

可见光驱动下蒽醌催化苄基 C—H 键在水中的氧化反应

段 琛 沈思语 赵钰琦 刘 跃
李薪宇 张礼智 李文静*
(西安医学院药学院 西安 710021)

摘要 发展了一种高效的可见光催化烷基芳烃氧化成酮的反应,以蒽醌作有机小分子光催化剂,氧气为氧化剂,水为绿色溶剂。该方法主要特征在于使用了可见光、氧分子和水,其成本低,含量丰富,生态友好性强。此外,该方法具有广泛的底物范围和良好的官能团耐受性,并且能扩大到克级。通过一系列的控制实验,研究了超氧自由基对反应的影响,提出了合理的催化循环机理。机理研究表明,蒽醌吸收可见光作为光敏剂促进氧气通过单电子转移生成活性单线态氧,从而氧化烷基芳烃成酮。

关键词 可见光催化; 烷基芳烃; 酮; 蒽醌; 水

Visible-Light-Driven Oxidation of Benzylic C—H Bonds Enabled by Anthraquinone in Water

Duan, Chen Shen, Siyu Zhao, Yuqi Liu, Yue
Li, Xinyu Zhang, Lizhi Li, Wenjing*
(School of Pharmacy, Xi'an Medical University, Xi'an 710021)

Abstract An efficient photochemical protocol for the oxidation of alkylarenes to ketones was developed using anthraquinone (AQ) as a organic small molecule photocatalysts, O₂ as an oxidant and water as green solvent. The main feature of this method is that visible light, molecular oxygen and water are low-cost, abundance and eco-friendliness in green chemistry. Moreover, the system shows a broad substrate scope and good functional-group tolerance, which can also easily be scaled-up to gram scale. A series of control experiments was conducted to study the influence of superoxide radicals on the reaction, and a reasonable catalytic cycle mechanism was proposed. The mechanism studies revealed that AQ absorbed the light and served as a photosensitizer to promote the transformation of O₂ to the highly reactive O₂^{•−} via single electron transfer (SET) process, which then oxidized alkylarenes to ketones.

Keywords visible-light photocatalysis; alkylarene; ketone; anthraquinone; water

芳香酮是一类重要的化合物,广泛用于制备香料、药物、农用化学品和聚合物(图 1)^[1]。在已知合成芳香酮的方法中,苄基 C—H 键的氧化合成芳香酮具有重要的意义,在药物和有机合成中有重要应用,它作为一种直接、有效的方法已被深入研究^[2]。芳香酮的传统合成方法是通过过渡金属催化氧化过程(如 Rh^[3], Pd^[4], Co^[5], Fe^[6], Mn^[7]和 Ir^[8])或热引发的自由基过程^[9],并且需要结合化学计量的氧化剂,如碘苯、过氧苯甲酸叔丁酯和过氧化叔丁基(Scheme 1, a)。然而,使用化学计量的氧化剂会产生大量有毒和有害的副产物,这一特点使其无法

应用于工业生产中。此外,这些催化体系也存在一定的局限性,如需要高温和昂贵的金属催化剂、底物范围狭窄以及合成步骤繁琐。相比于化学计量的氧化剂,使用分子氧进行苄基 C—H 键的氧化被认为是一种绿色的化学方法。

有机小分子光催化剂用于芳香酮等小分子的可持续合成已成为一种环保且经济有效的方法。芳香酮在制药和精细化工工业中非常重要,使用无金属催化剂可以有效地避免在合成转化中使用贵金属和有毒金属的配合物。可见光介导的化学转化是近年来发展起来的一种

* Corresponding author. E-mail: liwenjing@xiyi.edu.cn

Received August 13, 2024; revised September 16, 2024; published online October 10, 2024.

Project supported by the Xi'an Medical University (No. 2023BS30), the Shaanxi Provincial Department of Education (No. 24JK0646) and the National College Students' Innovation and Entrepreneurship Training Program (No. 202311840007).

西安医学院博士启动基金(No. 2023BS30)、陕西省教育厅(No. 24JK0646)和国家级大学生创新创业(No. 202311840007)资助项目。

新型的有机活化方式, 可见光作为清洁、可再生的化学能源被广泛应用于促进各种有机合成转化, 特别是苄基 C—H 键的氧化反应^[10]. 目前已经开发了几种可见光催化条件下使用有机小分子光催化剂的合成方法. Li 等^[11]使用离子液体[BSPy][OTf]催化烷基芳烃氧化成芳香酮. Wang 等^[12]报道了光催化氯自由基介导的烷基芳烃氧化生成羰基化合物的方法.

光催化剂能够活化分子氧以促进有机化合物的转化, 同时产生副产物水或过氧化氢^[13-14]. 然而, 这些方法或多或少存在一些缺点, 例如使用过渡金属催化剂、化学计量的氧化剂或添加剂, 都将导致产生化学计量的危险、有毒副产品和废物. 因此, 开发一种简单便捷、更可持续的方法仍然是苄基 C—H 键氧化反应的理想选择. 在 2017 年, Zhang 等^[15]利用水溶性蒽醌钠磺酸盐介导烷基芳烃转化成二苯甲醇中间体, 进一步生成芳香酮 (Scheme 1, b). 然而, 该反应无法控制二苯甲醇中间体

的生成且转化率低, 选择性差, 反应时间冗长, 底物范围具有一定的局限性, 且仅有 GC 产率, 所有的化合物均未分离. 2020 年, Fu 等^[16]报道了三氟甲磺酸钠催化烷基芳烃氧化生成芳香酮的反应. 2022 年, Zhang 等^[17]开发了一种高效的光氧化还原体系, 利用吡啶衍生物催化苄基 C—H 键的选择性氧化反应. 这些方法都具备一定的局限性, 如光催化剂合成困难且结构复杂以及底物范围狭窄等. 我们发展了一种绿色且高效的可见光催化苄基 C—H 键氧化生成芳香酮的方法, 使用蒽醌(AQ)作为廉价的有机小分子光催化剂, 氧气作为氧化剂和水作为绿色溶剂. 该方法具有产率高、反应条件温和、试剂环保、溶剂绿色等优点, 不需要添加任何金属或外部添加剂.

