

三苯胺功能化有序介孔聚合物作为无金属光催化剂用于二硫化物合成

刘继宇 李圣玉 陈 款 朱 茵 张 元*

(兰州大学化学化工学院 功能有机分子化学国家重点实验室 兰州 730000)

摘要 有机二硫化物广泛存在于活性天然产物及药物分子中, 其在生物领域也有广泛的用途. 可见光促进的两分子硫醇间的氧化偶联是制备对称二硫化物绿色、高效和原子经济的方法之一, 但是此类反应所使用的光敏剂(金属配合物、有机小分子及无机半导体等)分别具有价格昂贵、光稳定性差、可见光吸收范围窄及易于被光腐蚀等问题. 因此, 开发价格便宜、稳定性好以及可回收的非金属光催化体系, 降低大规模合成的成本依然是该领域亟需解决的问题. 在此, 报道了一种三苯胺功能化的有序介孔聚合物(TPA-MPs)作为非金属多相光催化剂催化的硫醇/硫酚需氧氧化偶联反应. 该反应可在室温和空气氛围下高效合成多种二硫化物. TPA-MPs 催化剂可重复使用 6 次以上而光催化活性无明显下降. 开发的多相光催化体系具有操作简便、反应条件温和和绿色环保等优点, 并且可以有效放大至克级规模, 为有机二硫化物的合成提供了新颖高效的工具.

关键词 二硫化物; 光催化; 多相催化; 有序介孔聚合物

Triphenylamine-Based Ordered Mesoporous Polymer as a Metal-Free Photocatalyst for Oxidation of Thiols to Disulfide

Liu, Jiuyu Li, Shengyu Chen, Kuan Zhu, Yin Zhang, Yuan*

(State Key Laboratory of Applied Organic Chemistry & College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

Abstract Disulfides are widely present in biologically active natural products and pharmaceuticals, and they also have a wide range of applications in life sciences. The visible light-induced oxidative coupling of two thiols is one of the most efficient, atomically economical and green method for the preparation of symmetric disulfides. However, the photocatalysts used in these reactions (metal complexes, small organic molecules and inorganic semiconductors, etc.) are facing problems such as expensive, poor photostability, limited visible-light absorption and photocorrosion. Thus, it is still highly desirable to develop efficient heterogeneous photocatalysts that are free of precious metals, inexpensive, stable and recyclable, to decrease the processing costs in large-scale synthesis. Herein, a triphenylamine-based ordered mesoporous polymers (TPA-MPs) as a metal-free photocatalyst for oxidation of thiols to disulfide was reported. This protocol provides a facile means for the rapid synthesis of a series of disulfides at room temperature under air atmosphere. TPA-MPs can be easily recovered with good retention of photocatalytic activity and reused at least six times. This approach is operationally simple, mild, green, and scalable, providing a facile and efficient access to disulfides.

Keywords disulfides; photoredox catalysis; heterogeneous catalysis; ordered mesoporous polymer

有机二硫化物是生物领域中普遍存在的结构单元, 是蛋白质结构形成的关键因素, 可以作为一个独特的反应片段参与调节多种生化反应过程^[1]. 二硫化物还广泛存在于活性天然产物及药物分子中, 此类活性物质的生物活性通常取决于蛋白质中二硫键的交换反应^[2-3]. 硫醇的氧化偶联是最直接的制备对称二硫化物的方法^[4].

传统的硫醇氧化方法通常需要使用化学计量的金属氧化物或过氧化氢作为氧化剂, 这会导致原子经济性差及产生大量废料. 鉴于此, 近年来过渡金属^[5]和酶^[6]催化的硫醇氧化偶联反应因其可持续性而逐渐受到欢迎. 虽然已有很多催化方法被开发出来, 但是此类方法依然存在诸如催化剂用量过多、反应时间过长和易过度氧化等

* Corresponding author. E-mail: zhangyuan@lzu.edu.cn

Received August 7, 2023; revised September 27, 2023; published online October 23, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 22071092), the Science and Technology Major Program of Gansu Province (No. 22ZD6FA006) and the Natural Science Foundation of Gansu Province (No. 23JRRA1044).

国家自然科学基金(No. 22071092)、甘肃省科技重大专项(No. 22ZD6FA006)和甘肃省自然科学基金(No. 23JRRA1044)资助项目.

不足。此外,金属催化剂也不适于生物活性分子(如多肽或其他药物)的合成或后修饰^[7]。因此,开发更为温和、高效的有机二硫化物合成方法依然极为迫切。

近年来,由于可持续、绿色环保和反应条件温和等特点,可见光催化已成为有机合成领域被广泛使用的重要方法^[8]。最近,已有几个课题组将可见光催化应用于二硫化物的合成^[9-10]。这些反应通常需要使用金属(铱或钌)配合物^[9]或有机小分子^[10]作为光敏剂。金属光敏剂价格昂贵,并且容易在产物中残留;有机小分子催化剂虽然价格相对便宜,但是光稳定性较差。基于这一点,一些非贵金属基半导体材料,如二氧化钛^[11]、卤化铅钙钛矿^[12]、硫化镉和硒化镉^[13]等,被用作贵金属配合物和有机染料光敏剂的替代品来催化此类反应。然而,这些多相光催化剂依然面临着可见光区吸收范围窄及易于被光腐蚀等问题。因此,开发价格便宜、稳定性好和可回收的非金属光催化体系依然是该领域亟需解决的问题。

最近,一些具有光催化活性的多孔固体材料如氮化碳(C₃N₄)^[14]、金属有机框架^[15]等,已被成功开发并用于多种光催化有机转化反应。特别地是,作为一种具有扩展的共价框架和独特光化学性质的新型多孔材料,多孔有机聚合物(POPs)材料^[16]被认为是一类很有应用前景的多相光催化剂^[17]。有序介孔聚合物(OMPs)是一种具有三维连接共价键框架结构的新型 POPs 材料^[18]。OMPs 材料具有一系列独特的结构特征,如长程有序的介孔孔道、介孔尺寸的可调性、很好的稳定性及易于化学修饰等。特别地是,因其高度有序的介孔形态可通过增强电荷载流子在聚合物内的运输来促进 π -离域^[19],从而使得 OMPs 有望成为前景广阔的多相光催化剂。尽管已有几个小组成功地将 OMPs 应用于酸/碱催化^[20]、金属催化^[21]、二氧化碳催化转化^[22]和生物质转化^[23]等反应,然而,OMPs 材料在多相光催化方面的应用尚未引起人们的关注。

