

无过渡金属条件下二芳基硒化合物的合成

孙 婧 张萌萌 锅小龙 王 琪 王陆瑶*

(首都师范大学化学系 北京 100048)

摘要 报道了一种以二芳基硒醚为硒基来源, $K_2S_2O_8$ 为氧化剂, 在无过渡金属条件下对 *N*-芳基酰胺化合物的 $C(sp^2)-H$ 键直接官能化, 合成了系列二芳基硒化合物的方法. 机理研究表明, 该反应经过单电子转移的自由基历程, 中间体的稳定性决定了反应的选择性. 该反应官能团兼容性好, 位点选择性强, 操作简便, 成本低廉, 是一种实用的二芳基硒化合物的合成方法.

关键词 无过渡金属催化; $C-Se$ 键构建; 区域选择性

Synthesis of Diaryl Selenium Compounds without Transition-Metal Catalyst

Sun, Jing Zhang, Mengmeng Guo, Xiaolong Wang, Qi Wang, Luyao*

(Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100048)

Abstract A series of diaryl selenium compounds were synthesized from *N*-arylamide compounds and diphenyl diselenide, using $K_2S_2O_8$ as oxidant without any transition metal catalyst. Mechanistic studies reveal that the reaction proceeds a single-electron transfer radical process. The dominant products are *o*-substituted and *p*-substituted product, depending on the stability of intermediates. The synthetic reaction exhibits some outstanding advantages, such as substrate tolerance, high regioselectivity, convenience and low-price.

Keywords transition metal-free; construction of $C-Se$ bond; regional selectivity

近年来, 有机硒化合物特别是二芳基硒化合物, 以其独特的生理活性^[1-2]和光学性质^[3-4]备受人们的关注. 如图 1 所示, Antiproliferative^[5]具有抗增殖活性、5-LOX (lipoxygenases) inhibitor^[6]具有抗炎活性、Antitumor agent^[7]具有抗癌活性, 含硒的硼二吡咯甲基(BODIPY)探针^[8]在检测过氧亚硝酸盐方面效果非凡.

二芳基硒化合物的合成可以通过预先活化的 $C(sp^2)-X$ 键, 在过渡金属钯、铑、钌、镍、钴和铜等的催化作用下与芳基硒醚反应, 得到相应的二芳基硒化物^[9-10]. 2009 年, Reddy 课题组^[9a]报道 Cu 催化芳基卤化物和二芳基二硒化物的交叉偶联反应(Scheme 1a), 还可以加入有导向作用的 8-氨基喹啉、*N*-吡啶酰胺等含有配位功能的杂原子或官能团, 引导金属攫取芳基邻位氢原子, 形成稳定的五元环或六元环金属中间体^[11], 增加 $C-H$ 键官能化的机会. 在此条件下, 由于空间接近,

$C-Se$ 键的构建常发生在羰基一侧的芳环上, 多是邻位 $C-Se$ 键的构建. Nishihara^[11b], Baidya^[11c], Jana^[11d]等分别用 Pd(II), $Cu(OAc)_2$, $Cu-Mn$ 实现了 $C-Se$ 键的构建. 2021 年, 曾程初课题组^[12a]实现了利用过渡金属 Cu 作为催化剂, *N*-(8-氨基喹啉)酰胺作为导向基团, 将金属离子催化剂引入羰基一侧位点, 成功构建了 $C-Se$ 键 (Scheme 1b). 胺基一侧基团 $C-Se$ 键的构建在近期也有一些报道, 如 2018 年马文博课题组^[13]利用 Ru 作为催化剂, 成功地在胺基一侧的苯环邻位上实现了 $C(sp^2)-H$ 的硒化. 另外, Wang 课题组^[14]报道了一种 Pd 催化胺基一侧苯基 $C(sp^3)-H$ 与硒醚的反应 (Scheme 1c), 此反应对 $C(sp^3)-Se$ 键的构建有重要意义. 其他绿色合成方法, 如光催化、电催化等近年来在 $C-Se$ 键的构建上也有一定进展^[14-15].

上述方法中, 酰胺与硒醚的反应大多发生在酰胺羰

* Corresponding author. E-mail: xdwly@163.com

Received March 6, 2023; revised May 29, 2023; published online July 27, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 22074095) and the High-Level Teachers in Beijing Municipal Universities in the Period of 13th Five Year Plan (No. CIT&TCD20190330).

国家自然科学基金(No. 22074095)和“十三五”期间北京市属高校高水平教师(No. CIT&TCD20190330)资助项目.

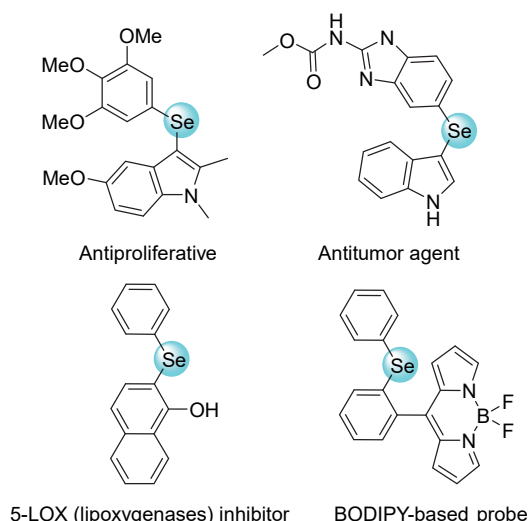
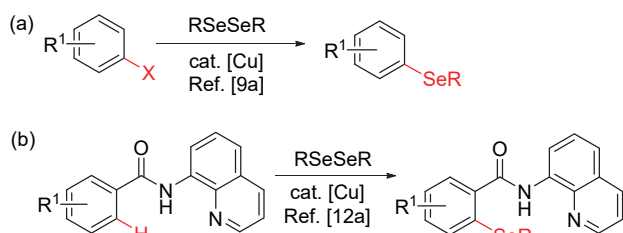
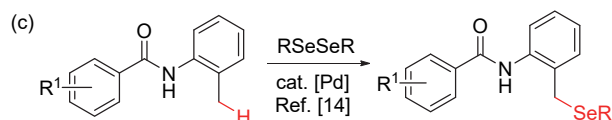


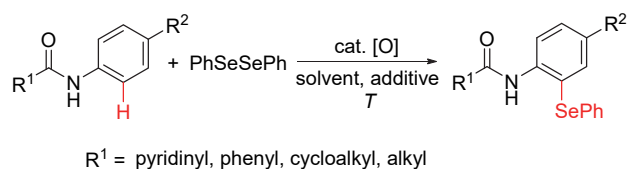
图1 具有代表性的含硒生物活性分子

Figure 1 Representative selenium-containing bioactive molecules

Previous work:

Construction of C(sp²)-Se bond of aromatic amide catalyzed by transition metalConstruction of C(sp³)-Se bond of aromatic amide catalyzed by transition metal

This work:

(d) Construction of C(sp²)-Se bond of aromatic amide without transition metal图式1 构建 C(sp²)-Se 键的方法Scheme 1 Method of constructing C(sp²)-Se bond

基一侧, 而胺基一侧基团上 C(sp²)-Se 键的构建案例相对较少. 本文提出了一种在无过渡金属、无光电催化的条件下, 仅通过氧化剂就实现了酰胺基团胺基一侧 C(sp²)-Se 键的构建生成二芳基硒化合物的方法

(Scheme 1d). 该方法适合芳基、环烷基及烷基取代的酰胺, 底物适用性广, 条件温和, 便捷高效, 是一种实用的二芳基硒化合物合成方法.

1 结果与讨论

1.1 反应条件研究

以 *N*-(对甲苯基)吡啶甲酰胺(0.3 mmol)和二苯基二硒醚(0.3 mmol)为反应底物, 对反应条件进行了筛选和优化. 最终选定 K₂S₂O₈ (0.6 mmol, 2.0 equiv.)作为氧化剂, 乙腈作为溶剂, 氟试剂(0.15 mmol, 0.5 equiv.)作为添加剂, 100 °C下在空气环境中反应 24 h 作为优化条件, 最终收率达到 86%, 反应条件优化见表 1.