1 结果与讨论

在 30 W 蓝光 LED 灯(400~450 nm)的照射下, 以二

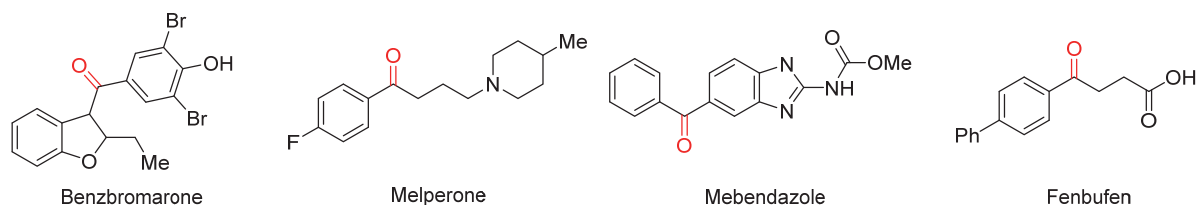
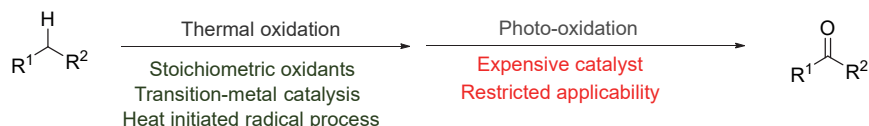


图 1 含苄基酮的药物分子

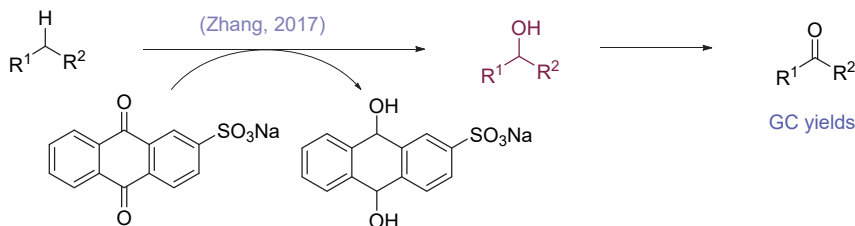
Figure 1 Pharmaceutical compounds containing benzyl ketones

Previous work:

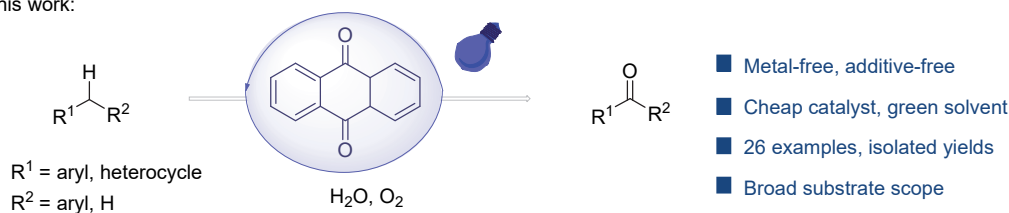
(a) Benzylic C—H bond oxidation reaction



(b) Photocatalytic, SAS-mediated oxidation of C—H bond



This work:



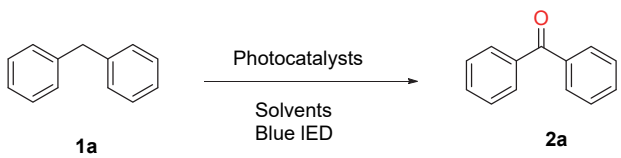
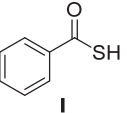
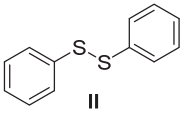
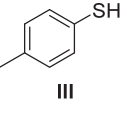
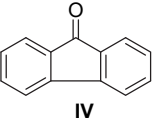
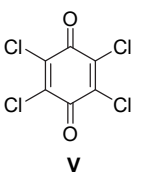
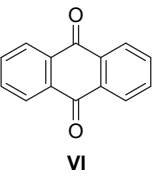
图式 1 可见光诱导苄基 C—H 键的氧化反应

Scheme 1 Visible-light-initiated oxidation of benzylic C—H bond

苯甲烷作为底物, 空气作氧化剂, 室温条件下初步探究了一系列不同类型的有机小分子光催化剂 **I**~**VI**, 结果如表 1 所示. 当使用硫代苯甲酸(**I**)、二苯二硫醚(**II**)、对甲基苯硫酚(**III**)作光催化剂时, 苄基 C—H 键的氧化无法达到理想的反应效果(Entries 1~3). 然而, 使用酮类的光催化剂时, 例如, 9-芴酮(**IV**)、四氯苯醌(**V**)或蒽醌

表 1 实验条件优化^a

Table 1 Optimization of reaction conditions

				
Entry	Light source	Photocatalyst	Solvents	Yield ^b /%
1	Blue LED		CH ₃ CN	Trace
2	Blue LED		CH ₃ CN	NR
3	Blue LED		CH ₃ CN	NR
4	Blue LED		CH ₃ CN	21
5	Blue LED		CH ₃ CN	33
6	Blue LED		CH ₃ CN	45
7	Blue LED		DCE	63
8	Blue LED		MeOH	56
9	Blue LED		1,4-Dioxane	39
10	Blue LED		THF	18
11	Blue LED		DMSO	31
12	Blue LED		DMF	40
13	Blue LED		H ₂ O	59
14 ^c	Blue LED		H ₂ O	78
15	UV		H ₂ O	79

^a Reaction conditions: diphenylmethane **1a** (0.2 mmol), photocatalysts (20 mol%), solvents (1 mL), air, 30 W blue LED, r.t., 12 h. ^b Isolated yields. ^c O₂ balloon.