我们课题组长期从事可见光促进的需氧脱氢偶联反应^[24]和功能性 POPs 材料的构建及多相催化应用^[25]方面的研究。最近,我们课题组^[26]首次合成了一种小分子光敏剂三苯胺功能化的 OMPs 材料(TPA-MPs),在可见光照射下,TPA-MPs 可作为多相光催化剂高效地催化甘氨酸衍生物与吡啶间的需氧化偶联反应及邻氨基苯硫酚与醛间的缩合反应。作为该研究的进一步延展,在此,我们设想将 TPA-MPs 作为多相光催化剂用于催化可见光促进的硫醇/硫酚的需氧化偶联反应。本研究开发的多相光催化体系具有操作简便、反应条件温和(室温、空气氛围)、绿色环保(无金属、以空气中的氧气为氧化剂)等优点,并且可以有效放大至克级规模,为

有机二硫化物的合成提供了新颖高效的工具。

1 结果与讨论

1.1 光催化反应条件优化

TPA-MPs 催化剂是按照我们此前的报道^[26],以苯酚、甲醛及酚羟基取代三苯胺(TPA)为原料,采用模板剂引导的“溶剂挥发诱导自组装”的方法合成。通过红外光谱、固体核磁 ¹³C 谱和元素分析来确认 TPA-MPs 的化学组成和结构。TPA-MPs 及 TPA 的红外光谱均在 1506 cm⁻¹处有 C_{aryl}-N 伸缩振动峰,而无 TPA 修饰的有序介孔聚合物(FDU-15)的红外光谱无此峰,这表明三苯胺结构被成功地引入材料骨架^[26]。红外光谱中未发现苯胺的特征峰(3357 cm⁻¹),表明 TPA-MPs 中的三苯胺结构未分解为苯胺。固体核磁 ¹³C 谱中 δ 149 处 C_{aryl}-N 特征峰也表明三苯胺结构被载入 TPA-MPs 的骨架。通过元素分析氮元素的含量计算出 TPA-MPs 中 TPA 的载量为 0.93 mmol/g。氮气吸附脱附表征表明 TPA-MPs 为介孔材料,其 BET (Brunauer-Emmett-Teller)比表面积为 502 m²/g,孔径为 4.2 nm。小角-XRD 及透射电镜表征表明 TPA-MPs 材料具有高度有序的介孔结构。这种高度有序的介孔形态可通过增强电荷载流子在聚合物内的运输来促进 π -离域,同时也有利于催化位点与底物的接触及传质过程。广角-XRD 表征表明 TPA-MPs 材料的孔壁为无定形状态。

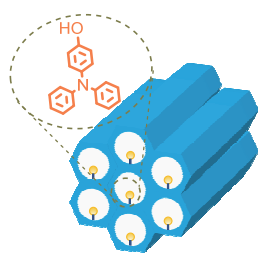
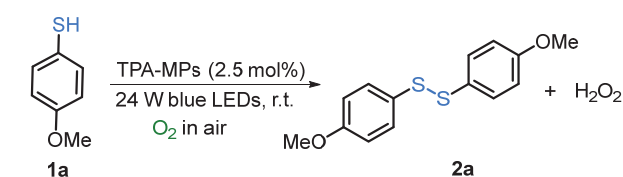
选择对甲氧基苯硫酚(**1a**)作为模型底物来探索光催化需氧化偶联反应的条件(表 1)。经过条件筛选发现,在 24 W 蓝色发光二极管(LED)灯照射、室温和空气氛围下,2.5 mol% TPA-MPs 即可高效催化这一反应,以 95%产率得到目标产物 **2a**。常用溶剂如甲醇、四氢呋喃、二氯甲烷和乙腈等均是合适的反应溶剂(Entries 1~4, 表 1),以乙腈为最优(Entry 1, 表 1)。采用其它颜色(白色、绿色、红色)的 LED 灯作为光源,仅绿光可以获得 40%产率(Entry 5, 表 1)。认为 TPA-MPs 在蓝色 LED 灯照射下反应最佳可能是由于其在可见光区吸光的峰值(460 nm)与蓝色 LED 灯光的波长范围(450-465 nm)吻合。在氧气氛围下,反应时间缩短为 6 h,产率无明显变化(Entry 6, 表 1)。对照实验显示,无 TPA-MPs 催化剂(Entry 7, 表 1)、避光(Entry 8, 表 1)或氩气氛围下(Entry 9, 表 1),均仅能通过薄层色谱(TLC)观察到痕量产物,表明 TPA-MPs、可见光及空气中的氧气均在该反应中起至关重要作用。

1.2 反应底物拓展

在反应条件优化的基础上,对此反应的底物适用范围及官能团兼容性进行了研究(表 2)。首先研究了苯硫

表 1 TPA-MPs 催化的对甲氧基苯硫酚氧化偶联反应条件优化^a

Table 1 Optimization of reaction conditions for the oxidative cross coupling of 4-methoxythiophenol catalyzed by TPA-MPs



TPA-MPs

Entry	Photocat.	Solvent	Yield ^b /%
1	TPA-MPs	CH ₃ CN	95
2	TPA-MPs	CH ₂ Cl ₂	90
3	TPA-MPs	MeOH	91
4	TPA-MPs	THF	89
5 ^c	TPA-MPs	CH ₃ CN	NR-40
6 ^d	TPA-MPs	CH ₃ CN	95
7	—	CH ₃ CN	Trace
8 ^e	TPA-MPs	CH ₃ CN	Trace
9 ^f	TPA-MPs	CH ₃ CN	Trace

^a Reaction conditions: **1a** (0.2 mmol), TPA-MPs (2.5 mol%), solvent (0.5 mL), 24 W blue LED light irradiation under air at room temperature for 10 h. ^b Yield of the isolated product. ^c Other light instead of a blue LED. ^d O₂ atmosphere. ^e Reaction was carried out in the dark. ^f Reaction was carried out under Ar.