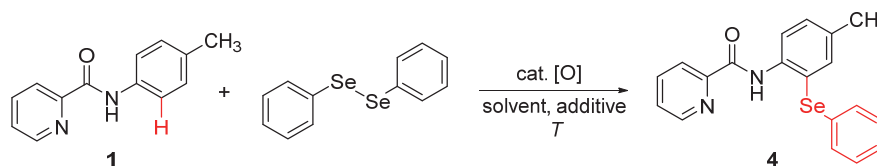
反应之初, 选择 Cu(OAc)₂ 作为催化剂, 实现了底物 1 C(sp²)-H 键到 C(sp²)-Se 键的转化, 获得了良好的产率(56%). 随后尝试用 FeCl₃、Co(OAc)₂ 替代 Cu(OAc)₂ 作为催化剂(表 1, Entries 2~3), FeCl₃ 的产率优于 Cu(OAc)₂ (79%), Co(OAc)₂ 的产率低于 Cu(OAc)₂ (53%). 接下来尝试不用金属催化剂, 仅通过氧化剂 K₂S₂O₈ 来完成反应. 令人兴奋的是, 该方法取得了 78% 的收率. 这鼓舞我们对不同的氧化剂进行优选, 在 Entries 5~7 中尝试了 PhI(OAc)₂、Oxone、Ag₂CO₃ 等不同氧化剂, 发现反应收率不如 K₂S₂O₈, PhI(OAc)₂ 和 Oxone 有中等收率, 而 Ag₂CO₃ 只能得到微量产物. 随后对溶剂进行优化, 发现 1,2-二氯乙烷(DCE)可以获得中等收率(63%), 而丙酮、二甲基亚砜(DMSO)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)无法使反应进行(表 1, Entries 8~11). 随后对反应温度进行考察, 反应温度由 100 °C 降低至 80 °C 时, 反应体系中几乎没有产物的生成(表 1, Entry 12). 温度由 100 °C 升至 110 °C 时, 收率几乎不变(表 1, Entry 13). 为了进一步提高反应产率, 对添加剂进行了考察, 加入 KF 和 Selectfluor 剂后, 产率有一定变化(表 1, Entries 14~15). KF 使反应收率略有下降, Selectfluor 提高了反应的产率, 这可能是因为 Selectfluor 具有很高的电子亲和性和氧化力, 能够氧化反应物中的醇、硫等官能团, 与 K₂S₂O₈ 产生了协同作用, 增强反应收率和选择性. Entry 16 显示在 Ar 气环境中反应, 产率与空气相差无几. 最后确定最佳反应条件为: K₂S₂O₈ (0.6 mmol, 2.0 equiv.)作为氧化剂, 乙腈作为溶剂, Selectfluor (0.15 mmol, 0.5 equiv.)作为添加剂, 100 °C 下在空气环境中反应 24 h.

1.2 底物拓展

首先以吡啶酰胺类化合物作为底物, 探索取代基电性(吸电、给电)、取代基位置(邻、间、对)对反应收率、反应位点的影响, 结果如表 2 所示.

表 1 芳酰胺 C—Se 键构建反应最优条件的选择^a

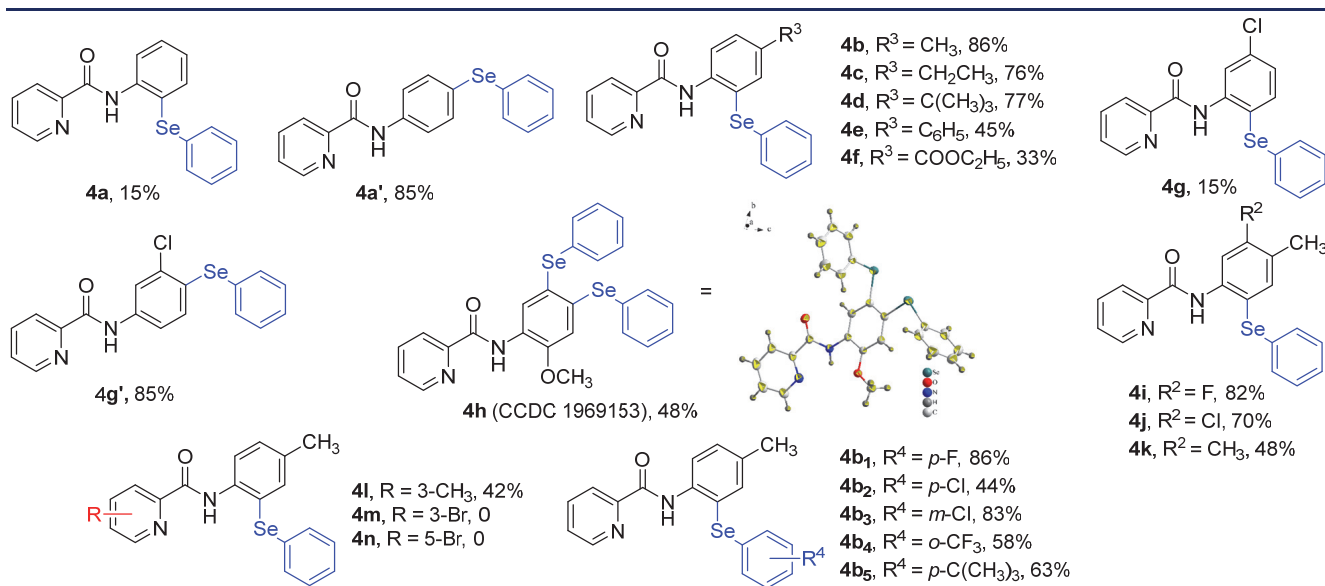
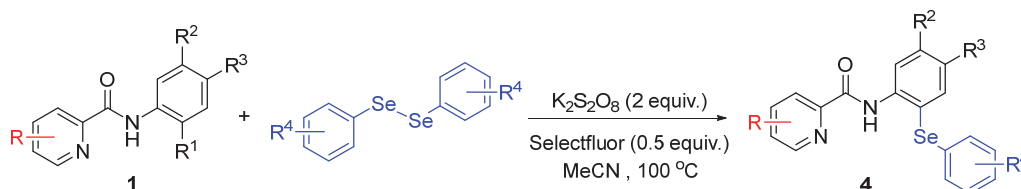
Table 1 Selection of optimum conditions for the construction of C—Se bond of arylamides



Entry	Catalyst	Solvent	Oxidant	<i>T</i> /°C	Additive	Yield ^b /%
1	Cu(OAc) ₂	MeCN	K ₂ S ₂ O ₈	100		56
2	FeCl ₃	MeCN	K ₂ S ₂ O ₈	100		79
3	Co(OAc) ₂	MeCN	K ₂ S ₂ O ₈	100		53
4		MeCN	K ₂ S ₂ O ₈	100		78
5		MeCN	Ag ₂ CO ₃	100		0
6		MeCN	PhI(OAc) ₂	100		Trace
7		MeCN	Oxone	100		42
8		DCE	K ₂ S ₂ O ₈	100		63
9		丙酮	K ₂ S ₂ O ₈	100		0
10		DMSO	K ₂ S ₂ O ₈	100		0
11		DMF	K ₂ S ₂ O ₈	100		0
12		MeCN	K ₂ S ₂ O ₈	80		Trace
13		MeCN	K ₂ S ₂ O ₈	110		77
14		MeCN	K ₂ S ₂ O ₈	100	KF	74
15		MeCN	K ₂ S ₂ O ₈	100	Selectfluor	86
16 ^c		MeCN	K ₂ S ₂ O ₈	100	Selectfluor	85

^a Reaction conditions: under air, 1 (0.3 mmol), 2 (0.3 mmol), catalyst (0.03 mmol), oxidant (2.0 equiv.), additive (0.15 mmol) solvent (1.0 mL), reaction time (24 h).^b Isolated yields. ^c The reaction was performed under an Ar atmosphere.表 2 多种吡啶酰胺类化合物与二苯基二硒醚的反应结果^a

Table 2 Results of the reaction of various pyridine amides with diphenyl diselenethers

^a Isolated yield.