(**VI**), 该氧化体系可以实现(Entries 4~6). 相比较其它的光催化剂, 在蒽醌作光催化剂时, 以 45%的产率获得二苯甲酮. 溶剂对反应体系的影响起着至关重要的作用, 进一步选用不同种类的溶剂来优化反应. 用其它溶剂替代乙腈(CH₃CN), 如 1,2-二氯乙烷(DCE)、甲醇(MeOH)、1,4-二氧六环(1,4-Dioxane)和四氢呋喃(THF), 结果显示, 该反应在 1,2-二氯乙烷中有很好的转化, 可获得 63%的产率, 表明该溶剂对这种转化有很强影响(Entries 7~10). 同时, 也考察了强极性非质子溶剂, 在二甲亚砜(DMSO, 31%)和 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF, 40%)中都能达到中等的反应活性(Entries 11, 12). 为了提高二苯甲酮的收率, 继续尝试改变反应氛围, 使其在氧气氛围中反应, 其收率提升至 78% (Entry 14). 此外, 改变该氧化反应的光源, 在紫外光照条件下二苯甲酮的产率变化不是很大(Entry 15). 因此, 筛选出最优的反应条件: 以二苯甲烷作底物, 蒽醌为光催化剂, 氧气为氧化剂, 水为溶剂, 在 30 W 蓝光 LED 的照射下反应 12 h, 以 78%的收率获得目标产物.

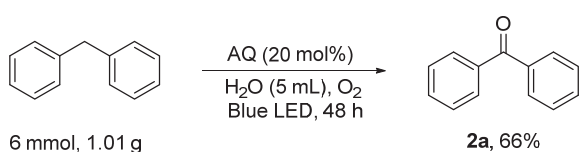
在确定了烷基芳烃氧化的最优条件后, 对反应底物的适用范围进行了考察, 各种烷基芳烃都适用于可见光驱动下蒽醌催化苄基 C—H 键的选择性氧化策略(表 2). 研究表明, 该反应对底物上的各种官能团, 如给电子基团(Me、OMe、Ph)或吸电子基团(F、Cl、Br、I、CF₃和 NO₂)等均具有良好的兼容性, 以 53%~83%的产率获得了相应的酮(**2b**~**2i**). 邻、间和对取代底物(**2e** vs **2j**、**2b** vs **2l** vs **2k**)的产率有着显著差异, 可能是由于空间效应的影响. 此外, 间氯的底物(**2m**)也能表现出中等的反应活性, 为进一步偶联衍生提供了可能性. 相对于单取代的烷基芳烃, 双取代的底物也能表现出良好的反应活性(**2n**, **2o**). 值得注意的是, 环状底物(**2p**)、吡啶(**2q**, **2r**)等杂环的烷基芳烃对反应的影响可忽略不计, 都能得到中等至良好的收率. 随后也对各种乙基芳烃的苄基 C—H 键氧化反应进行了相关研究, 它们也都表现出很高的反应活性. 具有中性(**2s**)和富电子基团(**2t**)的乙基芳烃可顺利地得到所需的产物. 一系列缺电子(CN、NO₂和 F)取代的乙基芳烃都获得了良好的结果, 以中等至优良的收率获得相应的芳香酮 **2u**~**2w** (54%~63%). 萘环、噻吩和吡啶等杂环取代的乙基芳烃也适用于该类反应(**2x**~**2z**), 从而为杂环取代芳香酮的合成提供了有效方法(44%~62%).

为了证明该氧化方法的应用价值, 进行了二苯甲烷苄基 C—H 键氧化反应的克级规模放大实验. 如 Scheme 2 所示, 在最优的反应条件下, 以二苯甲烷 **1a** (6 mmol, 1.01 g)为反应底物, 在水溶液中以 30 倍的比例放大, 延长反应时间至 48 h, 能以良好的产率获得产物二

表 2 苄基 C—H 键的氧化生成相应的芳香酮^{a,b}
Table 2 Oxidation of benzylic C—H bond to form the aromatic ketones

$ \begin{array}{c} \text{R}^1-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{R}^2 \\ \text{1a} \sim \text{1z} \end{array} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O (1 mL), O}_2, \text{Blue LED}]{\text{AQ (20 mol\%)}} \begin{array}{c} \text{R}^1-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C(=O)}-\text{R}^2 \\ \text{2a} \sim \text{2z} \end{array} $	
	2a , 78%
	2b , 83%
	2c , 66% ^c
	2d , 75%
	2e , 70%
	2f , 67%
	2g , 64% ^c
	2h , 53% ^c
	2i , 55%
	2j , 57%
	2k , 65%
	2l , 74%
	2m , 61%
	2n , 60%
	2o , 59%
	2p , 62%
	2q , 41% ^d
	2r , 40% ^d
	2s , 71%
	2t , 76%
	2u , 63% ^d
	2v , 54% ^d
	2w , 58%
	2x , 62%
	2y , 50% ^d
	2z , 44% ^d

^a Reaction conditions: **1a**~**1z** (0.2 mmol), AQ (20 mol%), H₂O (1 mL), O₂ balloon, 30 W blue LED, r.t., 12 h. ^b Isolated yields. ^c 18 h. ^d 24 h.