酚类底物的反应情况. 苯环对位(**2a**~**2f**)、间位取代(**2h**, **2k**)的苯硫酚及萘硫酚(**2m**)均能很好地进行此氧化偶联反应, 以较好至优秀的产率得到相应的二硫化物. 邻位取代(**2g**, **2i**~**2j**, **2l**)的苯硫酚活性稍差, 可能是位阻较大的原因. 随后, 对硫醇类底物展开了研究. 一系列含不同取代基的苄硫醇(**2n**~**2r**)、呋喃基硫醇(**2s**)、苯基硫醇(**2t**)等芳香族硫醇均能很好地进行此反应. 脂肪族硫醇(**2u**~**2w**)也可以顺利进行反应. 由于反应条件比较温和, 此反应展现出很好的官能团兼容性, 一系列活性官能团包括氨基、羟基、羧基及卤素(氟、氯和溴)均不受影响, 这些官能团可为产物的进一步修饰提供“把手”. 特别地是, 此反应也适用于半胱氨酸衍生物(**2x**)以及硫普罗宁(**2y-1**)、*N*-乙酰-*L*-半胱氨酸(**2y-2**)、卡托普利(**2y-3**)等三种药物分子的氧化偶联, 表明我们的方法在生物修饰方面具有很好的前景. 此外, 我们也尝试了不同硫醇/酚之间的交叉偶联反应, 以中等产率得到一系列非对称二硫化合物(**3a**~**3c**).

1.3 催化剂稳定性及循环能力测试

以 **1a** 为模型底物对 TPA-MPs 的稳定性及循环能力进行测试. 如图 1 所示, 连续使用 6 次以后, TPA-MPs 的催化活性依然很好地保持, 表明 TPA-MPs 具有很好的催化循环能力. 循环后 TPA-MPs 催化剂的红外光谱与新制备 TPA-MPs 催化剂的红外光谱几乎一致, 表明 TPA-MPs 催化剂具有很好的光稳定性. 氮气吸脱附表征显示循环后 TPA-MPs 催化剂的 BET 比表面积由 502 m²/g 下降为 259 m²/g, 但是其孔径基本保持不变. 循环后 TPA-MPs 催化剂的透射电镜表征表明其有序介孔形态依然被较好地保持, 但是与 TPA-MPs 相比其形貌更加碎片化. 小角-XRD 表征显示循环后 TPA-MPs 材料的介孔有序性有所下降. 我们推测循环后 TPA-MPs 催化剂形貌的碎片化及介孔有序性的下降是由于长时间的持续搅拌对催化剂的骨架结构造成了一定程度的破坏.

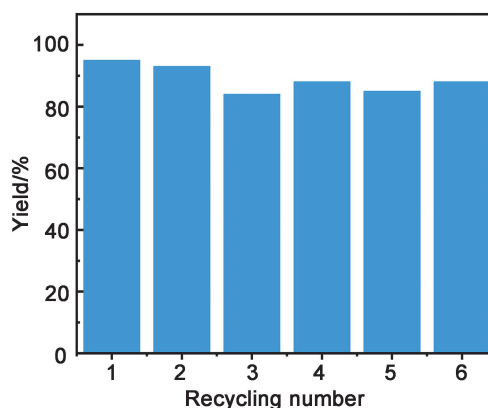


图 1 TPA-MPs 循环能力测试

Figure 1 Evaluation of the recyclability of TPA-MPs

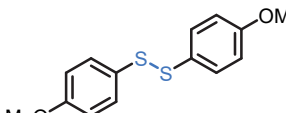
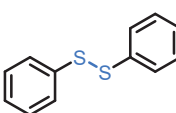
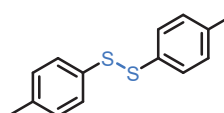
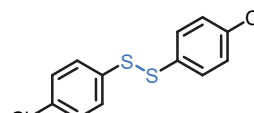
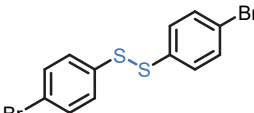
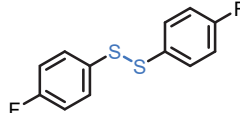
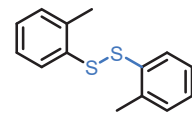
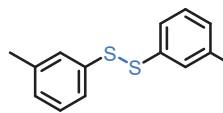
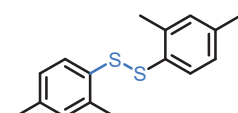
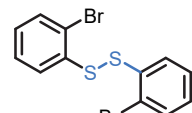
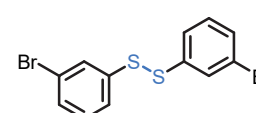
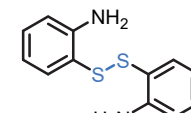
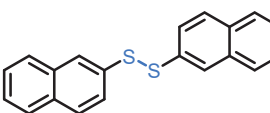
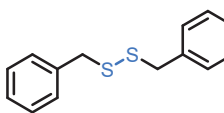
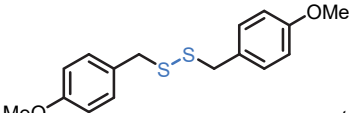
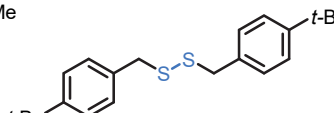
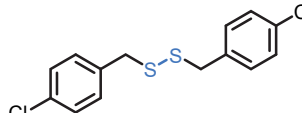
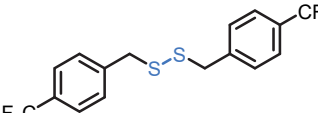
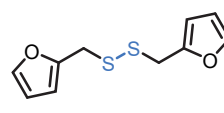
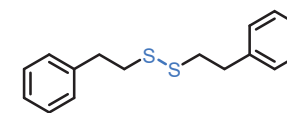
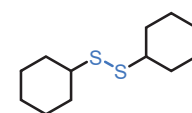
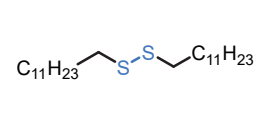
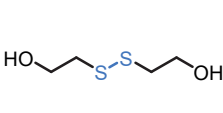
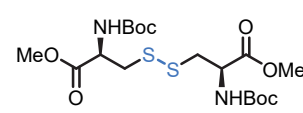
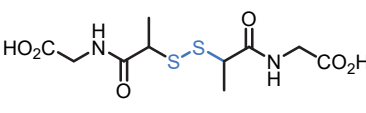
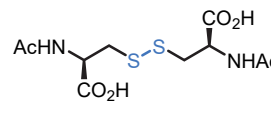
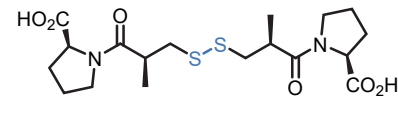
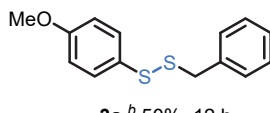
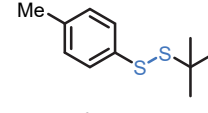
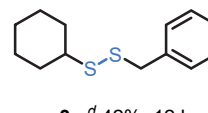
1.4 反应机理