该条件下, 大多数吡啶酰胺衍生物均能获得良好产率. 考察胺基一侧苯环上 C—Se 键的优势反应位点发现, 在等物质的量的反应物浓度下, 主要生成单取代产物, 硒醚优先上到酰胺基基团的对位(**4a'**, 85%), 少部分生成邻位产物(**4a**, 15%), 转化率几乎达到 100%. 当胺基一侧苯环上有单一取代基团(*o*-, *m*-, *p*-)时, 对 C—Se 键的反应位点有较大影响. 如取代基在苯环的对位占位时, C—Se 键的构建发生在邻位(**4b~4f**), 反应均取得良好收率(86%~33%). 当在苯环对位占位的取代基体积较大时, 如 Ph, COOC₂H₅, 产率降低. 考察苯环间位被占位(CI)时, 反应生成两种单取代产物, 其中邻位产物(**4g**)产率为 26%, 对位取代产物(**4g'**)产率为 48%, 总转化率达到 74%. 考察苯环邻位被占位(OCH₃)时, 反应生成二取代产物(**4h**), 在苯环的对位和间位发生 C—Se 键构建, 硒醚的转化率达到 96%. 考察苯环上间、对位分别被占位时, C—Se 键的构建发生在苯环的邻位(**4i~4k**), 收率良好. 苯环对位被占位(CH₃)时, 反应专一的发生在 *N*-苯基的邻位(**4b₁~4b₅**). 由此可知, 在此条件下, C—Se 键的构建优先发生在胺基一侧苯环的邻对

位.

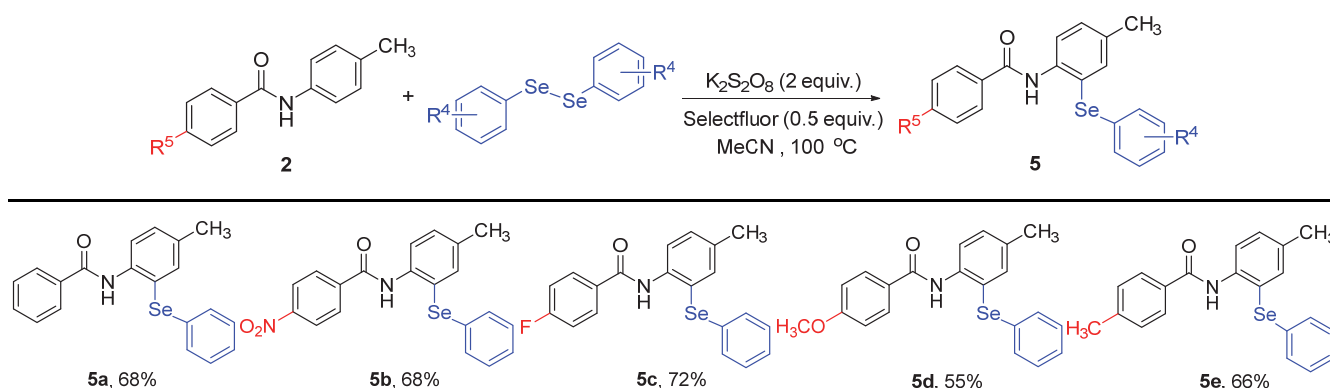
接下来, 考察羰基一侧吡啶环取代基对反应的影响(**4l~4n**), 当吡啶环上有 CH₃ 取代时, 反应可顺利发生反应(**4l**, 42%). 当吡啶环有 Br 原子取代时, 反应无法顺利进行(**4m**, **4n**), 猜测是因为溴原子取代的芳香化合物中的 C(sp²)—Br 键较为活泼, 易发生还原生成 C—H 键. 推测在该反应条件下, 底物先脱 Br, 再发生其他反应, 产物非常复杂, 现有条件下未分离得到产物.

考虑到本文中反应不使用金属催化也可得到高产率产物, 推测吡啶环中 N 原子对反应不起决定性影响, 尝试将底物拓展为苯甲酰胺类化合物进行反应(表 3). 结果正如我们的猜想, 无论吸电子基团(NO₂, F)取代的苯甲酰胺(**5b**, **5c**), 还是给电子基团(OCH₃, CH₃)取代的苯甲酰胺(**5d**, **5e**), 均获得良好收率.

在此结果的鼓励下, 尝试了烷基取代酰胺、环烷基取代酰胺衍生物在此条件下的反应, 此类底物也获得很好的收率, 甚至大位阻的金刚烷基取代的酰胺(**6e**)也取得了 85% 的收率, 如表 4 所示.

表 3 多种苯甲酰胺类化合物与二苯基二硒醚的反应结果^a

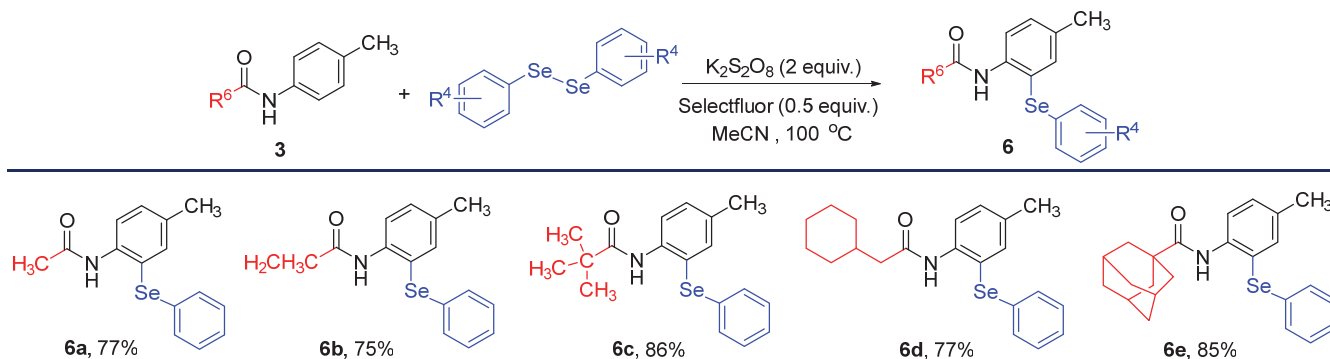
Table 3 Results of the reaction of various benzoyl amine with diphenyl diselenethers



^a Isolated yield.

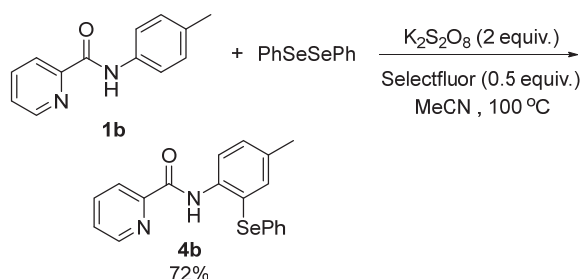
表 4 多种(环)烷基酰胺类化合物与二苯基二硒醚的反应^a

Table 4 Reaction of various (cyclic) alkyl amides with diphenyl diselenethers



^a Isolated yield.

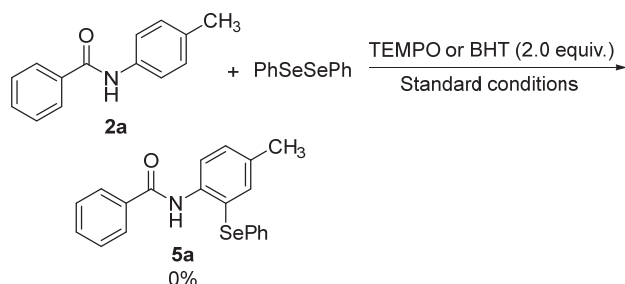
为验证反应能否放大, 用化合物 **1b** (5.4 mmol, 1.1448 g)和二苯基二硒醚(5.4 mmol, 1.6848 g)在最优条件下进行克级反应, 获得了 72%的产率(Scheme 2).