图式 2 二苯甲酮 **2a** 的放大量合成

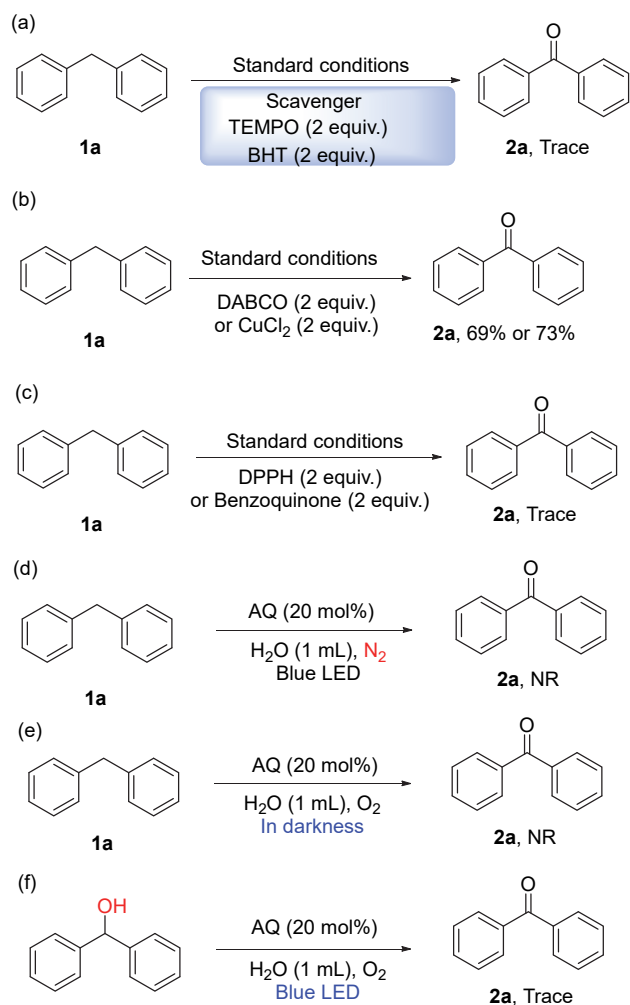
Scheme 2 Large-scale synthesis of benzophenone **2a**

苯甲酮 **2a**, 表明了该方法具有良好的可扩展性。

为了充分理解反应的机理过程, 进行了一系列的控制实验(Scheme 3)。首先, 在标准的反应体系中, 加入自由基猝灭剂 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)时, 二苯甲酮 **2a** 的产率急剧下降, 表明该反应可能经历自由基过程(Scheme 3, a)。此外, 在光催化二苯甲烷的苄基 C—H 键氧化反应中加入单线态氧猝灭剂, 例如 1,4-二氮杂环[2,2,2]辛烷(DABCO)和氯化铜, 对产物二苯甲酮 **2a** 的生成影响甚微(Scheme 3, b), 表明单线态氧(O_2^1)未参与该氧化过程。

同时, 也在其氧化体系中加入超氧自由基猝灭剂 2,2-二苯基-1-吡啶肼(DPPH)和苯醌, 并未检测到目标产物二苯甲酮 **2a** (Scheme 3, c), 表明了超氧自由基阴离子($\text{O}_2^{\cdot-}$)可能参与了这一氧化过程。紧接着, 在无光照或氮气条件下, 该反应都不能顺利进行, 表明蓝光光照和氧气都起着至关重要的作用(Schemes 3, d, e)。以二苯甲醇代替二苯甲烷 **1a** 作原料, 在标准条件下进行反应机理中间体的探索, 然而并未检测到有二苯甲酮 **2a** 的生成(Scheme 3, f)。实验结果表明, 该催化循环机理可能不涉及二苯甲醇中间体。开关灯实验表明, 在无光照的情况下, 二苯甲酮 **2a** 的形成被完全抑制, 排除了自由基链的反应过程(图 2)。最后进行了紫外可见吸收光谱的研究(图 3), **1a** 和 AQ 以及它们的混合物紫外-可见吸收光谱均无明显变化, 表明只有光催化剂 AQ 在反应混合物中可以被可见光激发^[18]。

在上述实验结果和相关文献的基础上^[19], 我们提



图式 3 控制实验

Scheme 3 Control experiments

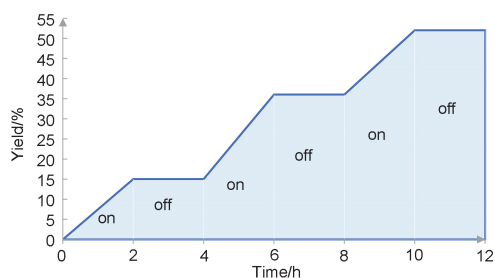
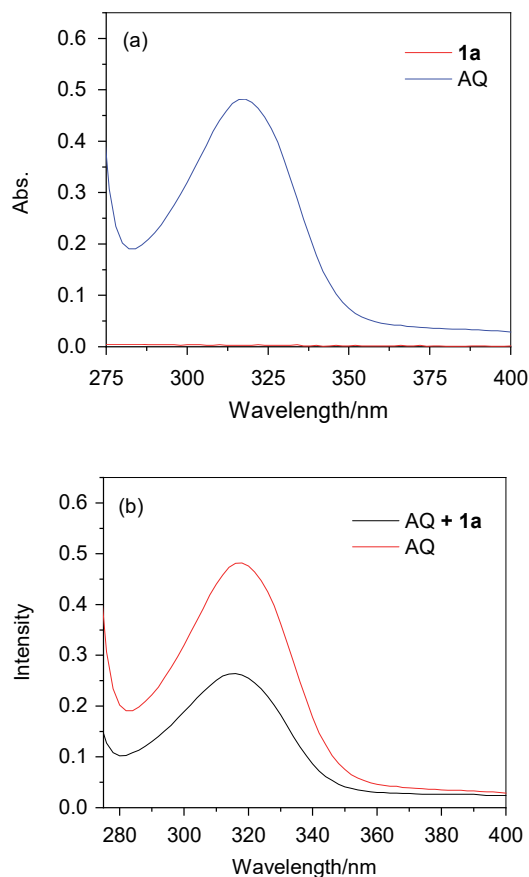
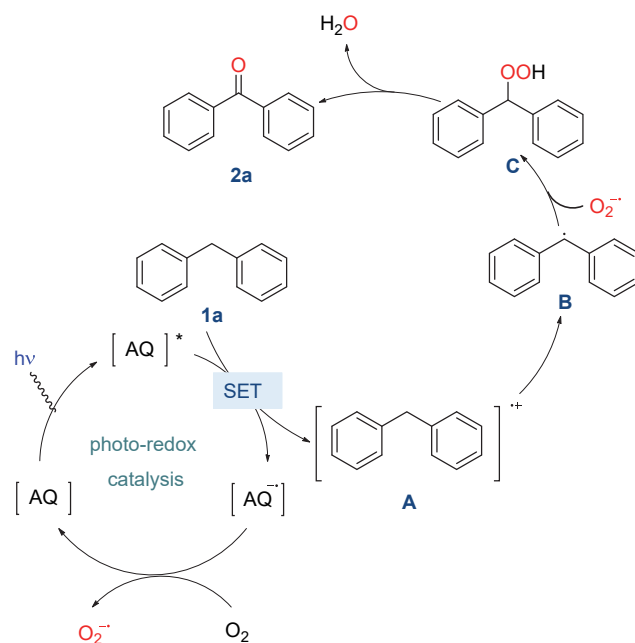


