

学校代码: 10246

学 号: 16110440013

復旦大學

博 士 学 位 论 文
(学术学位)

基于硫杂蒽酮的负载可见光催化材料

Study on supported thioxanthone visible light catalytic materials

院	系:	高分子科学系
专	业:	高分子化学与物理
姓	名:	丁爱顺
指 导 教 师:		胡建华 教授
完 成 日 期:		2019 年 5 月 18 日

指导小组成员：胡建华 教授

杨 东 教授

郭 浩 副研究员

目 录

摘 要	I
Abstract.....	III
第一章 绪 论	1
1.1 可见光催化在合成化学中的应用概述.....	1
1.1.1 可见光催化剂的基本特性	2
1.1.2 常见金属络合物可见光催化剂.....	5
1.1.3 常见非金属可见光催化剂	10
1.2 硫杂蒽酮类可见光催化剂的研究进展.....	14
1.2.1 硫杂蒽酮小分子光催化剂	14
1.2.2 功能化的硫杂蒽酮小分子光催化剂.....	17
1.2.3 负载的硫杂蒽酮	20
1.3 论文选题的研究目的与内容.....	28
1.4 参考文献	28
第二章 硫杂蒽酮类化合物催化有机三价磷有氧光氧化反应研究	37
2.1 前言	37
2.2 三芳基磷氧化成三芳基氧磷反应.....	41
2.3 结果与讨论	42
2.3.1 反应条件优化	42
2.3.2 反应普适性研究	43
2.3.3 克级反应的研究	45
2.3.4 反应机理研究	46
2.4 本章小结	47
2.5 参考文献	47
第三章 硫杂蒽酮类化合物催化芳基硼酸有氧光氧化反应研究	52
3.1 前言	52
3.2 硼酸氧化为苯酚反应	55
3.3 结果与讨论	56
3.3.1 反应条件优化	56
3.3.2 底物普适性研究	59
3.3.3 克级反应的研究	62
3.3.4 反应机理研究	63
3.4 本章小结	65

3.5 参考文献	65
第四章 纳米二氧化硅负载可见光催化材料的制备及应用研究	70
4.1 前言	70
4.2 实验部分	74
4.2.1 实验仪器与试剂	74
4.2.2 NanoSiO ₂ -TX 的合成	75
4.3 结果与讨论	76
4.3.1 NanoSiO ₂ -TX 荧光现象	76
4.3.2 NanoSiO ₂ -TX 红外吸收光谱分析	77
4.3.3 NanoSiO ₂ -TX 的紫外-可见吸收光谱分析	78
4.3.4 NanoSiO ₂ -TX 的热重分析	79
4.3.5 NanoSiO ₂ -TX 的 TEM	80
4.4 NanoSiO ₂ -TX 材料可见光催化活性研究	80
4.4.1 可见光诱导下 NanoSiO ₂ -TX 催化硫醚有氧光氧化反应研究	81
4.4.2 可见光诱导下 NanoSiO ₂ -TX 催化三芳基磷有氧光氧化反应研究	81
4.4.3 可见光诱导下 NanoSiO ₂ -TX 催化芳基硼酸有氧光氧化反应研究	82
4.5 本章小结	82
4.6 参考文献	83
第五章 PHEMA 负载可见光催化材料的制备及应用研究	86
5.1 前言	86
5.2 实验部分	88
5.2.1 仪器与试剂	88
5.2.2 PHEMA-TX 的合成	89
5.3 结果与讨论	92
5.3.1 PHEMA-TX 的表征	92
5.4 PHEMA-TX 材料可见光催化活性研究	94
5.4.1 可见光诱导下 PHEMA-TX 催化硫醚有氧光氧化循环研究	94
5.4.2 可见光诱导下 PHEMA-TX 催化三芳基磷有氧光氧化反应研究	96
5.4.3 可见光诱导下 PHEMA-TX 催化芳基硼酸有氧光氧化反应研究	97
5.5 本章小结	98
5.6 参考文献	99
第六章 实验部分	100
6.1 第二章实验部分	100
6.1.1 实验通则	100

6.1.2 实验操作及表征	100
6.1.3 产物谱图	102
6.2 第三章实验部分	105
6.2.1 实验通则	105
6.2.2 实验操作及表征	106
6.2.3 产物谱图	113
全文工作总结	127
已发表论文清单	130
致 谢	131

摘 要

本论文研究工作的主要目的是为了合成新型，廉价易得，可回收，能够重复利用的高效可见光催化材料。基于这样的目的，首先研究了用硫杂蒽酮类小分子化合物(Thioxanthone, TX)作为催化剂来催化三芳基磷和芳基硼酸的有氧光氧化反应，并以其作为后续研究的模型反应。之后，分别将硫杂蒽酮类化合物负载到了纳米二氧化硅表面和高分子 PHEMA 的侧链上，并对这两种新型光催化材料催化苯甲硫醚、三(4-甲氧基苯基)磷和对甲氧基苯基硼酸的有氧光氧化反应的催化活性进行了研究，具体研究内容如下：