图式 2 克级反应
Scheme 2 Gram grade reaction

1.3 反应机理

为深入探究该实验条件下 C(sp²)-H 键直接官能化的机理, 设计了如下实验. 在优化反应条件中加入 2 equiv. 的自由基抑制剂 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO)或 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT), 发现加入自由基抑制剂后, 反应无法进行(Scheme 3), 表明该反应可能通过自由基历程, 最终得到了反应产物.

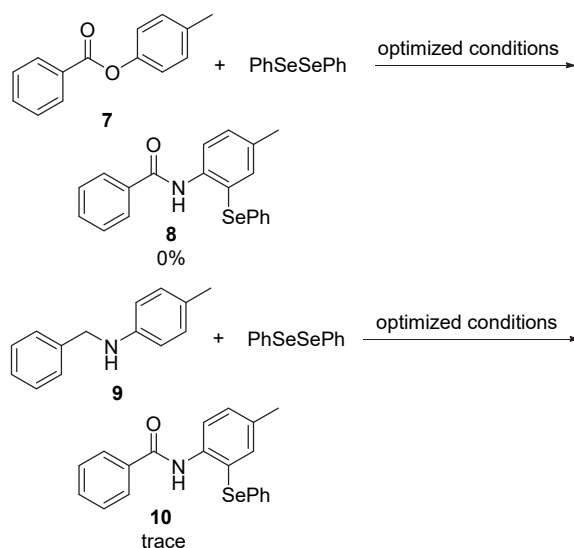


图式 3 自由基抑制剂添加剂的设计实验
Scheme 3 Design experiment of free radical inhibitor additive

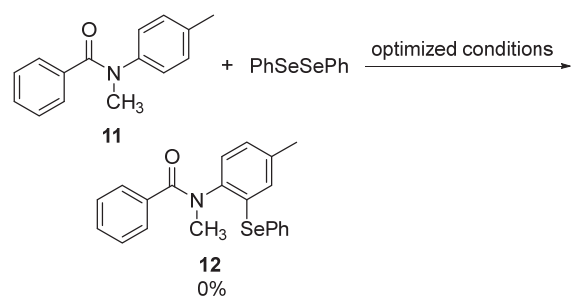
为了验证酰胺基团在反应中的必要性, 将底物 **2a** 中的酰胺基团换成酯基或胺基, 反应均不能发生(Scheme 4), 这表明酰胺基团在此反应中必不可少.

接下来验证酰胺基团中活泼氢的必要性, 选取化合物 **11** 替代 *N*-(对甲苯基)苯甲酰胺与二苯基二硒醚发生反应, 反应不能进行(Scheme 5), 说明酰胺基团中的 H 原子在反应机理中起到了重要作用.

在以上实验结果和前期文献的基础上, 对该反应的机理进行了推测(Scheme 6). 酰胺化合物 **1** 在氟试剂和 K₂S₂O₈ 的协同作用下氧化失去一个电子和质子, 生成氮中心自由基 **A**, 中心氮原子自由基异构化为碳自由基 **B**. 二硒醚在氧化剂 K₂S₂O₈ 作用下产生 SePh 自由基, 自由基 **B** 与 SePh 自由基碰撞生成中间体 **C**, 经过互变异构得到最终产物 **4**. 该机理下, 苯环邻对位自由基出现几率大, 从而解释了 *N*-苯基酰胺中 C-Se 键构建的位置选



图式 4 酰胺基团必要性验证实验
Scheme 4 Validation experiment of amide group necessity



图式 5 N 上活泼 H 必要性实验
Scheme 5 Necessity experiment of active H on N

择性.

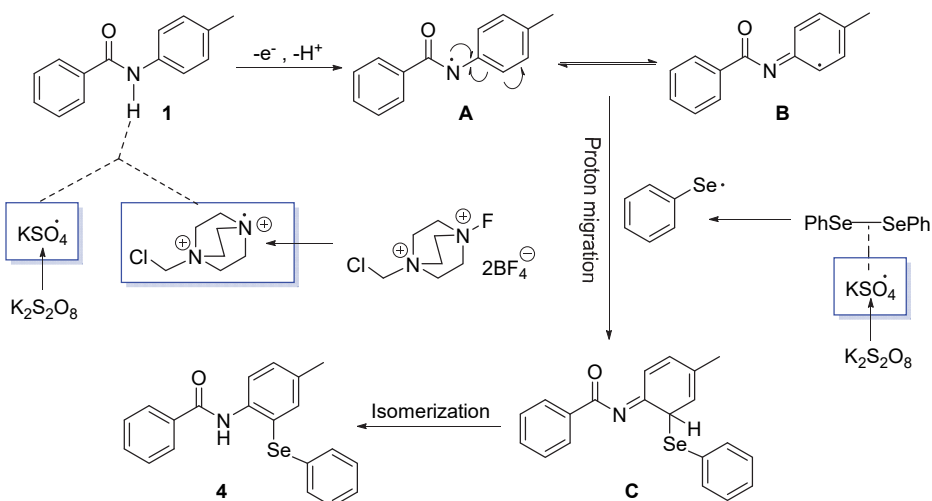
2 结论

本论文开发了一种以多种 *N*-取代酰胺和硒醚为底物, 过二硫酸钾为氧化剂, 氟试剂为添加剂, 选择性合成了二芳基硒化物. 该方法收率高, 位置选择性好, 底物适应性广, 适用于芳香酰胺、芳杂酰胺、脂肪酰胺等多种酰胺 C-Se 键的构建. 该方法不使用任何催化剂, 绿色环保, 便捷高效, 具有一定的实用性和推广性.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

核磁共振波谱 (¹H NMR, ¹³C NMR) 用 Mercury AV-600 MHz 核磁共振仪测定. 熔点用上海精密科学仪器公司 X-4 熔点仪测定. 酰胺类化合物根据文献制备^[16-17]. 柱色谱所用硅胶(200~300 目)及其他试剂购买于北京伊诺凯科技有限公司.



图式 6 推测的无过渡金属条件下构建 C(sp²)-Se 键的反应机理

Scheme 6 Inferred reaction mechanism of constructing C(sp²)-Se bond without transition metal is

3.2 实验方法

在 Schlenk 管中依次加入取代的酰胺(0.3 mmol), 二苯二硒醚(0.3 mmol, 1.0 equiv.), K₂S₂O₈ (0.6 mmol, 2.0 equiv.), 氟试剂(0.15 mmol, 0.5 equiv.)和乙腈(1.5 mL), 在 100 °C 油浴下加热 24 h. 反应完成后将所得混合物冷却至室温, 然后将水(5.0 mL)加入到反应混合物中. 乙酸乙酯(5.0 mL × 3)萃取, 并将有机萃取物用无水 Na₂SO₄ 干燥. 在减压蒸馏下浓缩, 柱层析法对其进行分离提纯, 石油醚/乙酸乙酯(*V*:*V*=30:1~15:1)作为洗脱剂, 得到纯净的目标化合物 **4a**~**4l**, **4b**₁~**4b**_s, **5a**~**5e**, **6a**~**6e**.

[2-(苯基硒基)苯基]吡啶甲酰胺(4a): 白色固体, 产率 15%. m.p. 115~116 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 11.07 (s, 1H), 8.62~8.56 (m, 2H), 8.21 (dt, *J*=7.9, 1.1 Hz, 1H), 7.91 (d, *J*=2.0 Hz, 1H), 7.86 (td, *J*=7.7, 1.7 Hz, 1H), 7.57 (dd, *J*=8.5, 2.0 Hz, 1H), 7.45 (ddd, *J*=7.6, 4.8, 1.3 Hz, 1H), 7.43~7.41 (m, 2H), 7.39~7.36 (m, 2H), 7.18~7.10 (m, 3H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ: 162.25, 149.70, 148.11, 142.09, 139.02, 137.47, 135.79, 132.29, 131.50, 130.43, 129.34, 129.26, 127.23, 127.21, 126.45, 125.78, 122.35, 121.32, 121.16; HRMS calcd for C₁₈H₁₄N₂OSe 355.0344, found 355.0342.