如前所述(Entry 7, 表 1), 空气中的氧气在此反应中起关键作用. 依据文献知识^[8a], 在光催化过程中, 氧气可以产生单线态氧(¹O₂)和超氧自由基(O₂^{•-})两种活性氧物种, 通过电子顺磁共振(EPR)测试来确定在该反应中的活性氧物种. 分别向 TPA-MPs 和 **1a** 的 CH₃CN 溶液(预先用氧气饱和)中加入 ¹O₂ 捕获剂 2,2,6,6-四甲基哌啶(TEMPO)和 O₂^{•-} 捕获剂 5,5-二甲基-1-吡咯啉-*N*-氧化物(DMPO), 经过 10 min 蓝色 LED 照射后, 可以清楚地检测到 TEMPO-¹O₂ 的信号, 而 DMPO-O₂^{•-} 的信号则非常微弱(图 2). 这一结果表明, 由分子氧产生的 ¹O₂ 是该反应中的主要活性氧物种. 在反应体系中加入四甲基哌啶氧化物(TEMPO)后, 用高分辨质谱捕捉到 TEMPO 和硫自由基的加合物 **4a**, 表明由硫醇/酚氧化而来的硫自由基可能是此反应中的关键活性中间体.

基于上述实验及文献知识^[9-13], 推断了该反应可能

表 2 TPA-MPs 催化的硫酚和硫醇氧化偶联反应底物适用范围

Table 2 Substrate scope of oxidative cross coupling reaction of thiophenols and thiols catalyzed by TPA-MPs

$\text{R-SH} + \text{HS-R}' \xrightarrow[\text{24 W blue LEDs, O}_2 \text{ in air, r.t.}]{\text{TPA-MPs (2.5 mol\%), CH}_3\text{CN}}$		
1	1'	2
		2a , 95% (90%) ^a , 10 h
		2b , 90%, 10 h
		2c , 83%, 10 h
		2d , 92%, 10 h
		2e , 70%, 10 h
		2f , 88%, 10 h
		2g , 40%, 10 h
		2h , 79%, 10 h
		2i , 68%, 10 h
		2j , 86%, 10 h
		2k , 80%, 10 h
		2l , 74%, 16 h
		2m , 99%, 16 h
		2n , 81%, 12 h
		2o , 58%, 12 h
		2p , 92%, 12 h
		2q , 85%, 12 h
		2r , 90%, 12 h
		2s , 77%, 20 h
		2t , 88%, 12 h
		2u , 77%, 10 h
		2v , 95%, 10 h
		2w , 99%, 12 h
		2x , 21%, 16 h
		2y-1 , 86%, 24 h
		2y-2 , 85%, 24 h
		2y-3 , 90%, 24 h
		3a , ^b 50%, 12 h
		3b , ^c 35%, 10 h
		3c , ^d 42%, 12 h

Reaction conditions: **1** (0.2 mmol), TPA-MPs (2.5 mol%), CH₃CN (0.5 mL), 24 W blue LED light irradiation under air at room temperature. Yield of the isolated product is given. For **2y-2**, 0.5 mL of EtOH was used as the solvent. ^a 5 mmol of scale. ^b **1n** (0.2 mmol), **1a** (0.4 mmol); ^c **1c** (0.2 mmol), *tert*-butyl mercaptan (0.4 mmol); ^d **1n** (0.2 mmol), **1u** (0.4 mmol).

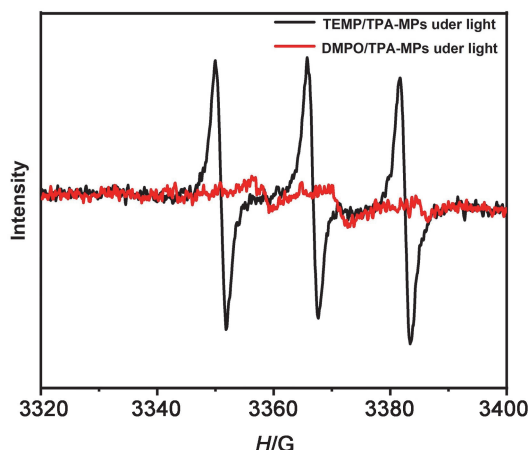
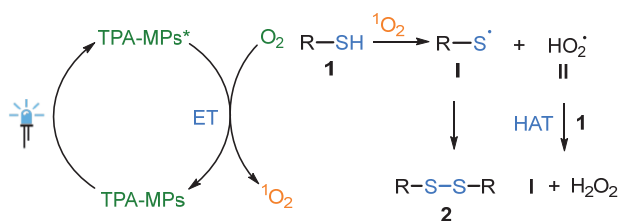


图2 电子顺磁共振谱
Figure 2 EPR spectra

的反应机理如 Scheme 1 所示. 在可见光照射下, TPA-MPs 被可见光激发, 变为激发态光催化剂 TPA-MPs*. 作为分子氧的有效活化剂, TPA-MPs* 通过能量转移 (ET) 将三线态氧激发转化为单线态氧 $^1\text{O}_2$ [26]. 如文献报道 [10b], $^1\text{O}_2$ 可将硫醇 **1** 氧化为硫自由基中间体 **I** 及氧自由基中间体 **II**. 中间体 **I** 自身聚合得到二硫化物 **2**. 中间体 **II** 和硫醇 **1** 发生氢原子转移 (HAT) 得到中间体 **I** 及双氧水 [10b], 从而促使反应不断进行.



图式1 建议反应机理
Scheme 1 Proposed reaction mechanism

2 结论

综上所述, 以 TPA-MPs 作为非金属多相光催化剂, 实现了可见光促进的硫醇/硫酚的需氧化偶联反应, 高效地合成了一系列二硫化物. 该反应以空气中的氧气为氧化剂, 可以放大至克级规模, 并且催化剂容易回收及循环使用, 连续使用 6 次后光催化活性无明显下降. 与已报道的可见光促进的硫醇/硫酚间的氧化偶联反应的多相光催化剂相比 [11-13], TPA-MPs 的催化性能和稳定性均较为出色. 这一研究为有机二硫化物的绿色、高效、规模化合成提供了新颖的工具.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

^1H NMR 和 ^{13}C NMR 在 Bruker Avance III (400

MHz) 型核磁共振仪上测定, 用 TMS (δ 0.00)、 CDCl_3 (δ 7.26) 或 CD_3OD (δ 3.31) 作为 ^1H NMR 的内标, CDCl_3 (δ 77.16 或 CD_3OD (δ 49.00) 作为 ^{13}C NMR 的内标; 傅里叶变换红外光谱采用 FT-170SX 光谱仪进行测定, 样品使用无水溴化钾进行压片处理; 透射电镜采用美国 FEI 公司 Talos F200s 透射电子显微镜测试. 柱层析使用 300~400 目硅胶; 薄层色谱使用 GF-254 的硅胶板. 所有商业试剂均购自伊诺凯、安耐吉、毕得等试剂商, 除特殊说明之外, 试剂均可直接用于化学反应; 反应所用溶剂为分析纯, 可直接使用. 光催化反应使用光源为 24 W 蓝色 LED 灯.

