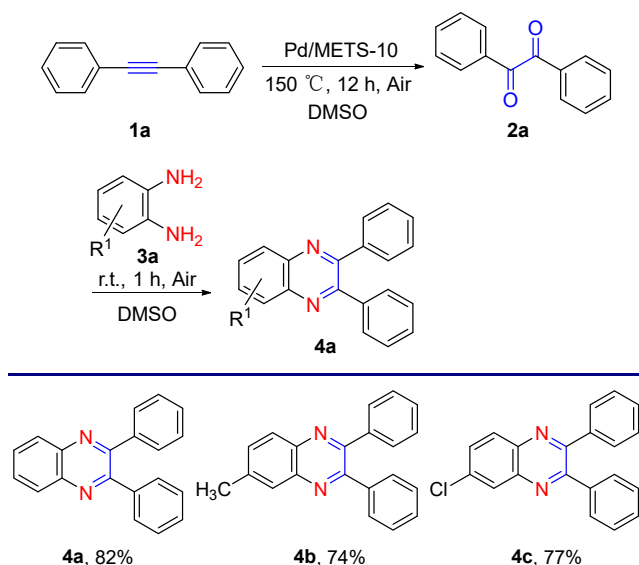
基于上述实验结果和文献报道^[15], 我们初步提出了 Pd/METS-10 催化内炔氧化的反应机理(Scheme 3). 首先, 锚定在沸石 METS-10 上的金属 Pd^{II} 作为催化活性中心, 通过与 C≡C 配位形成 Pd^{II} 稳定的炔基中间体 **A**. 随后, DMSO 亲核攻击中间体 **A**, 两个炔基 π 电子转移到金属 Pd^{II} 中心, 导致 Pd^{II} 变为 Pd⁰. 随着 DMS 的离去,

表 2 内炔氧化反应的底物范围^a

Table 2 Substrate scope of oxidation of internal alkynes

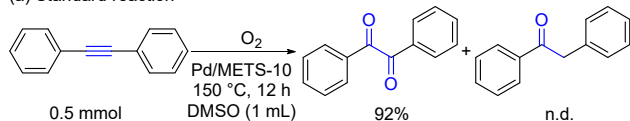
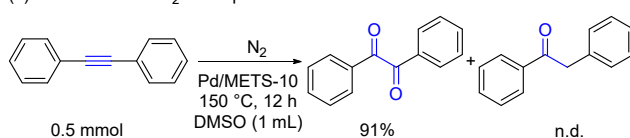


^a Reaction conditions: **1** (0.2 mmol), Pd/METS-10 (30 mg) at 150 °C for 12 h. The yield of **2** was detected by GC-MS.

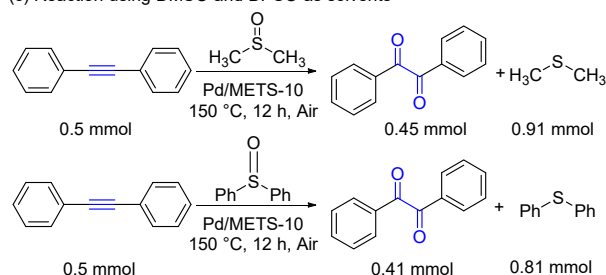
表3 邻苯二胺和1,2-二酮合成喹啉类化合物的合成^aTable 3 Synthesis of quinoxalines from *o*-phenylenediamines and 1,2-diketones

^a All reactions were performed in sealed tubes using 0.2 mmol of **2a**, Pd/METS-10 (30 mg), 1 mL of DMSO at 150 °C for 12 h. Cooling to room temperature after reaction, and adding 0.3 mmol of **3a** at room temperature for 1 h. The yield of **4** was detected by GC-MS.