N-[4-(苯基硒基)苯基]吡啶甲酰胺(4a'): 白色固体, 产率 85%. m.p. 116~117 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 10.09 (s, 1H), 8.66~8.57 (m, 1H), 8.30 (d, *J*=7.8 Hz, 1H), 7.92 (td, *J*=7.8, 1.7 Hz, 1H), 7.78~7.70 (m, 2H), 7.56~7.52 (m, 2H), 7.49 (ddd, *J*=7.6, 4.7, 1.1 Hz, 1H), 7.44~7.39 (m, 2H), 7.26 (dd, *J*=3.0, 1.7 Hz, 1H), 7.24~7.20 (m, 2H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ: 165.54,

148.31, 139.20, 137.34, 137.2, 135.88, 134.85, 132.35, 132.01, 130.31, 129.80, 129.29, 128.82, 127.34, 126.55, 122.51, 121.16, 116.87; HRMS calcd for C₁₈H₁₄N₂OSe 355.9954, found 355.9945.

N-[4-甲基-2-(苯基硒基)苯基]吡啶甲酰胺(4b): 白色固体, 产率 86%. m.p. 130~131 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 10.97 (s, 1H), 8.58 (ddd, *J*=4.7, 1.7, 0.9 Hz, 1H), 8.54 (d, *J*=8.4 Hz, 1H), 8.21 (dt, *J*=7.9, 1.1 Hz, 1H), 7.84 (td, *J*=7.7, 1.7 Hz, 1H), 7.59 (d, *J*=2.1 Hz, 1H), 7.42 (ddd, *J*=7.6, 4.7, 1.2 Hz, 1H), 7.39~7.34 (m, 2H), 7.27 (dd, *J*=8.3, 2.1 Hz, 1H), 7.18~7.08 (m, 3H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ: 162.09, 150.01, 148.06, 137.98, 137.35, 137.14, 134.41, 131.22, 131.15, 130.96, 129.15, 126.81, 126.21, 122.22, 120.46, 119.72, 20.67; ⁷⁷Se NMR (76 MHz, CDCl₃) δ: 319.61; HRMS calcd for C₁₉H₁₆N₂OSe 369.0506, found 369.0497.

N-[4-乙基-2-(苯基硒基)苯基]吡啶甲酰胺(4c): 白色固体, 产率 76%. m.p. 108~109 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 10.97 (s, 1H), 8.58 (ddd, *J*=4.7, 1.8, 0.9 Hz, 1H), 8.56 (d, *J*=8.4 Hz, 1H), 8.21 (dt, *J*=7.9, 1.0 Hz, 1H), 7.84 (td, *J*=7.7, 1.7 Hz, 1H), 7.61 (d, *J*=2.1 Hz, 1H), 7.42 (ddd, *J*=7.6, 4.8, 1.1 Hz, 1H), 7.39~7.34 (m, 2H), 7.30 (dd, *J*=8.4, 2.1 Hz, 1H), 7.20~7.04 (m, 3H), 2.64 (q, *J*=7.6 Hz, 2H), 1.24 (t, *J*=7.5 Hz, 3H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ: 162.09, 150.01, 148.06, 140.81, 137.35, 137.30, 136.87, 131.17, 130.89, 130.04, 129.15, 126.79, 126.21, 122.22, 120.60, 119.76, 28.10, 15.49; HRMS calcd for C₂₀H₁₈N₂OSe 383.0657, found 383.0645.

N-[4-叔丁基-2-(苯基硒基)苯基]吡啶甲酰胺(4d): 白色固体, 产率 77%. m.p. 123~124 °C; ¹H NMR (600

MHz, CDCl₃) δ : 10.93 (s, 1H), 8.63~8.56 (m, 1H), 8.53 (d, J =8.6 Hz, 1H), 8.21 (d, J =7.8 Hz, 1H), 7.84 (td, J =7.7, 1.6 Hz, 1H), 7.77 (d, J =2.3 Hz, 1H), 7.48 (dd, J =8.6, 2.4 Hz, 1H), 7.45~7.39 (m, 1H), 7.39~7.33 (m, 2H), 7.18~7.02 (m, 3H), 1.32 (s, 9H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ : 162.07, 149.95, 148.01, 147.77, 137.38, 137.02, 134.52, 131.18, 130.80, 129.13, 127.56, 126.74, 126.21, 122.25, 120.34, 119.56, 34.46, 31.29; HRMS calcd for C₂₂H₂₂N₂OSe 411.0970, found 411.0966.

N-[4-苯基-2-(苯基硒基)苯基]吡啶甲酰胺(**4e**): 白色固体, 产率 45%. m.p. 143~144 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 11.13 (s, 1H), 8.76 (d, J =8.6 Hz, 1H), 8.62 (ddd, J =4.8, 1.7, 0.9 Hz, 1H), 8.24 (dt, J =7.7, 1.1, 1.1 Hz, 1H), 8.05 (d, J =2.3 Hz, 1H), 7.87 (td, J =7.7, 7.7, 1.7 Hz, 1H), 7.72 (dd, J =8.5, 2.3 Hz, 1H), 7.64~7.58 (m, 2H), 7.44 (tt, J =8.1, 8.1, 1.6, 1.6 Hz, 5H), 7.38~7.31 (m, 1H), 7.21~7.10 (m, 3H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ : 162.24, 149.87, 148.13, 139.67, 138.82, 137.46, 136.05, 131.16, 130.86, 129.24, 129.13, 128.83, 127.35, 127.02, 126.81, 126.38, 122.34, 120.71, 120.40; HRMS calcd for C₂₄H₁₈N₂OSe 427.0037, found 427.0009.

N-[4-甲酸乙酯-2-(苯基硒基)苯基]吡啶甲酰胺(**4f**): 白色固体, 产率 13%. m.p. 215~216 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 11.33 (s, 1H), 8.79 (d, J =8.6 Hz, 1H), 8.62 (d, J =4.3 Hz, 1H), 8.49 (d, J =2.1 Hz, 1H), 8.23 (d, J =7.7 Hz, 1H), 8.13 (dd, J =8.6, 2.1 Hz, 1H), 7.88 (t, J =7.5 Hz, 1H), 7.47 (dd, J =7.5, 4.4 Hz, 1H), 7.42~7.36 (m, 2H), 7.19~7.11 (m, 3H), 4.37 (q, J =7.1 Hz, 2H), 1.39 (t, J =7.1 Hz, 3H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ : 165.56, 162.49, 149.52, 148.17, 143.53, 139.22, 137.55, 132.26, 131.29, 130.32, 129.29, 127.24, 126.66, 126.16, 122.49, 119.55, 119.36, 61.05, 14.34; HRMS calcd for C₂₁H₁₈N₂O₃Se 427.0555, found 427.0550.

N-[5-氯-2-(苯基硒基)苯基]吡啶甲酰胺(**4g**): 白色固体, 产率 26%. m.p. 103~104 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 11.11 (s, 1H), 8.79 (d, J =2.3 Hz, 1H), 8.61 (ddd, J =4.8, 1.7, 0.9 Hz, 1H), 8.23 (dt, J =7.8, 1.1, 1.1 Hz, 1H), 7.88 (td, J =7.7, 7.7, 1.7 Hz, 1H), 7.70 (d, J =8.2 Hz, 1H), 7.47 (ddd, J =7.6, 4.8, 1.2 Hz, 1H), 7.41~7.36 (m, 2H), 7.19~7.13 (m, 3H), 7.08 (dd, J =8.2, 2.3 Hz, 1H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ : 162.30, 149.52, 148.13, 140.55, 138.37, 137.52, 136.59, 131.19, 130.52, 129.30, 127.21, 126.57, 124.63, 122.41, 120.43, 117.97; HRMS calcd for C₁₈H₁₃ClN₂OSe 388.9954, found 388.9945.

N-[3-氯-4-(苯基硒基)苯基]吡啶甲酰胺(**4g'**): 白色固体, 产率 48%. m.p. 104~105 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 10.01 (s, 1H), 8.67~8.54 (m, 1H), 8.31~8.22 (m, 1H), 7.99 (d, J =2.3 Hz, 1H), 7.92 (td, J =7.6, 7.6, 1.6 Hz, 1H), 7.61~7.54 (m, 2H), 7.52~7.42 (m, 2H), 7.39~7.31 (m, 3H), 7.07 (d, J =8.6 Hz, 1H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ : 161.71, 149.14, 147.71, 138.05, 137.44, 134.97, 132.40, 129.66, 128.78, 128.41, 127.74, 126.72, 122.67, 120.52, 118.70; HRMS calcd for C₁₈H₁₃ClN₂OSe 388.9954, found 388.9945.