3.2 实验方法

TPA-MPs 催化的可见光促进的硫醇需氧化偶联反应的操作步骤, 以双(4-甲氧基苯基)二硫醚 (**2a**) 的合成为例: 在 10 mL 反应瓶中依次加入 TPA-MPs (2.5 mol%), 4-甲氧基苯硫酚 **1a** (28 mg, 0.2 mmol) 和无水乙腈 (0.5 mL), 在室温、空气氛围、24 W 蓝色 LED 灯照射下搅拌反应 10 h. TLC 监测反应结束后, 将反应混合物转入离心管, 离心分离 TPA-MPs 催化剂, 用乙酸乙酯洗涤 TPA-MPs 催化剂 (6 次). 合并有机相, 减压蒸除溶剂, 柱层析纯化 [石油醚/乙酸乙酯 ($V:V=50:1$) 为洗脱剂], 得到黄色油状液体 **2a** [10a] 26.6 mg, 产率 95%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.40 (d, $J=8.8$ Hz, 4H), 6.84 (d, $J=8.8$ Hz, 4H), 3.80 (s, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 160.0, 132.8, 128.5, 114.7, 55.5. 表征数据与参考文献一致.

二苯二硫醚 (**2b**): 加入 **1b** (22.1 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.), 洗脱剂为石油醚, 其它不变, 得白色固体 19.7 mg, 产率 90%, m.p. 61~62 $^{\circ}\text{C}$ (lit. [10a] 58.9~59.3 $^{\circ}\text{C}$); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.56~7.41 (m, 4H), 7.39~7.27 (m, 4H), 7.26~7.03 (m, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 137.1, 129.2, 127.6, 127.3.

对甲苯二硫醚 (**2c**): 加入 **1c** (24.9 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.), 洗脱剂为石油醚, 其它不变, 得白色固体 20.5 mg, 产率 83%, m.p. 45~47 $^{\circ}\text{C}$ (lit. [10a] 45~46 $^{\circ}\text{C}$); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.39 (d, $J=8.3$ Hz, 4H), 7.11 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 2.33 (s, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 137.6, 134.0, 129.9, 128.7, 21.2.

双(4-氯苯基)二硫醚 (**2d**): 加入 **1d** (28.9 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.), 洗脱剂为石油醚, 其它不变, 得白色固体 26.5 mg, 产率 92%, m.p. 70~71 $^{\circ}\text{C}$ (lit. [10a] 70.6~71.2 $^{\circ}\text{C}$); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.40 (d, $J=8.6$ Hz, 4H), 7.27 (d, $J=8.6$ Hz, 4H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 135.3, 133.8, 129.4.

双(4-溴苯基)二硫醚 (**2e**): 加入 **1e** (37.8 mg, 0.2

mmol, 1.0 equiv.), 洗脱剂为石油醚, 其它不变, 得白色固体 26.0 mg, 产率 70%, m.p. 92~94 °C (lit.^[10a] 92.8~93.4 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.43 (d, *J*=8.6 Hz, 4H), 7.33 (d, *J*=8.6 Hz, 4H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 135.8, 132.4, 129.5, 121.7.

双(4-氟苯基)二硫醚(**2f**)^[10a]: 加入 **1f** (25.6 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.), 洗脱剂为石油醚, 其它不变, 得黄色液体 22.4 mg, 产率 88%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.45 (dd, *J*=8.8, 5.1 Hz, 4H), 7.01 (t, *J*=8.7 Hz, 4H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 164.0, 161.5, 132.33, 132.30, 131.5, 131.4, 116.5, 116.3.

双(2-甲基苯基)二硫醚(**2g**): 加入 **1g** (24.8 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.), 洗脱剂为石油醚, 其它不变, 得白色固体 10 mg, 产率 40%, m.p. 34~35 °C (lit.^[10a] 32.4~32.7 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.56~7.43 (m, 2H), 7.22~7.04 (m, 6H), 2.43 (s, 6H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 137.5, 135.5, 130.5, 128.7, 127.4, 126.8, 20.2.

双(3-甲基苯基)二硫醚(**2h**)^[10a]: 加入 **1h** (24.8 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.), 洗脱剂为石油醚, 其它不变, 得黄色液体 19.3 mg, 产率 79%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.41~7.27 (m, 4H), 7.20 (dd, *J*=8.5, 7.5 Hz, 2H), 7.08~6.99 (m, 2H), 2.33 (s, 6H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 139.1, 137.0, 129.0, 128.1, 124.7, 21.5.

双(2,4-二甲基苯基)二硫醚(**2i**)^[28]: 加入 **1i** (27.6 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.), 洗脱剂为石油醚, 其它不变, 得黄色液体 18.8 mg, 产率 68%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.38 (d, *J*=7.9 Hz, 2H), 7.00 (s, 2H), 6.96~6.87 (m, 2H), 2.38 (s, 6H), 2.30 (s, 6H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 138.4, 137.9, 132.4, 131.3, 130.6, 127.5, 21.1, 20.3.

双(2-溴苯基)二硫醚(**2j**): 加入 **1j** (37.8 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.), 洗脱剂为石油醚, 其它不变, 得白色固体 32.3 mg, 产率 86%, m.p. 88~89 °C (lit.^[27] 88.2~89.5 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.50 (ddd, *J*=8.0, 2.7, 1.5 Hz, 4H), 7.24 (td, *J*=7.7, 1.3 Hz, 2H), 7.05 (td, *J*=7.6, 1.5 Hz, 2H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 136.3, 133.1, 128.4, 128.1, 127.1, 121.2.

双(3-溴苯基)二硫醚(**2k**)^[27]: 加入 **1k** (37.8 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.), 洗脱剂为石油醚, 其它不变, 得淡黄色液体 30.1 mg, 产率 80%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.63 (t, *J*=1.9 Hz, 2H), 7.42~7.34 (m, 4H), 7.23~7.14 (m, 2H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 138.8, 130.6, 130.6, 130.1, 126.0, 123.3.