(a) Standard reaction

(b) Reaction under N₂ atmosphere

(c) Reaction using DMSO and DMSO as solvents

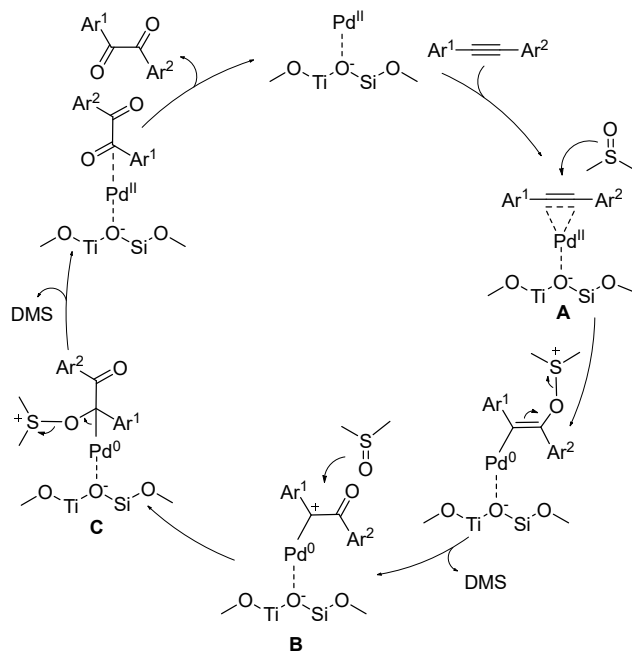


图式2 二苯基乙炔氧化为1,2-二酮反应的控制实验

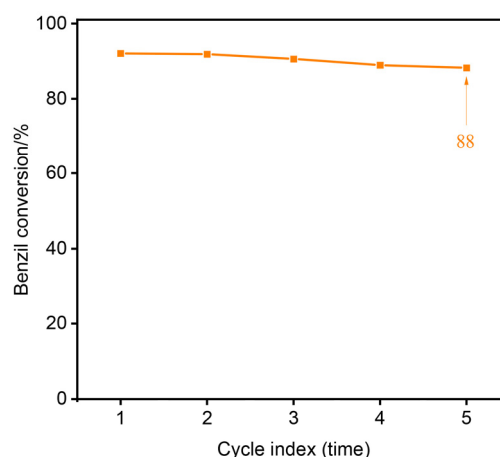
Scheme 2 The control experiments of the oxidation of diphenylacetylene to 1,2-diketone

炔烃演变成羰基碳正离子中间体 **B**。第二个 DMSO 分子亲核攻击生成的中间体 **B**，生成 Pd⁰ 稳定的二酮碳正离子中间体 **C**。随着第二个 DMS 分子生成，两个 π 电子从 Pd⁰ 转移到碳正离子，导致 Pd⁰ 重新变为 Pd^{II}。最后，生成目的产物，同时伴随着催化剂金属中心 Pd^{II} 的重生。

最后，考察了催化剂的重复性能。反应结束后，将

图式3 Pd/METS-10 催化1,2-二芳基内炔氧化反应的可能机理
Scheme 3 Possible mechanism of Pd/METS-10 catalyzed oxidation of 1,2-diaryl alkynes

催化剂过滤分离，用乙酸乙酯和乙醇洗涤，120 °C干燥12 h，随后进行催化剂的重复实验。结果表明，该催化剂可重复使用5次而无明显活性损失(图3)，表明 Pd/METS-10 催化剂在反应过程中具有良好的结构稳定性。

图3 Pd/METS-10 催化剂在二苯乙炔氧化反应中的循环实验
Figure 3 Cyclic experiment of Pd/METS-10 catalyst in diphenylacetylene oxidation reaction

2 结论

以 Pd/METS-10 为催化剂，在不需要额外添加酸、碱或配体的绿色友好反应条件下实现了多种内炔的氧化反应制备1,2-二酮类衍生物。该反应体系操作简便，催化剂分离简单，同时对不同空间结构和电子性质的底

物具有良好的兼容性. 最后, 根据实验结果初步提出了 Pd/METS-10 催化内炔氧化的反应机理.

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, 射线源是 Cu K α , 管电压为 40 kV, 管电流是 40 mA, 扫描角度范围是 5°~50°. 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 BJ 模型获得了样品的结构性质. 真空条件下, Thermo Scientific ESCALAB 250Xi 光谱仪进行 X 射线光电子能谱(XPS)的表征, 测试的条件是: Al 靶 K α 辐射($h\nu=1486.6$ eV), Cls 光电子峰(结合能 284.6 eV).

¹H NMR, ¹³C NMR 是在 Bruker AVANCE III 300 MHz、Bruker AVANCE III 400 MHz 型核磁共振仪上获得, 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 DMSO, 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 DMSO 和钠丝, 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 DMSO, 密封保存.

3.2 实验方法

在反应之前, 使用 Micromeritics TriStar II 3020 氮气物理吸-脱附仪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 30 mg 脱水处理的催化剂, 在空气氛围中加入二苯基乙炔(0.2 mmol)、1 mL DMSO, 在 150 °C 反应 12 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, 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)=100:1.