N-[2-甲氧基-4,5-二(苯基硒基)苯基]吡啶甲酰胺(**4h**): 白色固体, 产率 61%. m.p. 168~169 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 10.42 (s, 1H), 8.78 (s, 1H), 8.59 (d, J =4.7 Hz, 1H), 8.21 (d, J =7.8 Hz, 1H), 7.85 (t, J =7.7 Hz, 1H), 7.60~7.53 (m, 2H), 7.47 (d, J =7.6 Hz, 2H), 7.45~7.40 (m, 1H), 7.37~7.31 (m, 3H), 7.27 (t, J =7.4 Hz, 2H), 7.23 (d, J =7.2 Hz, 1H), 6.65 (s, 1H), 3.68 (s, 3H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ : 161.74, 149.98, 149.36, 148.08, 137.48, 134.67, 134.07, 132.06, 131.91, 130.95, 129.52, 129.25, 128.10, 127.02, 126.96, 126.38, 126.27, 123.89, 122.37, 113.43, 55.74; HRMS calcd for C₂₅H₂₀N₂O₂Se₂ 540.9928, found 540.9927.

N-[5-氟-4-甲基-2-(苯基硒基)苯基]吡啶甲酰胺(**4i**): 白色固体, 产率 82%. m.p. 135~136 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 11.10 (s, 1H), 8.59 (ddd, J =4.8, 1.7, 0.9 Hz, 1H), 8.49 (d, J =12.0 Hz, 1H), 8.21 (dd, J =7.8, 1.1 Hz, 1H), 7.85 (td, J =7.7, 1.7 Hz, 1H), 7.70~7.58 (m, 1H), 7.44 (ddd, J =7.6, 4.8, 1.2 Hz, 1H), 7.38~7.31 (m, 2H), 7.23~7.03 (m, 3H), 2.26 (d, J =1.9 Hz, 3H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ : 163.12, 162.20, 161.49, 149.69, 148.13, 140.21(d, J =6.5 Hz), 139.06, 138.98, 137.44, 130.66, 129.21, 126.88, 126.43, 122.32, 121.22, 121.10, 113.75, 107.72, 107.53, 14.06(d, J =3.0 Hz); HRMS calcd for C₁₉H₁₅FN₂OSe 387.0412, found 387.0390.

N-[5-氯-4-甲基-2-(苯基硒基)苯基]吡啶甲酰胺(**4j**): 白色固体, 产率 70%. m.p. 131~132 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 11.00 (s, 1H), 8.76 (s, 1H), 8.59 (d, J =4.7 Hz, 1H), 8.21 (d, J =7.8 Hz, 1H), 7.86 (td, J =7.7, 1.6 Hz, 1H), 7.64 (s, 1H), 7.44 (ddd, J =7.6, 4.7, 1.0 Hz, 1H), 7.39~7.32 (m, 2H), 7.19~7.07 (m, 3H), 2.35 (s, 3H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ : 162.13, 149.66, 148.11, 139.20, 138.31, 137.46, 136.56, 132.27, 131.01, 130.74, 129.26, 127.07, 126.44, 122.32, 120.76, 117.77, 19.44; HRMS calcd for C₁₉H₁₅ClN₂OSe 403.0111, found

403.0099.

N-[5-甲基-4-甲基-2-(苯基硒基)苯基]吡啶甲酰胺(**4k**): 白色固体, 产率 48%. m.p. 150~151 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 10.95 (s, 1H), 8.57 (ddd, *J*=4.7, 1.8, 0.9 Hz, 1H), 8.48 (s, 1H), 8.20 (dt, *J*=7.8, 1.1 Hz, 1H), 7.84 (td, *J*=7.7, 1.7 Hz, 1H), 7.54 (s, 1H), 7.41 (ddd, *J*=7.5, 4.7, 1.2 Hz, 1H), 7.36~7.30 (m, 2H), 7.16~7.04 (m, 3H), 2.33 (s, 3H), 2.24 (s, 3H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ: 162.01, 150.06, 148.04, 139.60, 138.53, 137.47, 137.37, 133.28, 131.60, 130.60, 129.09, 126.60, 126.17, 122.19, 121.70, 116.42, 20.09, 19.10; HRMS calcd for C₂₀H₁₈N₂OSe 383.0657, found 383.0657.

3-甲基-*N*-[4-甲基-2-(苯基硒基)苯基]吡啶甲酰胺(**4l**): 白色固体, 产率 42%. m.p. 127~128 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 11.07 (s, 1H), 8.48 (d, *J*=8.3 Hz, 1H), 8.40 (d, *J*=4.5 Hz, 1H), 7.56 (d, *J*=7.7 Hz, 2H), 7.35 (d, *J*=6.7 Hz, 2H), 7.31~7.27 (m, 1H), 7.26 (s, 1H), 7.24 (s, 1H), 7.17~7.09 (m, 3H), 2.32 (s, 3H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ: 163.71, 146.98, 145.40, 140.97, 137.89, 137.46, 135.88, 134.11, 131.30, 131.06, 130.92, 129.12, 126.74, 125.78, 120.42, 119.78, 20.75, 20.66; HRMS calcd for C₂₀H₁₈N₂OSe 382.0700, found 382.0699.

N-(2-((4-氟苯基)硒基)苯基)吡啶甲酰胺(**4b₁**): 白色固体, 产率 86%. m.p. 128~129 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 10.92 (s, 1H), 8.60 (d, *J*=4.7 Hz, 1H), 8.50 (d, *J*=8.3 Hz, 1H), 8.22 (d, *J*=7.8 Hz, 1H), 7.86 (td, *J*=7.7, 1.7 Hz, 1H), 7.56 (s, 1H), 7.44 (ddd, *J*=7.5, 4.7, 1.1 Hz, 1H), 7.41~7.36 (m, 2H), 7.26 (s, 1H), 6.90~6.80 (m, 2H), 2.33 (s, 3H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ: 163.00, 162.03, 161.36, 149.95, 148.03, 148.02, 137.57, 137.45, 136.83, 134.50, 133.45, 133.40, 131.23, 126.32, 125.35 (d, *J*=3.3 Hz), 122.31, 120.62, 120.25, 116.40, 116.26, 20.67; HRMS calcd for C₁₉H₁₅FN₂OSe 387.0406, found 387.0390.

N-(2-((4-氯苯基)硒基)苯基)吡啶甲酰胺(**4b₂**): 白色固体, 产率 44%. m.p. 165~166 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 10.89 (s, 1H), 8.60 (d, *J*=4.7 Hz, 1H), 8.53 (d, *J*=8.3 Hz, 1H), 8.21 (d, *J*=7.8 Hz, 1H), 7.85 (td, *J*=7.7, 1.7 Hz, 1H), 7.59 (d, *J*=1.7 Hz, 1H), 7.47~7.40 (m, 2H), 7.29 (dd, *J*=8.5, 1.7 Hz, 1H), 7.17 (dt, *J*=7.5, 1.5 Hz, 1H), 7.12~6.97 (m, 2H), 2.35 (s, 3H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ: 162.08, 149.92, 148.06, 137.92, 137.47, 137.07, 134.59, 133.00, 132.22, 131.52, 129.36, 129.30, 126.35, 122.32, 120.68, 119.41, 20.68; HRMS calcd for C₁₉H₁₅ClN₂OSe 403.0111, found 403.0098.