双(2-氨基苯基)二硫醚(**2l**): 加入 **1l** (25.1 mg, 0.2

mmol, 1.0 equiv.), 洗脱剂为石油醚/乙酸乙酯=1:1 (*V:V*), 其它不变, 得黄色固体 18.4 mg, 产率 74%, m.p. 80~81 °C (lit.^[10a] 76~81 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.16 (td, *J*=7.3, 1.5 Hz, 4H), 6.71 (dd, *J*=8.5, 1.4 Hz, 2H), 6.59 (td, *J*=7.5, 1.3 Hz, 2H), 4.34 (s, 4H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 148.8, 137.0, 131.8, 118.9, 118.4, 115.4.

2-萘二硫醚(**2m**): 加入 **1m** (32.1 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.), 洗脱剂为石油醚, 其它不变, 得白色固体 31.5 mg, 产率 99%, m.p. 137~139 °C (lit.^[10a] 141~142 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.00 (d, *J*=1.9 Hz, 2H), 7.86~7.77 (m, 4H), 7.77~7.70 (m, 2H), 7.63 (dd, *J*=8.7, 1.9 Hz, 2H), 7.56~7.37 (m, 4H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 134.4, 133.6, 132.6, 129.1, 127.9, 127.6, 126.9, 126.7, 126.4, 125.8.

二苣基二硫醚(**2n**): 加入 **1n** (24.9 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.), 洗脱剂为石油醚, 其它不变, 得白色固体 19.9 mg, 产率 81%, m.p. 69~70 °C (lit.^[10a] 69.1~70.5 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.39~7.19 (m, 10H), 3.59 (s, 4H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 137.4, 129.5, 128.5, 127.5, 43.3.

双(4-甲氧基苣基)二硫醚(**2o**): 加入 **1o** (30.8 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.), 洗脱剂为石油醚/乙酸乙酯(*V:V*=20:1), 其它不变, 得白色固体 17.8 mg, 产率 58%, m.p. 90~92 °C (lit.^[27] 90.2~91.1 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.17 (d, *J*=8.6 Hz, 4H), 6.85 (d, *J*=8.8 Hz, 4H), 3.80 (s, 6H), 3.59 (s, 4H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 159.2, 130.7, 129.5, 114.0, 55.4, 42.9.

双(4-叔丁基苣基)二硫醚(**2p**): 加入 **1p** (36.1 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.), 洗脱剂为石油醚, 其它不变, 得白色固体 32.8 mg, 产率 92%, m.p. 63~65 °C (lit.^[27] 63~64 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.35 (d, *J*=8.4 Hz, 4H), 7.18 (d, *J*=8.3 Hz, 4H), 3.60 (s, 4H), 1.32 (s, 18H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 150.6, 134.4, 129.3, 125.6, 43.1, 34.7, 31.5.

双(4-氯苣基)二硫醚(**2q**): 加入 **1q** (31.7 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.), 洗脱剂为石油醚, 其它不变, 得白色固体 26.8 mg, 产率 85%, m.p. 62~63 °C (lit.^[27] 62~64 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.30 (d, *J*=8.4 Hz, 4H), 7.16 (d, *J*=8.4 Hz, 4H), 3.57 (s, 4H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 135.9, 133.5, 130.8, 128.8, 42.6.

双(4-三氟甲基苣基)二硫醚(**2r**): 加入 **1r** (38.4 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.), 洗脱剂为石油醚, 其它不变, 得白色固体 34.6 mg, 产率 90%, m.p. 65~66 °C (lit.^[27] 65.6~67.5 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.59 (d,

$J=8.0$ Hz, 4H), 7.32 (d, $J=7.9$ Hz, 4H), 3.64 (s, 4H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 141.5 (d, $J=1.5$ Hz), 130.0 (q, $J=32.6$ Hz), 129.8, 125.6 (q, $J=3.9$ Hz), 124.2 (q, $J=273.3$ Hz), 42.7; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -62.5.

二糠基二硫醚(**2s**)^[10a]: 加入 **1s** (22.8 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.), 洗脱剂为石油醚, 其它不变, 得无色液体 17.6 mg, 产率 77%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.39 (d, $J=1.0$ Hz, 2H), 6.34 (dd, $J=3.2, 1.9$ Hz, 2H), 6.23 (d, $J=3.2$ Hz, 2H), 3.68 (s, 4H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 150.3, 142.6, 110.9, 109.1, 35.8.

1,1'-二苯乙基二硫化物(**2t**)^[27]: 加入 **1t** (27.6 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.), 洗脱剂为石油醚, 其它不变, 得无色液体 24.2 mg, 产率 88%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.36~7.16 (m, 10H), 3.04~2.89 (m, 8H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 140.1, 128.7, 128.6, 126.5, 40.3, 35.8.

二环己基二硫化物(**2u**)^[10a]: 加入 **1u** (23.2 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.), 洗脱剂为石油醚, 其它不变, 得无色液体 17.8 mg, 产率 77%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.69 (dd, $J=7.2, 3.3$ Hz, 2H), 2.04 (dt, $J=8.2, 4.6$ Hz, 4H), 1.78 (dt, $J=6.9, 3.1$ Hz, 4H), 1.61 (dd, $J=10.5, 4.5$ Hz, 2H), 1.45~1.12 (m, 10H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 50.1, 33.0, 26.2, 25.9.

十二烷基二硫化物(**2v**)^[29]: 加入 **1v** (40.5 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.), 洗脱剂为石油醚, 其它不变, 得无色液体 38.3 mg, 产率 95%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.12~2.42 (m, 4H), 1.67 (t, $J=7.6$ Hz, 4H), 1.52~1.34 (m, 4H), 1.27 (d, $J=4.4$ Hz, 32H), 0.88 (t, $J=6.8$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 39.4, 32.1, 29.8, 29.8, 29.8, 29.7, 29.5, 29.4, 28.7, 22.8, 14.3.

2-羟乙基二硫化物(**2w**)^[27]: 加入 **1w** (31.2 mg, 0.4 mmol, 1.0 equiv.), 有机相减压浓缩, 得无色液体 30.5 mg, 产率 99%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.89 (t, $J=5.8$ Hz, 4H), 2.87 (t, $J=5.8$ Hz, 4H), 2.59 (s, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 60.5, 41.4.