图 2 开关灯实验

Figure 2 On/off experiment

出了合理的催化循环机理, 苄基 C—H 键的氧化反应可能经历了单电子转移过程(Scheme 4). 首先, 光催化剂 AQ 在可见光照射下生成激发态 AQ*, 与二苯甲烷 **1a** 通过单电子转移过程(SET)生成自由基阳离子 **A** 和 AQ^{•-} 自由基阴离子, AQ^{•-} 自由基阴离子可被氧气氧化生成 AQ, 从而形成光催化循环. 同时, 氧气被还原生成超氧自由基(O₂^{•-}), 紧接着, 从自由基阳离子 **A** 中解离出一个质子生成自由基 **B**, 继而与超氧自由基阴离子反应生成过

图 3 (a) AQ、**1a** (1.0×10^{-3} mol/L) 以及 (b) AQ + **1a**、AQ (1.0×10^{-3} mol/L) 的紫外可见吸收光谱Figure 3 Absorption spectra of (a) AQ, **1a** (1.0×10^{-3} mol/L) and (b) AQ + **1a**, AQ (1.0×10^{-3} mol/L)

图式 4 推测的催化循环机理图

Scheme 4 Proposed mechanism

氧化氢中间体 **C**^[20], 最终释放出一个水分子生成二苯甲酮 **2a**.

2 结论

发展了可见光催化烷基芳烃苄基 C—H 键的氧化反应. 该体系使用廉价易得的蒽醌作为光催化剂, 丰富廉价的氧气作为绿色氧化剂, 在绿色的水溶剂中, 烷基芳烃能以较高的转化率和选择性转化为各种芳香酮. 机理研究表明, 蒽醌作为光敏剂吸收可见光, 并且氧气通过单电子转移生成超氧自由基阴离子而非活性单线态氧, 从而氧化烷基芳烃成酮. 该合成路线具有操作简便、产率高、官能团耐受性好以及反应条件温和等优点, 提供了高效且经济的合成路径, 符合绿色化学的发展趋势.

3 实验部分

3.1 仪器和试剂

核磁共振波谱(¹H NMR 和 ¹³C NMR)采用 Bruker Avance 400 MHz 核磁共振仪(溶剂为 CDCl₃, 内标为 TMS)测定. 主要溶剂氯仿、1,4-二氧六环、1,2-二氯乙烷、乙腈、甲醇、四氢呋喃、二甲亚砜、蒸馏水和 *N,N*-二甲基甲酰胺均为分析纯, 直接使用. 薄层色谱在 HFGF 254 硅胶板上进行, 展开剂为石油醚(b.p. 60~90 °C)和乙酸乙酯.

3.2 实验方法

在空气中, 向一个干燥的 25 mL 的石英管中加入搅拌子, 在室温条件下加入各种取代的烷基芳烃(0.2 mmol)、蒽醌(20 mol%, 8.3 mg)和水(1 mL). 待试剂加入完毕后, 在 30 W 蓝色 LED 照射下搅拌 12~24 h(通过薄层色谱监测). 将反应混合物冷却至室温, 用乙酸乙酯反复萃取, 合并有机相, 减压蒸去溶剂后, 用制备薄层色谱板(石油醚/乙酸乙酯, *V*:*V*=20:1)纯化, 得到纯的产物 **2**.

二苯甲酮(**2a**)^[21a]: 无色油状物(28.3 mg, 产率 78%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.84~7.78 (m, 4H), 7.59 (t, *J*=7.4 Hz, 2H), 7.49 (t, *J*=7.6 Hz, 4H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 196.7, 137.6, 132.4, 130.0, 128.2.

4-甲基二苯甲酮(**2b**)^[21a]: 无色油状物(32.6 mg, 产率 83%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.80~7.77 (m, 2H), 7.74~7.71 (m, 2H), 7.62~7.53 (m, 1H), 7.53~7.43 (m, 2H), 7.30~7.27 (m, 2H), 2.44 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 196.4, 143.2, 137.9, 134.8, 132.1, 130.2, 129.9, 128.9, 128.1, 21.6.

4-甲氧基二苯甲酮(**2c**)^[21a]: 无色油状物(28.0 mg, 产率 66%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.85~7.81 (m, 2H), 7.78~7.74 (m, 2H), 7.59~7.54 (m, 1H), 7.52~7.43

(m, 2H), 6.99~6.94 (m, 2H), 3.89 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 195.5, 163.2, 138.2, 132.5, 131.8, 130.1, 129.7, 128.1, 113.5, 55.4.