苯偶酰(**2a**)^[4a]: 黄色固体, 产率 92%. m.p. 89~92 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 7.98 (dd, $J=8.4$, 1.4 Hz, 4H), 7.65 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.51 (dd, $J=8.2$, 6.9 Hz, 4H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ : 193.58, 133.89, 131.91, 128.87, 128.00; MS (70 eV) m/z (%): 210 (M⁺, 4), 105 (100), 77 (46).

1-(2-甲基苯基)-2-苯基乙烷-1,2-二酮(**2b**)^[4c]: 黄色

固体, 产率 87%. m.p. 55~58 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 7.97 (dq, $J=7.1$, 1.6 Hz, 2H), 7.80~7.74 (m, 2H), 7.67~7.62 (m, 1H), 7.55~7.47 (m, 3H), 7.43~7.36 (m, 1H), 2.40 (s, 3H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ : 195.78, 193.85, 140.39, 133.70, 132.78, 132.09, 132.06, 131.56, 130.74, 128.92, 128.00, 125.01, 20.92; MS (70 eV) m/z (%): 224 (M⁺, 2), 119 (100), 91 (79).

1-(3-甲基苯基)-2-苯基乙烷-1,2-二酮(**2c**)^[4c]: 黄色固体, 产率 84%. m.p. 55~58 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 8.02~7.92 (m, 2H), 7.91~7.81 (m, 2H), 7.70~7.58 (m, 1H), 7.55~7.44 (m, 2H), 7.35~7.26 (m, 2H), 2.42 (s, 3H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ : 193.85, 193.70, 137.98, 134.75, 133.83, 131.93, 129.17, 128.86, 128.00, 127.98, 127.89, 126.19, 20.23; MS (70 eV) m/z (%): 224 (M⁺, 3), 119 (100), 91 (45).

1-(4-甲基苯基)-2-苯基乙烷-1,2-二酮(**2d**)^[4a]: 黄色固体, 产率 82%. m.p. 90~94 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 8.02~7.92 (m, 2H), 7.91~7.81 (m, 2H), 7.70~7.58 (m, 1H), 7.55~7.44 (m, 2H), 7.35~7.26 (m, 2H), 2.42 (s, 3H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ : 193.77, 193.31, 145.22, 133.78, 132.02, 129.52, 128.98, 128.84, 128.72, 127.95, 20.89; MS (70 eV) m/z (%): 224 (M⁺, 3), 119 (100), 91 (32).

1-(2-氯苯基)-2-苯基乙烷-1,2-二酮(**2e**): 淡黄色固体, 产率 90%. m.p. 68~73 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 8.06~8.03 (m, 2H), 7.93~7.90 (m, 2H), 7.70~7.58 (m, 1H), 7.57~7.54 (m, 3H), 7.48~7.42 (m, 2H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ : 192.68, 191.05, 133.59, 133.52, 132.99, 132.84, 131.40, 131.12, 129.50, 129.22, 127.89, 126.36; MS (70 eV) m/z (%): 244 (M⁺, 3), 105 (100), 138 (38).

1-(3-氯苯基)-2-苯基乙烷-1,2-二酮(**2f**): 淡黄色固体, 产率 89%. m.p. 88~91 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.98 (tt, $J=5.4$, 1.3 Hz, 3H), 7.85 (dt, $J=7.8$, 1.4 Hz, 1H), 7.73~7.60 (m, 2H), 7.57~7.51 (m, 2H), 7.46 (t, $J=7.9$ Hz, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ : 192.60, 191.96, 134.43, 134.13, 133.78, 133.47, 131.65, 129.34, 128.97, 128.57, 128.10, 127.11; MS (70 eV) m/z (%): 244 (M⁺, 2), 105 (100), 77 (32).

1-(4-氯苯基)-2-苯基乙烷-1,2-二酮(**2g**)^[4a]: 淡黄色固体, 产率 88%. m.p. 67~72 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 8.08~7.85 (m, 4H), 7.74~7.62 (m, 1H), 7.60~7.45 (m, 4H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ : 192.88, 192.06, 140.59, 134.06, 131.72, 130.30, 130.21, 128.93, 128.42, 128.06; MS (70 eV) m/z (%): 244 (M⁺, 2),

105 (100), 138 (30).