N-(2-((4-(叔丁基)苯基)硒基)苯基)吡啶甲酰胺(**4b₃**): 白色固体, 产率 83%. m.p. 135~136 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 10.99 (s, 1H), 8.61 (ddd, *J*=4.9, 1.7, 0.9 Hz, 1H), 8.50 (d, *J*=8.3 Hz, 1H), 8.22 (dt, *J*=7.8, 1.0 Hz, 1H), 7.85 (td, *J*=7.7, 1.7 Hz, 1H), 7.59~7.57 (m, 1H), 7.43 (ddd, *J*=7.6, 4.8, 1.2 Hz, 1H), 7.36~7.29 (m, 2H), 7.26~7.25 (m, 1H), 7.19~7.12 (m, 2H), 2.32 (s, 3H), 1.21 (s, 9H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ: 162.05, 150.12, 150.05, 148.03, 137.84, 137.39, 137.02, 134.37, 131.14, 130.99, 127.42, 126.26, 126.18, 122.26, 120.49, 120.27, 34.40, 31.15, 20.68; HRMS calcd for C₂₃H₂₄N₂OSe 425.1127, found 425.1118.

N-(2-((2-(三氟甲基)苯基)硒基)苯基)吡啶甲酰胺(**4b₄**): 白色固体, 产率 58%. m.p. 123~124 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 10.93 (s, 1H), 8.62 (d, *J*=8.4 Hz, 1H), 8.45 (d, *J*=4.5 Hz, 1H), 8.15 (d, *J*=7.8 Hz, 1H), 7.79 (dd, *J*=7.7, 1.6 Hz, 1H), 7.61 (s, 1H), 7.58 (s, 1H), 7.41~7.31 (m, 2H), 7.18~7.07 (m, 2H), 6.99~6.91 (m, 1H), 2.37 (s, 3H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ: 162.20, 149.64, 148.02, 139.19, 137.74, 137.32, 134.74, 132.26, 131.12, 130.30, 129.18 (q, *J*=75 Hz), 126.77 (q, *J*=5.4 Hz), 126.28, 125.93, 125.10, 123.28, 122.01, 120.67, 117.32, 20.67; HRMS calcd for C₂₀H₁₅F₃N₂OSe 437.0374, found 437.0362.

N-(2-((4-(叔丁基)苯基)硒基)-4-甲基苯基)吡啶甲酰胺(**4b₅**): 白色固体, 产率 58%. m.p. 135~136 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 11.00 (s, 1H), 8.65~8.58 (m, 1H), 8.51 (d, *J*=8.3 Hz, 1H), 8.23 (d, *J*=7.8 Hz, 1H), 7.86 (td, *J*=7.7, 1.7 Hz, 1H), 7.59 (d, *J*=1.7 Hz, 1H), 7.44 (ddd, *J*=7.5, 4.8, 1.1 Hz, 1H), 7.36~7.31 (m, 1H), 7.27~7.24 (m, 2H), 7.20~7.14 (m, 2H), 2.33 (s, 3H), 1.21 (s, 9H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ: 162.05, 150.12, 150.05, 148.03, 137.84, 137.39, 137.02, 134.37, 131.14, 130.99, 127.42, 126.26, 126.18, 122.26, 120.49, 120.27, 34.40, 31.15, 20.68; HRMS calcd for C₂₃H₂₄N₂OSe 425.1127, found 425.1118.

N-[4-甲基-2-(苯基硒基)苯基]苯甲酰胺(**5a**): 白色固体, 产率 68%. m.p. 123~124 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 8.96 (s, 1H), 8.54 (d, *J*=8.4 Hz, 1H), 7.64 (dd, *J*=8.3, 1.1 Hz, 2H), 7.59 (d, *J*=1.6 Hz, 1H), 7.49 (t, *J*=7.4 Hz, 1H), 7.39 (t, *J*=7.7 Hz, 2H), 7.31 (dd, *J*=8.3, 1.6 Hz, 1H), 7.24 (d, *J*=1.3 Hz, 2H), 7.22~7.13 (m, 3H), 2.35 (s, 3H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ: 165.11, 138.14, 137.39, 134.87, 134.46, 131.73, 130.71, 129.62, 129.60, 128.68, 126.92, 126.90, 120.42, 118.20, 20.65;

HRMS calcd for $C_{20}H_{17}NOSe$ 368.0548, found 368.0542.

N-[4-甲基-2-(苯硒基)苯基]-4-硝基苯甲酰胺(**5b**): 黄色固体, 产率 68%. m.p. 160~161 °C; 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.91 (s, 1H), 8.48 (s, 1H), 8.22 (dd, $J=9.0, 2.1$ Hz, 2H), 7.83~7.66 (m, 2H), 7.62 (d, $J=1.7$ Hz, 1H), 7.33 (dd, $J=8.4, 1.8$ Hz, 1H), 7.25~7.14 (m, 5H), 2.37 (s, 3H); ^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ : 162.94, 149.65, 140.36, 138.19, 136.63, 135.34, 131.85, 130.34, 129.79, 129.41, 128.04, 127.12, 123.90, 120.58, 20.72; HRMS calcd for $C_{20}H_{16}N_2O_3Se$ 413.0399, found 413.0395.

N-[4-甲基-2-(苯硒基)苯基]-4-氟苯甲酰胺(**5c**): 白色固体, 产率 72%. m.p. 104~105 °C; 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.86 (s, 1H), 8.49 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.62 (ddd, $J=8.0, 5.0, 2.4$ Hz, 2H), 7.59 (d, $J=1.6$ Hz, 1H), 7.33~7.27 (m, 1H), 7.25~7.14 (m, 5H), 7.11~6.97 (m, 2H), 2.35 (s, 3H); ^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ : 165.69, 164.02 (d, $J=4.2$ Hz), 138.12, 137.22, 134.61, 131.76, 131.05 (d, $J=3.1$ Hz), 130.61, 129.66, 129.52, 129.27 (d, $J=8.9$ Hz), 126.95, 120.43, 118.18, 115.81, 115.67, 20.66; HRMS calcd for $C_{20}H_{16}FNOSe$ 386.0454, found 386.0441.

N-[4-甲基-2-(苯硒基)苯基]-4-甲氧基苯甲酰胺(**5d**): 白色固体, 产率 55%. m.p. 119~120 °C; 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.90 (s, 1H), 8.52 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.62 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.58 (d, $J=1.6$ Hz, 1H), 7.28 (s, 1H), 7.25~7.15 (m, 5H), 6.88 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 3.84 (s, 3H), 2.34 (s, 3H); ^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ : 164.66, 162.41, 138.13, 137.60, 134.17, 131.74, 130.80, 129.60, 129.56, 128.80, 127.14, 126.86, 120.31, 118.01, 113.88, 55.42, 20.63; HRMS calcd for $C_{21}H_{19}NO_2Se$ 398.0654, found 398.0646.

N-[4-甲基-2-(苯硒基)苯基]-4-甲基苯甲酰胺(**5e**): 白色固体, 产率 66%. m.p. 113~114 °C; 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.94 (s, 1H), 8.54 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.59 (d, $J=1.9$ Hz, 1H), 7.54 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.30 (dd, $J=8.3, 1.8$ Hz, 1H), 7.25~7.13 (m, 6H), 2.38 (s, 3H), 2.34 (s, 3H); ^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ : 165.09, 142.26, 138.15, 137.53, 134.27, 133.84, 132.05, 131.73, 130.76, 129.60, 129.59 (d, $J=3.8$ Hz), 129.34, 126.94, 126.87, 120.34, 118.06, 21.45, 20.64; HRMS calcd for $C_{21}H_{19}NOSe$ 382.0705, found 382.0694.

N-[4-甲基-2-(苯硒基)苯基]乙酰胺(**6a**): 白色固体, 产率 77%. m.p. 79~80 °C; 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.23 (d, $J=8.3$ Hz, 1H), 8.02 (s, 1H), 7.51 (s, 1H), 7.21 (s, 6H), 2.30 (s, 3H), 1.99 (s, 3H); ^{13}C NMR (151 MHz,

$CDCl_3$) δ : 168.14, 137.74, 137.09, 134.37, 131.42, 130.83, 129.75, 129.54, 126.86, 120.89, 118.12, 24.55, 20.59; HRMS calcd for $C_{15}H_{15}NOSe$ 306.0392, found 306.0397.