4-苯基二苯甲酮(**2d**): 白色固体(38.6 mg, 产率 75%). m.p. 100~102 °C (lit.^[21b] 100~103 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.92~7.88 (m, 2H), 7.87~7.83 (m, 2H), 7.73~7.70 (m, 2H), 7.67~7.58 (m, 3H), 7.53~7.47 (m, 4H), 7.44~7.39 (m, 1H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 196.3, 145.2, 139.9 (s), 137.7, 136.2, 132.3, 130.7, 130.0, 128.9, 128.3, 128.2, 127.3, 126.9.

4-氟二苯甲酮(**2e**)^[21a]: 无色油状物(28.1 mg, 产率 70%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.88~7.82 (m, 2H), 7.80~7.75 (m, 2H), 7.62~7.57 (m, 1H), 7.51~7.46 (m, 2H), 7.19~7.13 (m, 2H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 195.2, 166.6, 164.1, 137.5, 133.8 (d, *J*=3.1 Hz), 132.7 (d, *J*=9.2 Hz), 129.8, 128.3, 115.5, 115.3.

4-氯二苯甲酮(**2f**): 白色固体(29.0 mg, 产率 67%). m.p. 93~94 °C (lit.^[21a] 84~85 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.79~7.72 (m, 4H), 7.63~7.58 (m, 1H), 7.52~7.44 (m, 4H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 195.4, 138.9, 137.2, 135.8, 132.6, 131.4, 129.9, 128.6, 128.4.

4-溴二苯甲酮(**2g**): 白色固体(33.3 mg, 产率 64%). m.p. 95~96 °C (lit.^[21a] 93~95 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.77 (dd, *J*=5.2, 3.2 Hz, 2H), 7.70~7.66 (m, 2H), 7.65~7.57 (m, 3H), 7.49 (dd, *J*=10.5, 4.7 Hz, 2H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 195.6, 137.2, 136.3, 132.7, 131.6, 131.5, 129.9, 128.4, 127.5.

4-三氟甲基二苯甲酮(**2h**): 白色固体(26.6 mg, 产率 53%). m.p. 57~59 °C (lit.^[21a] 57~59 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.90 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.83~7.79 (m, 2H), 7.76 (d, *J*=8.1 Hz, 2H), 7.66~7.61 (m, 1H), 7.54~7.49 (m, 2H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 195.4, 140.7, 136.7, 133.9 (q, *J*=32.3 Hz), 133.2, 130.2, 130.1, 128.5, 125.3 (q, *J*=3.7 Hz), 123.6 (q, *J*=272.7 Hz).

4-硝基二苯甲酮(**2i**): 白色固体 (25.0 mg, 产率 55%). m.p. 134~136 °C (lit.^[21b] 135~138 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.37~8.32 (m, 2H), 7.96~7.92 (m, 2H), 7.82~7.78 (m, 2H), 7.68~7.63 (m, 1H), 7.56~7.50 (m, 2H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 194.7, 149.8, 142.8, 136.2, 133.4, 130.6, 130.1, 128.6, 123.5.

2-氟二苯甲酮(**2j**): 白色固体(22.9 mg, 产率 57%). m.p. 63~65 °C (lit.^[21b] 63~65 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.87~7.80 (m, 2H), 7.61~7.49 (m, 3H), 7.49~7.44 (m, 2H), 7.29~7.21 (m, 1H), 7.19~7.12 (m, 1H);

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 193.4, 160.0 (d, $J=252.5$ Hz), 137.4, 133.4, 133.0 (d, $J=8.2$ Hz), 130.7 (d, $J=2.8$ Hz), 129.8, 128.4, 127.0 (d, $J=14.7$ Hz), 124.2 (d, $J=3.6$ Hz), 116.2 (d, $J=21.6$ Hz).

2-甲基二苯甲酮(**2k**)^[21a]: 无色油状物(25.5 mg, 产率 65%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.83~7.79 (m, 2H), 7.60~7.56 (m, 1H), 7.48~7.43 (m, 2H), 7.42~7.35 (m, 1H), 7.34~7.21 (m, 3H), 2.34 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 198.6, 138.6, 137.7, 136.7, 133.1, 131.0, 130.2, 130.1, 128.5, 128.4, 125.2, 19.9.

3-甲基二苯甲酮(**2l**)^[21a]: 无色油状物(28.9 mg, 产率 74%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.80~7.78 (m, 2H), 7.65~7.63 (m, 1H), 7.61~7.55 (m, 2H), 7.50~7.45 (m, 2H), 7.44~7.32 (m, 2H), 2.42 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 196.7, 138.0, 137.6, 137.4, 133.0, 132.2, 130.3, 129.8, 128.1, 127.9, 127.2, 21.2.

3-氯二苯甲酮(**2m**)^[21c]: 无色油状物(26.4 mg, 产率 61%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.83~7.76 (m, 3H), 7.69~7.65 (m, 1H), 7.66~7.59 (m, 1H), 7.58~7.54 (m, 1H), 7.53~7.48 (m, 2H), 7.43 (t, $J=7.8$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 195.2, 139.2, 136.9, 134.5, 132.8, 132.3, 130.0, 129.9, 129.6, 128.4, 128.1.

4,4'-二氟二苯甲酮(**2n**): 白色固体 (26.0 mg, 60%). m.p. 104~105 °C (lit.^[21b] 107~109 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.83~7.77 (m, 4H), 7.18~7.12 (m, 4H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 193.7, 166.6, 164.1, 133.6 (d, $J=3.1$ Hz), 132.4 (d, $J=9.2$ Hz), 115.6, 115.4.