3,3'-二硫烷二基(2*R*,2'*R*)-双(2-((叔丁氧基羰基)氨基)丙酸甲酯)(**2x**)^[27]: 加入 **1x** (47.1 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.), 洗脱剂为石油醚/乙酸乙酯($V:V=2:1$), 其它不变, 得无色液体 10 mg, 产率 21%; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.38 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 4.60 (d, $J=7.1$ Hz, 2H), 3.76 (s, 6H), 3.16 (d, $J=5.3$ Hz, 4H), 1.45 (s, 18H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 171.3, 155.2, 80.5, 52.8, 41.4, 29.8, 28.4.

2,2'-(2,2'-二硫二基双(丙酰基))双(氮杂基))二乙酸(**2y-1**)^[30]: 加入 **1y-1** (32.6 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.), 用甲醇洗涤催化剂, 有机相减压浓缩, 得无色液体 27.8

mg, 产率 86%. ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 3.96~3.77 (m, 4H), 3.62 (ddt, $J=15.9, 14.0, 6.6$ Hz, 2H), 1.34 (dd, $J=8.7, 7.0$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CD_3OD) δ : 175.1, 175.0, 172.9, 172.8, 50.1, 42.1, 42.0, 17.2, 17.1.

N,N-二乙酰-*L*-胱氨酸(**2y-2**)^[31]: 加入 **1y-2** (32.7 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.), 用甲醇洗涤催化剂, 有机相减压浓缩, 得无色液体 27.5 mg, 产率 85%. ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 4.63 (dd, $J=8.9, 4.6$ Hz, 2H), 3.23~2.74 (m, 4H), 1.98~1.86 (m, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CD_3OD) δ : 173.5, 171.9, 53.0, 40.8, 22.4.

(2'*S*)-((2*S*,2'*S*)-3,3'-二硫二基双(2-甲基丙酰基))二-*L*-脯氨酸(**2y-3**)^[32]: 加入 **1y-3** (43.46 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.), 用甲醇洗涤催化剂, 有机相减压浓缩, 得无色液体 38.9 mg, 产率 90%. ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 4.43~4.28 (m, 2H), 3.71~3.66 (m, 4H), 3.12~3.08 (m, 2H), 3.00~2.82 (m, 2H), 2.82~2.54 (m, 2H), 2.38~2.12 (m, 2H), 2.10~1.80 (m, 6H), 1.16 (dd, $J=6.8, 3.6$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CD_3OD) δ : 175.8, 175.4, 60.2, 47.7, 42.2, 39.0, 30.2, 25.7, 17.1.

1-苄基-2-(4-甲氧基苯基)二硫化物(**3a**)^[33]: 加入 **1n** (24.9 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.)、**1a** (56.0 mg, 0.4 mmol, 2.0 equiv.), 洗脱剂为石油醚/乙酸乙酯($V:V=50:1$), 其它不变, 得无色液体 26.2 mg, 产率 50%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.36 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.29~7.20 (m, 5H), 6.80 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 3.92 (s, 2H), 3.78 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 159.7, 136.9, 132.1, 129.6, 128.6, 128.1, 127.6, 114.7, 55.5, 43.4.

1-(叔丁基)-2-(对甲苯基)二硫化物(**3b**)^[34]: 加入 **1c** (24.9 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.)、叔丁基硫醇(36.1 mg, 0.4 mmol, 2.0 equiv.), 洗脱剂为石油醚, 其它不变, 得无色液体 14.8 mg, 产率 35%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.45 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.17~7.04 (m, 2H), 2.32 (s, 3H), 1.30 (s, 9H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 136.5, 135.5, 129.6, 127.6, 49.2, 30.0, 21.1.

1-苄基-2-环己基二硫烷(**3c**)^[35]: 加入 **1n** (24.9 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.)、**1u** (46.4 mg, 0.4 mmol, 2.0 equiv.), 洗脱剂为石油醚, 其它不变, 得无色液体 19.8 mg, 产率 42%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.32~7.13 (m, 5H), 3.82 (s, 2H), 2.31 (tt, $J=10.8, 3.7$ Hz, 1H), 1.92~1.82 (m, 2H), 1.73~1.59 (m, 2H), 1.57~1.44 (m, 1H), 1.29~1.03 (m, 5H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 137.8, 129.4, 128.6, 127.5, 49.5, 44.9, 32.9, 26.2, 25.8.