N-[4-甲基-2-(苯硒基)苯基]丙酰胺(**6b**): 白色固体, 产率 75%. m.p. 85~86 °C; 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.29 (d, $J=8.3$ Hz, 1H), 8.08 (s, 1H), 7.52 (s, 1H), 7.23 (d, $J=9.9$ Hz, 1H), 7.20 (s, 5H), 2.30 (s, 3H), 2.22 (q, $J=7.6$ Hz, 2H), 1.06 (t, $J=7.6$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ : 171.82, 137.89, 137.19, 134.18, 131.53, 130.86, 129.54, 126.79, 120.73, 117.87, 30.92, 20.60, 9.45; HRMS calcd for $C_{16}H_{17}NOSe$ 320.0548, found 320.0540.

N-[4-甲基-2-(苯硒基)苯基]新戊酰胺(**6c**): 浅黄色油状, 产率 86%. 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.45 (s, 1H), 8.36 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.55 (s, 1H), 7.26 (s, 1H), 7.24 (s, 1H), 7.22~7.09 (m, 5H), 2.31 (s, 3H), 1.09 (s, 9H); ^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ : 176.54, 138.14, 137.44, 133.97, 131.67, 130.78, 129.49, 128.91, 126.58, 120.40, 117.58, 39.93, 27.28, 20.56; ^{77}Se NMR (76 MHz, $CDCl_3$) δ : 305.71; HRMS calcd for $C_{17}H_{12}N_4O$ 348.0861, found 348.0867.

2-环己基-*N*-[4-甲基-2-(苯硒基)苯基]乙酰胺(**6d**): 无色油状, 产率 77%. 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.33 (d, $J=8.3$ Hz, 1H), 8.10 (s, 1H), 7.52 (s, 1H), 7.23 (d, $J=9.3$ Hz, 1H), 7.20 (s, 5H), 2.30 (s, 3H), 2.06 (d, $J=7.0$ Hz, 2H), 1.60 (tt, $J=12.1, 3.0$ Hz, 6H), 1.16 (qt, $J=12.6, 3.1$ Hz, 2H), 1.11~1.01 (m, 1H), 0.86~0.78 (m, 2H); ^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ : 176.54, 138.14, 137.44, 133.97, 131.67, 130.78, 129.49, 128.91, 126.58, 120.40, 117.58, 39.93, 27.28, 20.56; HRMS calcd for $C_{21}H_{25}NOSe$ 388.1174, found 388.1169.

N-[4-甲基-2-(苯基硒基)苯基]金刚烷酰胺(**6e**): 白色固体, 产率 85%. m.p. 151~152 °C; 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.46~8.30 (m, 2H), 7.54 (d, $J=2.1$ Hz, 1H), 7.25~7.22 (m, 1H), 7.22~7.14 (m, 5H), 2.33~2.28 (m, 3H), 1.96 (s, 3H), 1.69 (s, 6H), 1.67 (s, 2H), 1.59 (d, $J=12.6$ Hz, 4H); ^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ : 175.01, 137.02, 136.34, 132.87, 131.68, 130.60, 129.83, 128.50, 128.06, 125.59, 119.50, 116.63, 40.80, 37.86, 35.34, 27.05, 19.56; HRMS calcd for $C_{24}H_{27}NOSe$ 426.1331, found 426.1333.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **4~6** 的 1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱, 以及化合物 **4l** 的单晶数据. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Guo, T.; Dong, Z.; Zhang, P.; Xing, W.; Li, L. *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 2554.
- [2] Vieira, B. M.; Thurow, S.; Costa, M.; Casaril, A. M.; Domingues, M.; Schumacher, R. F.; Perin, G.; Alves, D.; Savegnago, L.; Leonardã, E. J. *Asian J. Org. Chem.* **2017**, *6*, 1635.
- [3] Zhang, J. D.; Zhan, Y.; Li, H. Y. W.; Qi, Y.; Wang, R. P.; Meng, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 1847 (in Chinese). (张继东, 詹妍, 李胡月雯, 齐怡, 王瑞鹏, 孟莉, 有机化学, **2020**, *40*, 1847.)
- [4] Lou, Z.; Li, P.; Han, K. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1358.
- [5] Wen, Z. Y.; Xu, J. W.; Wang, Z. W.; Qi, H.; Xu, Q. L.; Bai, Z. S.; Zhang, Q.; Bao, K.; Wu, Y. L.; Zhang, W. G. *Eur. J. Med. Chem.*, **2015**, *90*, 184.
- [6] Engman, L.; Stern, D.; Frisell, H.; Vessman, K.; Berglund, M.; Ek, B.; Andersson, C. M. *Bioorg. Med. Chem.* **1995**, *3*, 1255.
- [7] Guan, Q.; Han, C. M.; Zuo, D. Y.; Zhai, M. A.; Li, Z. Q.; Zhang, Q.; Zhai, Y. P.; Jiang, X. W.; Bao, K.; Wu, Y. L.; Zhang, W. G. *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, *87*, 306.
- [8] Manjare, S. T.; Kim, Y.; Churchill, D. G. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2985.
- [9] (a) Reddy, V. P.; Kumar, A. V.; Swapna, K.; Rao, K. R. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 951.
(b) Halle, M. B.; Yudhistira, T.; Lee, W. H.; Mulay, S. V.; Churchill, D. G. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 3557.
(c) Jones, K. D.; Power, D. J.; Bierer, D.; Gericke, K. M.; Stewart, S. G. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 208.
(d) Lee, S. C.; Liao, H.-H.; Chatupheeraphat, A.; Rueping, M. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 3608.
(e) Zhang, J. R.; Zhan, L. Z.; Wei, L.; Ning, Y.-Y.; Zhong, X. L.; Lai, J. X.; Xu, L.; Tang, R. Y. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 533.
- (f) Gao, C.; Wu, G.; Min, L.; Liu, M.; Gao, W.; Ding, J.; Chen, J.; Huang, X.; Wu, H. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 250.
- [10] (a) Sun, K.; Wang, X.; Li, C.; Wang, H.; Li, L. *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 3100.
(b) Wang, X.; Wang, Z. C.; Li, Z. J.; Sun, K. *Chin. Chem. Lett.* **2023**, *34*, 108045.
(c) Wang, P.; Tang S.; Huang, P.; Lei, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 3009.
(d) Hostier, T.; Ferey, V.; Ricci, G.; Pardo, D. G.; Cossy, J. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3898.
- [11] (a) Iwasaki, M.; Tsuchiya, Y.; Nakajima, K.; Nishihara, Y. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4920.
(b) Iwasaki, M.; Kaneshika, W.; Tsuchiya, Y.; Nakajima, K.; Nishihara, Y. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 11330.
(c) Mandal, A.; Sahoo, H.; Baidya, M. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3202.
(d) Singh, B. K.; Bairy, G.; Jana, R. *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 9227.
- [12] (a) Sun, M. Y.; Xu, K.; Guo, B.-B.; Zeng, C.-C. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 2302 (in Chinese). (孙名扬, 徐坤, 郭兵兵, 曾程初, 有机化学, **2021**, *41*, 2302.)
(b) Ma, W. B.; Weng, Z.; Rogge, T.; Gu, L.; Lin, J.; Peng, A.; Luo, X.; Gou, X.; Ackermann, L. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 704.
- [13] Ma, W. B.; Weng, Z.; Torben, R.; Gu, L.; Lin, J. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 704.
- [14] Wang, K.; Hou, J. H.; Zhang, C. J.; Cheng, K.; Bai, R.-R.; Xie, Y.-Y. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 2947.
- [15] Liu, Q.; Zhang, Q. B. *Green Chem.* **2017**, *19*, 5559.
- [16] Lazzaris, M. J.; Martins, G. M.; Xavier, F. R.; Braga, A. L.; Mendes, S. R. *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, *31*, 4411.
- [17] Lan, J. Y.; Xie, H. S.; Lu, X.-X.; Deng, Y. F.; Jiang, H. F.; Zeng, W. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 4279.
- [18] Zhou, J.; Li, B.; Qian, Z. C.; Shi, B. F. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 1038.

(Cheng, F.)