4,4'-二氯二苯甲酮(**2o**): 白色固体(29.4 mg, 产率 59%). m.p. 145~147 °C (lit.^[21b] 145~147 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.75~7.71 (m, 4H), 7.49~7.45 (m, 4H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 194.1, 139.1, 135.4, 131.3, 128.7.

9-芴酮(**2p**)^[21c]: 无色油状物(22.2 mg, 产率 62%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.68~7.64 (m, 2H), 7.54~7.46 (m, 4H), 7.32~7.27 (m, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 193.8, 144.3, 134.6, 134.1, 129.0, 124.2, 120.2.

3-苯甲酰基吡啶(**2q**)^[21b]: 无色油状物(14.9 mg, 产率 41%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.99 (dd, $J=2.1$, 0.7 Hz, 1H), 8.81 (dd, $J=4.9$, 1.7 Hz, 1H), 7.86~7.77 (m, 1H), 7.56~7.47 (m, 2H), 7.65~7.61 (m, 1H), 7.53~7.48 (m, 2H), 7.47~7.42 (m, 1H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 194.4, 152.5, 150.6, 136.8, 136.4, 132.8, 129.7, 128.3, 123.0.

2-苯甲酰基吡啶(**2r**)^[21b]: 无色油状物(14.7 mg, 产

率 40%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.68 (s, 1H), 8.10~7.95 (m, 3H), 7.88~7.80 (m, 1H), 7.58~7.52 (m, 1H), 7.49~7.38 (m, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 193.6, 154.9, 148.4, 136.9, 136.1, 132.7, 130.8, 128.0, 126.0, 124.4.

苯乙酮(**2s**)^[21b]: 无色油状物(16.9 mg, 产率 71%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.00~7.93 (m, 2H), 7.59~7.54 (m, 1H), 7.50~7.44 (m, 2H), 2.61 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 198.1, 137.1, 133.1, 128.5, 128.3, 26.6.

4-甲基苯乙酮(**2t**)^[21b]: 无色油状物(20.3 mg, 产率 76%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.88 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.28 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 2.60 (s, 3H), 2.43 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 197.4, 143.5, 134.4, 128.9, 128.1, 26.2, 21.3.

4-氟基苯乙酮(**2u**)^[9]: 无色油状物(18.2 mg, 产率 63%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.02 (dd, $J=5.0$, 3.6 Hz, 2H), 7.78~7.74 (m, 2H), 2.63 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 196.5, 139.8, 132.4, 128.6, 117.9, 116.3, 26.7.

4-硝基苯乙酮(**2v**)^[9]: 无色油状物(17.7 mg, 产率 54%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.33~8.28 (m, 2H), 8.13~8.08 (m, 2H), 2.68~2.66 (m, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 196.3, 150.3, 141.4, 129.3, 123.8, 27.0.

4-氟苯乙酮(**2w**)^[9]: 无色油状物(15.9 mg, 产率 58%). 8.01~7.94 (m, 2H), 7.16~7.09 (m, 2H), 2.59 (d, $J=0.7$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 196.5, 165.8 (d, $J=254.6$ Hz), 133.6 (d, $J=2.9$ Hz), 130.9 (d, $J=9.4$ Hz), 115.7, 26.5.

1-萘乙酮(**2x**)^[21b]: 无色油状物(21.1 mg, 产率 62%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.47 (s, 1H), 8.04 (dd, $J=8.6$, 1.7 Hz, 1H), 7.97 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.92~7.87 (m, 2H), 7.63~7.54 (m, 2H), 2.73 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 198.0, 135.6, 134.5, 132.5, 130.2, 129.5, 128.42, 128.37, 127.7, 126.7, 123.9, 26.7.

2-乙酰基噻吩(**2y**)^[9]: 无色油状物(12.6 mg, 产率 50%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.67~7.61 (m, 1H), 7.60~7.54 (m, 1H), 7.10~7.02 (m, 1H), 2.52~2.46 (m, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 190.5, 144.3, 133.6, 132.4, 128.0, 26.7.

2-乙酰基吡啶(**2z**)^[21b]: 无色油状物(10.6 mg, 产率 44%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.62~8.57 (m, 1H), 7.97~7.91 (m, 1H), 7.77~7.71 (m, 1H), 7.41~7.35 (m, 1H), 2.65~2.61 (m, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 199.8, 153.4, 148.8, 136.6, 126.9, 121.4, 25.6.

辅助材料(Supporting Information) 烷基芳烃苄基 C—H 键的氧化反应产物的核磁共振氢谱、碳谱、光谱和光反应实验装置。这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载。