1-(4-溴苯基)-2-苯基乙烷-1,2-二酮(**2h**): 黄色固体, 产率 78%. m.p. 78~82 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 7.96 (dq, *J*=7.0, 1.5 Hz, 2H), 7.93~7.79 (m, 2H), 7.73~7.61 (m, 3H), 7.58~7.46 (m, 2H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ: 192.83, 192.26, 137.39, 134.07, 131.71, 131.41, 130.22, 129.96, 128.92, 128.06; MS (70 eV) *m/z* (%): 287 (M⁺, 2), 105 (100), 182 (25).

1-(4-甲氧基苯基)-2-苯基乙烷-1,2-二酮(**2i**)^[4a]: 黄色固体, 产率 83%. m.p. 53~58 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.95 (tq, *J*=8.6, 1.5 Hz, 4H), 7.64 (ddt, *J*=7.7, 6.9, 1.3 Hz, 1H), 7.50 (tt, *J*=7.3, 1.5 Hz, 2H), 7.01~6.93 (m, 2H), 3.88 (d, *J*=1.1 Hz, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ: 194.83, 193.13, 164.93, 134.67, 133.07, 132.30, 129.81, 128.88, 125.96, 114.30, 55.57; MS (70 eV) *m/z* (%): 240 (M⁺, 2), 135 (100), 77 (33).

1-(4-碘基苯基)-2-苯基乙烷-1,2-二酮(**2j**): 黄色固体, 产率 77%. m.p. 75~78 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 8.01~7.93 (m, 2H), 7.93~7.84 (m, 2H), 7.73~7.61 (m, 3H), 7.58~7.46 (m, 2H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ: 192.83, 192.63, 137.39, 134.06, 131.71, 131.19, 129.96, 128.92, 128.06, 102.67; MS (70 eV) *m/z* (%): 335 (M⁺, 6), 105 (100), 230 (59).

1-(4-脂酰基苯基)-2-苯基乙烷-1,2-二酮(**2k**): 黄色固体, 产率 82%. m.p. 86~92 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 8.22~8.12 (m, 2H), 8.09~7.93 (m, 4H), 7.74~7.62 (m, 1H), 7.53 (dd, *J*=8.5, 7.1 Hz, 2H), 3.96 (s, 3H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ: 192.77, 192.64, 164.84, 135.00, 134.28, 134.13, 131.65, 129.07, 128.94, 128.76, 128.09, 51.61; MS (70 eV) *m/z* (%): 268 (M⁺, 2), 105 (100), 77 (36).

1-(4-苯基基苯基)-2-苯基乙烷-1,2-二酮(**2l**): 棕黄色固体, 产率 67%. m.p. 132~136 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 8.09~7.96 (m, 4H), 7.76~7.59 (m, 5H), 7.56~7.37 (m, 5H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ: 193.55, 193.14, 146.58, 138.42, 133.88, 131.97, 130.62, 129.46, 128.92, 128.01, 127.62, 126.62, 126.32; MS (70 eV) *m/z* (%): 286 (M⁺, 2), 105 (100), 77 (45).

1-(2-萘基)-2-苯基乙烷-1,2-二酮(**2m**)^[4c]: 黄色固体, 产率 82%. m.p. 79~83 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 9.31 (dt, *J*=8.7, 1.0 Hz, 1H), 8.12 (dt, *J*=8.3, 1.1 Hz, 1H), 8.06~8.00 (m, 2H), 7.93 (ddd, *J*=8.6, 7.7, 1.4 Hz, 2H), 7.75 (ddd, *J*=8.6, 6.9, 1.5 Hz, 1H), 7.69~7.60 (m, 2H), 7.57~7.47 (m, 3H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ: 196.14, 193.56, 134.95, 134.06, 133.72, 133.05, 132.33,

129.91, 129.00, 128.44, 128.01, 127.77, 127.57, 126.10, 124.92, 123.40; MS (70 eV) *m/z* (%): 260 (M⁺, 4), 105 (100), 77 (28).

1-(2-噻吩基)-2-苯基乙烷-1,2-二酮(**2n**): 棕色固体, 产率 89%. m.p. 60~64 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.04 (dd, *J*=8.3, 1.4 Hz, 2H), 7.84 (dd, *J*=4.9, 1.1 Hz, 1H), 7.79 (dd, *J*=3.9, 1.2 Hz, 1H), 7.70~7.61 (m, 1H), 7.51 (t, *J*=7.8 Hz, 2H), 7.21~7.14 (m, 1H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 191.07, 184.61, 138.78, 135.92, 135.76, 133.87, 131.52, 129.17, 127.90, 127.82; MS (70 eV) *m/z* (%): 216 (M⁺, 2), 105 (100), 77 (32).