辅助材料(Supporting Information) TPA-MPs 的合成步骤, TPA-MPs 的元素分析, 红外光谱、固体核磁 ^{13}C

谱、氮气吸脱附曲线、粉末 XRD、透射电镜及可见-紫外光谱图, 循环后 TPA-MPs 的红外光谱、氮气吸脱附曲线、粉末 XRD 及透射电镜图, TEMPO 捕捉实验, 光源筛选实验, 与多相光催化合成二硫化物相关文献的比较, 产物的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] (a) Liu, T.; Wang, Y.; Luo, X.; Li, J.; Reed, S. A.; Xiao, H.; Young, T. S.; Schultz, P. G. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2016**, *113*, 5910.
(b) Sevier, C. S.; Kaiser, C. A. *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **2002**, *3*, 836.
(c) Wommack, A. J.; Ziarek, J. J.; Tomaras, J.; Chileveru, H. R.; Zhang, Y.; Wagner, G.; Nolan, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13494.
- [2] Jiang, C.-S.; Müller, W. E. G.; Schröder, H. C.; Guo, Y.-W. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2179.
- [3] (a) Li, B.; Wever, W. J.; Walsh, C. T.; Bowers, A. A. *Nat. Prod. Rep.* **2014**, *31*, 905.
(b) Chan, A. N.; Shiver, L. S.; Wever, W. J.; Razvi, S. Z. A.; Traxler, M. F.; Li, B. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2017**, *114*, 2717.
- [4] Witt, D. *Synthesis* **2008**, *16*, 2491.
- [5] Li, X.-B.; Li, Z.-J.; Gao, Y.-J.; Meng, Q.-Y.; Yu, S.; Weiss, R. G.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 2085.
- [6] Scharf, D. H.; Groll, M.; Habel, A.; Heinekamp, T.; Hertweck, C.; Brakhage, A. A.; Huber, E. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 2221.
- [7] Garrett, C. E.; Prasad, K. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 889.
- [8] (a) Liu, Q.; Wu, L.-Z. *Natl. Sci. Rev.* **2017**, *4*, 35.
(b) Dai, X. J.; Xu, X. L.; Li, X. N. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 2046 (in Chinese).
(戴小军, 许孝良, 李小年, 有机化学, **2013**, *33*, 2046.)
- [9] Dethle, D. H.; Srivastava, A.; Dherange, B. D.; Kumar, B. V. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 3020.
- [10] (a) Talla, A.; Driessen, B.; Straathof, N. J. W.; Milroy, L.-G.; Brunsveld, L.; Hessel, V.; Noël, T. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 2180.
(b) Spiliopoulou, N.; Kokotos, C. G. *Green Chem.* **2021**, *23*, 546.
- [11] (a) Bottecchia, C.; Erdmann, N.; Tijssen, P. M. A.; Milroy, L.-G.; Brunsveld, L.; Hessel, V.; Noël, T. *ChemSusChem* **2016**, *9*, 1781.
(b) Xu, H.; Shi, J.-L.; Lyu, S.; Lang, X. *Chin. J. Catal.* **2020**, *41*, 1468.
- [12] Wu, W.-B.; Wong, Y.-C.; Tan, Z.-K.; Wu, J. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 4257.
- [13] Sha, Y.; Lin, X.-M.; Niklas, J.; Poluektov, O. G.; Diroll, B. T.; Lin, Y.; Wen, J.; Hood, Z. D.; Lei, A.; Shevchenko, E. V. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 12690.
- [14] Savateev, A.; Ghosh, I.; König, B.; Antonietti, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 15936.
- [15] Quan, Y.; Lan, G.; Fan, Y.; Shi, W.; You, E.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 1746.
- [16] Wang, W. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 461 (in Chinese).
(王为, 化学学报 **2015**, *73*, 461.)
- [17] Xu, Z. Y.; Luo, Y.; Wang, H.; Zhang, D. W.; Li, Z. T. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 3777 (in Chinese).
(徐子悦, 罗驿, 王辉, 张丹维, 黎占亭, 有机化学, **2020**, *40*, 3777.)
- [18] Meng, Y.; Gu, D.; Zhang, F.; Shi, Y.; Yang, H.; Li, Z.; Yu, C.; Tu, B.; Zhao, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7053.
- [19] Wang, X.; Chen, L.; Chong, S. Y.; Little, M. A.; Wu, Y.; Zhu, W.-H.; Clowes, R.; Yan, Y.; Zwijnenburg, M. A.; Sprick, R. S.; Cooper, A. I. *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 1180.
- [20] (a) Xing, R.; Liu, N.; Liu, Y.; Wu, H.; Jiang, Y.; Chen, L.; He, M.; Wu, P. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2455.
(b) Liu, F.; Zuo, S.; Kong, W.; Qi, C. *Green Chem.* **2012**, *14*, 1342.
(c) Zhang, F.; Yang, X.; Jiang, L.; Liang, C.; Zhu, R.; Li, H. *Green Chem.* **2013**, *15*, 1665.
- [21] (a) Zhang, F.; Liang, C.; Wu, X.; Li, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 8498.
(b) Zhang, F.; Yang, X.; Zhu, F.; Huang, J.; He, W.; Wang, W.; Li, H. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 476.
- [22] Zhang, W.; Mei, Y.; Huang, X.; Wu, P.; Wu, H.; He, M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 44241.
- [23] Liu, F.; Wu, Q.; Liu, C.; Qi, C.; Huang, K.; Zheng, A.; Dai, S. *ChemSusChem* **2016**, *9*, 2496.
- [24] (a) Yang, X.; Li, L.; Li, Y.; Zhang, Y. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 12433.
(b) Li, S.; Yang, X.; Wang, Y.; Zhou, H.; Zhang, B.; Huang, G.; Zhang, Y.; Li, Y. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 4452.
(c) Zhang, Y.; Yang, X.; Zhou, H.; Li, S.; Zhu, Y.; Li, Y. *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 2120.
(d) Zhou, H.; Yang, X.; Li, S.; Zhu, Y.; Li, Y.; Zhang, Y. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 6728.
(e) Wang, J.; Li, L.; Guo, Y.; Li, S.; Wang, S.; Li, Y.; Zhang, Y. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 8179.
(f) Zhang, Y.; Li, S.; Zhu, Y.; Yang, X.; Zhou, H.; Li, Y. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 6261.
(g) Yang, X.; Zhu, Y.; Xie, Z.; Li, Y.; Zhang, Y. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 1638.
(h) Yang, X.; Xie, Z.; Li, Y.; Zhang, Y. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 4741.
(i) Wang, S.; Ye, Y.; Hu, Y.; Meng, X.; Liu, Z.; Liu, J.; Chen, K.; Zhang, Z.; Zhang, Y. *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 2628.
- [25] (a) Lan, Y.; Yang, C.; Zhang, Y.; An, W.; Xue, H.; Ding, S.; Zhou, P.; Wang, W. *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 3298.
(b) Guo, Y.; Wang, W. D.; Li, S.; Zhu, Y.; Wang, X.; Liu, X.; Zhang, Y. *Chem Asian J.* **2021**, *16*, 3689.
- [26] Zhu, Y.; Li, S.; Yang, X.; Wang, S.; Zhang, Y. *J. Mater. Chem. A* **2022**, *10*, 13978.
- [27] Li, X.; Fan, J.; Cui, D.; Yan, H.; Shan, S.; Lu, Y.; Cheng, X.; Loh, T.-P. *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202200340.
- [28] Wang, G.; Jia, J.; He, Y.; Wei, D.; Song, M.; Zhang, L.; Li, G.; Li, H.; Yuan, B. *RSC Adv.* **2022**, *12*, 18407.
- [29] Bettanin, L.; Saba, S.; Galetto, F. Z.; Mike, G. A.; Rafique, J.; Braga, A. L. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 4713.
- [30] Huo, S.; Shi, H.; Liu, D.; Shen, S.; Zhang, J.; Song, C.; Shi, T. *J. Inorg. Biochem.* **2013**, *125*, 9.
- [31] Bartoccini, F.; Retini, M.; Crinelli, R.; Menotta, M.; Fraternali, A.; Piersanti, G. *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 10073.
- [32] Nguyen, N.-G. T.; Nguyen, X.-T.; Nguyen, N.-H.; Luu, T. X. T.; Dao, X.-T. *J. Sulfur Chem.* **2022**, *43*, 593.
- [33] Song, M.; Hu, Q.; Li, Z.-Y.; Sun, X.; Yang, K. *Chin. Chem. Lett.* **2022**, *33*, 4269.
- [34] Ren, M.-Z.; Fu, Y.-J.; Zhang, B.-S.; Quan, Z.-J.; Wang, X.-C. *Synthesis* **2023**, *55*, 2011.
- [35] Ma, Y.-T.; Lin, C.; Huang, X.-B.; Liu, M.-C.; Zhou, Y.-B.; Wu, H.-Y. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 6550.

(Lu, Y.)