References

- [1] (a) Xie, W.; Wu, Y.; Zhang, J.; Mei, Q.; Zhang, Y.; Zhu, N.; Liu, R.; Zhang, H. *Eur. J. Med. Chem.* **2018**, *145*, 35.
(b) Erve, J. C. L.; Gauby, S.; Maynard, J. W.; Svensson, M. A.; Tonn, G.; Quinn, K. P. *Chem. Res. Toxicol.* **2013**, *26*, 926.
- [2] European Food Safety Authority *EFSA J.* **2013**, *11*, 3147.
- [3] Wang, Y.; Chen, X.; Jin, H.; Wang, Y. *Chem.-Eur. J.* **2019**, *25*, 14273.
- [4] (a) Zhang, J.; Du, J.; Zhang, C.; Liu, K.; Yu, F.; Yuan, Y.; Duan, B.; Liu, R. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 1152.
(b) Jaworski, J. N.; McCann, S. D.; Guzei, I. A.; Stahl, S. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 3605.
(c) Desai, L. V.; Hull, K. L.; Sanford, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9542.
- [5] (a) Hruszkewycz, D. P.; Miles, K. C.; Thiel, O. R.; Stahl, S. S. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 1282.
(b) Sauermann, N.; Meyer, T.; Tian, C.; Ackermann, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18452.
- [6] (a) Wang, J.; Zhang, C.; Ye, X.-Q.; Du, W.; Zeng, S.; Xua, J.-H.; Yin, H. *RSC Adv.* **2021**, *11*, 3003.
(b) Nanjo, T.; De Lucca, E. C.; White, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14586.
(c) Chandra, B.; Singh, K. K.; Gupta, S. S. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 7545.
(d) Ammann, S. E.; Liu, W.; White, M. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 9571.
(e) Gormisky, P. E.; White, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14052.
(f) Chen, M. S.; White, M. C. *Science* **2007**, *318*, 783.
- [7] Olivo, G.; Farinelli, G.; Barbieri, A.; Lanzalunga, O.; Stefano, S. D.; Costas, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 16347.
- [8] Simmons, E. M.; Hartwig, J. F. *Nature* **2012**, *482*, 70.
- [9] Liu, K.-J.; Duan, Z.-H.; Zeng, X.-L.; Sun, M.; Tang, Z.; Jiang, S.; Cao, Z.; He, W.-M. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 10293.
- [10] Bo, C.; Bu, Q.; Liu, J.; Dai, B.; Liu, N. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2022**, *10*, 1822.
- [11] Wu, J.; Chen, J.; Wang, L.; Zhu, H.; Liu, R.; Song, G.; Feng, C.; Li, Y. *Green Chem.* **2023**, *25*, 940.
- [12] Niu, K.; Shi, X.; Ding, L.; Liu, Y.; Song, H.; Wang, Q. *ChemSusChem* **2022**, *15*, e202102326.
- [13] (a) Tang, C.; Qiu, X.; Cheng, Z.; Jiao, N. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 8067.
(b) Cheng, X.; Hu, X.; Lu, Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 251 (in Chinese).
(程晓恺, 胡新根, 陆展, 有机化学, **2017**, *37*, 251.)
(c) Bian, C.; Singh, A. K.; Niu, L.; Yi, Hong.; Lei, A. *Asian J. Org. Chem.* **2017**, *6*, 386.
- [14] (a) Li, Z.; Wan, Z.; Wang, W.; Chen, L.; Ji, P. *ACS Catal.* **2024**, *14*, 8786.
(b) Zhu, C.-M.; Liang, R.-B.; Xiao, Y.; Zhou, W.; Tong, Q.-X.; Zhong, J.-J. *Green Chem.* **2023**, *25*, 960.
(c) Xu, N.; Peng, X.; Luo, C.; Huang, L.; Wang, C.; Chen, Z.; Li, J. *Adv. Synth. Catal.* **2023**, *365*, 142.
(d) Li, S.; Tian, D.; Zhao, X.; Yin, Y.; Lee, R.; Jiang, Z. *Org. Chem. Front.* **2022**, *9*, 6229.
(e) Uygun, M.; Kuhlmann, J. H.; Pérez-Aguilar, M. C.; Piekarski, D. G.; Mancheño, O. G. *Green Chem.* **2021**, *23*, 3392.
(f) Li, S.; Zhu, B.; Lee, R.; Qiao, B.; Jiang, Z. *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 380.
(g) Liu, X.; Lin, L.; Ye, X.; Tan, C.-H.; Jiang, Z. *Asian J. Org. Chem.* **2017**, *6*, 422.
- [15] Zhang, W.; Gacs, J.; Arends, I. W. C. E.; Hollmann, F. *ChemCatChem* **2017**, *9*, 3821.
- [16] Zhu, X.; Liu, Y.; Liu, C.; Yang, H.; Fu, H. *Green Chem.* **2020**, *22*, 4357.
- [17] Ma, S.; Ma, J.-M.; Cui, J.-W.; Rao, C.-H.; Jia, M.-Z.; Zhang, J. *Green Chem.* **2022**, *24*, 2492.
- [18] (a) Zhao, J.; Sun, H.; Lu, Yue.; Li, J.; Yu, Z.; Zhu, H.; Ma, C.; Meng, Q.; Peng, X. *Green Chem.* **2022**, *24*, 8503.
(b) Zhou, C.; Lei, T.; Wei, X.-Z.; Ye, C.; Liu, Z.; Chen B.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 16805.
- [19] (a) Liang, Z.; Yu, Y.; Zhang, L.; Xue, G.; Liu, M.; Zhang, Y.; Huang, M.; Cai, L.; Cai, S. *Org. Lett.* **2024**, *26*, 298.
(b) Saini, S.; Shafur, R. K.; Gour, N. K.; Deka, R. C.; Jain, S. L. *Green Chem.* **2022**, *24*, 3644.
(c) Cervantes-González, J.; Vosburg, D. A.; Mora-Rodriguez, S.; Vázquez, M. A.; Zepeda, L. G.; Gómez, C. V.; Lagunas-Rivera, S. *ChemCatChem* **2020**, *12*, 3811.
- [20] (a) Li, W.; Li, S.; Luo, L.; Ge, Y.; Xu, J.; Zheng, X.; Yuan, M.; Li, R.; Chen H.; Fu, H. *Green Chem.* **2021**, *23*, 3649.
(b) Li, J.; Bao, W.; Tang, Z.; Guo, B.; Zhang, S.; Liu, H.; Huang, S.; Zhang, Y.; Rao, Y. *Green Chem.* **2019**, *21*, 6073.
(c) Yi, H.; Bian, C.; Hu, X.; Niu, L.; Lei, A. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 14046.
- [21] (a) Ni, S.; Zhang, W.; Mei, H.; Han, J.; Pan, Y. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 2536.
(b) Xie, P.; Xue, C.; Du, D.; Shi, S. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 6781.
(c) Yu, T.; Guo, M.; Wen, S.; Zhao, R.; Wang, J.; Sun, Y.; Liu, Q.; Zhou, H. *RSC Adv.* **2021**, *11*, 13848.

(Zhao, C.)