1-(4-氯苯基)-2-(4-甲基苯基)乙烷-1,2-二酮(**2o**)^[4b]: 黄色固体, 产率 84%. m.p. 117~121 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 7.96~7.81 (m, 4H), 7.53~7.44 (m, 2H), 7.32 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 2.44 (s, 3H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ: 192.61, 192.27, 145.45, 140.46, 130.42, 130.20, 129.34, 129.05, 128.79, 128.38, 20.94; MS (70 eV) *m/z* (%): 258 (M⁺, 1), 119 (100), 91 (36).

1,2-双(4-氯苯基)乙烷-1,2-二酮(**2p**)^[4a]: 黄色固体, 产率 88%. m.p. 189~192 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 7.97~7.88 (m, 4H), 7.54~7.47 (m, 4H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ: 191.37, 140.82, 130.26, 130.10, 128.50; MS (70 eV) *m/z* (%): 278 (M⁺, 1), 138 (100), 110 (32).

1-(4-甲氧基苯基)-2-(4-甲基苯基)乙烷-1,2-二酮(**2q**)^[4a]: 黄色固体, 产率 86%. m.p. 99~102 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 7.90 (dd, *J*=22.5, 8.6 Hz, 4H), 7.33~7.27 (m, 2H), 6.97 (d, *J*=8.9 Hz, 2H), 3.88 (s, 3H), 2.43 (s, 3H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ: 193.61, 192.38, 163.88, 145.00, 131.34, 129.74, 129.00, 128.66, 125.15, 113.29, 54.62, 20.90; MS (70 eV) *m/z* (%): 254 (M⁺, 3), 135 (100), 119 (29).

1,2-双(4-甲基苯基)乙烷-1,2-二酮(**2r**)^[4a]: 黄色固体, 产率 80%. m.p. 105~108 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 8.02~7.93 (m, 2H), 7.71~7.62 (m, 1H), 7.59 (d, *J*=4.2 Hz, 2H), 7.55~7.46 (m, 2H), 7.30 (d, *J*=4.0 Hz, 1H), 2.36 (s, 6H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ: 194.10, 193.83, 137.83, 135.73, 133.79, 132.02, 131.97, 128.88, 127.97, 126.56, 20.12; MS (70 eV) *m/z* (%): 238 (M⁺, 1), 135 (100), 119 (29).

2,3-二苯基喹啉(**4a**)^[5b]: 白色固体, 产率 82%. m.p. 124~127 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.23~8.14 (m, 2H), 7.81~7.72 (m, 2H), 7.56~7.47 (m, 4H), 7.40~7.28 (m, 6H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 76.72, 64.47, 62.31, 53.23, 53.10, 52.45, 52.07, 51.53; MS

(70 eV) m/z (%): 282 (M^+ , 100), 179 (34), 76 (20).

6-甲基-2,3-二苯基喹啉(4b)^[5b]: 白色固体, 产率 74%. m.p. 117~120 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.07 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 7.96 (d, $J=1.9$ Hz, 1H), 7.60 (dd, $J=8.6$, 1.9 Hz, 1H), 7.55~7.47 (m, 4H), 7.39~7.28 (m, 6H), 2.61 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 152.28, 151.54, 140.23, 139.49, 138.67, 138.16, 131.29, 128.82, 128.80, 127.67, 127.61, 127.20, 126.98, 20.90; MS (70 eV) m/z (%): 296 (M^+ , 100), 179 (29), 76 (17).

6-氯-2,3-二苯基喹啉(4c)^[5b]: 白色固体, 产率 77%. m.p. 114~118 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.17 (d, $J=2.3$ Hz, 1H), 8.10 (d, $J=8.9$ Hz, 1H), 7.70 (dd, $J=9.0$, 2.3 Hz, 1H), 7.51 (dd, $J=7.4$, 1.8 Hz, 4H), 7.42~7.29 (m, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 153.24, 152.57, 140.43, 138.66, 137.66, 137.59, 134.62, 129.92, 129.38, 128.80, 128.75, 128.07, 127.99, 127.29, 127.28, 127.03; MS (70 eV) m/z (%): 316 (M^+ , 100), 315 (78), 178 (26).

辅助材料(Supporting Information) 以 METS-10 为载体负载其他金属的催化剂催化性能实验结果, 以及化合物 2a~2r 和 4a~4c 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/>)上下载.

References

- [1] (a) Li, W.; Asada, Y.; Yoshikawa, T. *Planta Med.* **1998**, *64*, 746.
(b) Worayuthakarn, R.; Boonya-udtayan, S.; Ruchirawat, S.; Thasana, N. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 2496.
- [2] Hyatt, J. L.; Stacy, V.; Wadkins, R. M.; Yoon, K. J. P.; Wierdl, M.; Edwards, C. C.; Zeller, M.; Hunter, A. D.; Danks, M. K.; Crundwell, G.; Potter, P. M. *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 5543.
- [3] (a) Shaikh, M.; Sahu, M.; Gavel, P. K.; Ranganath, K. V. *Catal. Commun.* **2015**, *64*, 18.
(b) Qiu, S.-G.; Lei, Y.; Wu, Y.; Chen, Y.-X.; Wu, L.-Y. *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 495.
- [4] (a) Yuan, Y.; Zhu, H.-T. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *37*, 329.
(b) Li, Z.; Yin, J.-J.; Wen, G.; Li, T.-P.; Shen, X.-L. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 32298.
(c) Wang, H.; Ren, S.-B.; Zhang, J.; Zhang, W.; Liu, Y.-K. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 6856.
(d) Chen, L.-S.; Zhang, L.-B.; Tian, Y.; Li, J.-H.; Liu, Y.-Q. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *32*, 5523.
(e) Zhu, J.-L.; Sai, Y.-T. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 813.
- [5] (a) Chen, S.-L.; Liu, Z.-J.; Shi, E.-B.; Chen, L.; Wei, W.; Li, H.; Cheng, Y.-N.; Wan, X.-B. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2274.
(b) Thiruvengadam, P.; Chand, D. K. *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 4061.
- [6] Raja, P.; Ghatak, T. *J. Mol. Struct.* **2023**, *1271*, 134004.
- [7] Sawama, Y.; Takubo, M.; Mori, S.; Monguchi, Y.; Sajiki, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *24*, 3361.
- [8] Byun, S.; Chung, J.; Lim, T.; Kwon, J.; Kim, B. M. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 34084.
- [9] Song, J.-X.; Zhang, K.; Huang, Z.-Y.; Zhao, J.-Y.; Yang, Z.-Y.; Zong, L.-B.; Chen, J.-B.; Xie, C.-X.; Jia, X.-F. *Catal. Sci. Technol.* **2022**, *12*, 722.
- [10] (a) Li, Y.; Li, L.; Yu, J.-H. *Chem* **2017**, *3*, 928.
(b) Sun, Q.-M.; Wang, N.; Yu, J.-H. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2104442.
- [11] (a) Das, T. K.; Chandwadkar, A. J.; Sivasanker, S. *Chem. Commun.* **1996**, *10*, 1105.
(b) Krisnandhi, Y. K.; Lachowski, E. E.; Howe, R. F. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 928.
- [12] (a) Pavel, C. C.; Palkovits, R.; Schüth, F.; Schmidt, W. *J. Catal.* **2008**, *254*, 84.
(b) Ni, X.-J.; Xiang, M.; Fu, W.-Q.; Ma, Y.-L.; Zhu, P.-Y.; Wang, W.-C.; He, M.-Y.; Yang, K.-Q.; Xiong, J.; Tang, T.-D. *J. Porous Mater.* **2016**, *23*, 423.
- [13] Xiang, M.; Ni, X.-J.; Yi, X.-F.; Zheng, A.-M.; Wang, W.-C.; He, M.-Y.; Xiong, J.; Liu, T.-T.; Ma, Y.-L.; Zhu, P.-Y.; Zheng, X.; Tang, T.-D. *ChemCatChem* **2015**, *7*, 521.
- [14] (a) Kaplum, V.; Cogo, J.; Sangi, D.P.; Ueda-Nakamura, T.; Correa, A. G.; Nakamura, C. V. *Antimicrob. Agents Chemother.* **2016**, *60*, 3433.
(b) Wang, Y.-B.; Shi, L.-L.; Zhang, X.-J.; Fu, L.-R.; Hu, W.-N.; Zhang, W.-J.; Zhu, X.-J.; Hao, X.-Q.; Song, M.-P. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 947.
- [15] (a) Sawama, Y.; Takubo, M.; Mori, S.; Monguchi, Y.; Sajiki, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 3361.
(b) Gao, A.; Yang, F.; Li, J.; Wu, Y.-J. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 4950.
(c) Shaikh, J. B.; Ramkumar, V.; Sankararaman, S. *J. Organomet. Chem.* **2018**, *860*, 1.

(Cheng, F.)