1、硫杂蒽酮类化合物催化有机三价磷有氧光氧化反应研究

首先，详细研究了可见光诱导下，4-苯基硫杂蒽酮催化的有机三价磷氧化生成有机五价磷的反应。对反应条件进行了详细优化，并对反应的底物普适性进行了深入研究。发现该反应的官能团兼容性很好。另外，这个反应除适用于芳香体系外，还同样适用于脂肪体系。由此可见，这个反应的底物普适性是非常好的。实验结果表明该反应扩大到克级后，也能顺利进行，产率保持不变，体现了该反应在合成化学上具有很好的应用前景。最后，通过实验证明，单线态氧和超氧阴离子自由基都是反应的关键中间体，根据实验结果和相关文献报道，推测了一个可能的单线态氧和超氧阴离子自由基参与的反应机理。

2、硫杂蒽酮类化合物催化芳基硼酸有氧光氧化反应研究

接下来，又详细研究了可见光诱导下苯并硫杂蒽酮催化的芳基硼酸氧化合成苯酚衍生物的反应。对反应条件进行了详细优化，并对反应的底物普适性进行了深入研究。发现该反应的底物普适性和官能团兼容性都很好。实验结果表明该反应扩大到克级后，也能顺利进行，而且不需要柱层析纯化，产率保持不变，表现了该反应具有绿色化学的特点。最后，又通过实验证明了，单线态氧和超氧阴离子自由基都是反应的关键中间体，根据实验结果和相关文献报道，推测了一个可能的超氧阴离子自由基参与的反应机理。

3、纳米二氧化硅负载可见光催化材料的制备及应用研究

在这一部分的研究工作中，利用硅烷偶联剂与纳米二氧化硅表面的羟基反应，将偶联剂连接到纳米二氧化硅表面，然后利用硅烷偶联剂另一端的官能团与 3-羟基硫杂蒽酮发生反应，制备了纳米二氧化硅负载的催化材料 NanoSiO₂-TX。之后，对其结构进行了表征，对有效负载量进行了测定。然后，又利用这种 NanoSiO₂-TX 新型催化材料分别对苯甲硫醚，三(4-甲氧基苯基)磷，对甲氧基苯基硼酸的有氧光氧化反应的催化活性进行了研究。非常遗憾的是，新合成的这种催

化材料,虽然能够催化这样三个目标反应,但是它的催化活性远低于相应的小分子催化剂,并没有得到一个催化性能更加优异的催化材料。

4、PHEMA 负载可见光催化材料的制备及应用研究

在这一部分的研究工作中,成功发展了一种向聚甲基丙烯酸羟乙酯(PHEMA)侧链上高效接入硫杂蒽酮,从而制备 PHEMA 负载的可见光催化材料 PHEMA-TX 的方法。该方法的改性效率高达 64%。随后,利用其作为催化剂分别研究了其对苯甲硫醚、三(4-甲氧基苯基)磷和对甲氧基苯硼酸的有氧光氧化反应的催化活性。实验结果表明,该催化材料的催化活性非常好,能够高效地将苯甲硫醚氧化成亚砷,而不会进一步氧化成砷;将三(4-甲氧基苯基)磷氧化成三(4-甲氧基苯基)氧磷;将对甲氧基苯硼酸氧化成对甲氧基苯酚。同时, PHEMA-TX 还能够通过简单的沉淀加以回收,并重复使用 7 次以上,且催化效率没有降低。这些结果表明, PHEMA-TX 易于制备,便于回收,可重复使用,且催化效率很高,是一种非常好的光催化材料。

关键词: 硫杂蒽酮、绿色化学、负载催化剂、光催化活性

中图分类号: O631

Abstract

The main purpose of this paper is to synthesize new, inexpensive, recyclable and high-efficient visible light catalytic supported materials. Based on this hypothesis, we first carried out the research on aerobic photooxidation of triarylphosphines and arylboronic acids catalyzed by thioxanthone derivative, which served as the model reaction for the following researches. Then, we loaded the thioxanthone compounds onto the surface of the nanoSiO₂ and the branch of the PHEMA, and applied these two novel photocatalytic supported materials onto the aerobic photooxidation reactions of thioanisole, tris(4-methoxyphenyl)phosphine and (4-methoxyphenyl)boronic acid. The details are showed below:

1. Visible light-induced 4-phenylthioxanthone-catalyzed aerobic oxidation of organic triarylphosphines.

Firstly, we carefully studied the oxidation of triarylphosphines into triarylphosphine oxides catalyzed by 4-phenylthioxanthone under visible light irradiation. We optimized the reaction conditions and found the substrate scope was broad. Besides aromatic system, this reaction can also be applied to aliphatic system. Finally, both singlet oxygen and superoxide anion were proved as the key intermediates in the reaction.

2. Visible light induced oxidative hydroxylation of boronic acids.

We carefully studied the oxidation of arylboronic acids into phenol derivatives catalyzed by 7*H*-benzo[*c*]thioxanthen-7-one under visible light irradiation. We optimized the reaction conditions and studied the substrate scopes. Finally, both singlet oxygen and superoxide anion were proved as the key intermediates in the reaction.

3. Novel thioxanthone-containing nanoSiO₂-supported material.

Coupling reagent was firstly attached onto the surface of nanoSiO₂. Then nanoSiO₂ supported catalytic material, NanoSiO₂-TX, was prepared by the reaction of the functional groups of the coupling reagent and 3-hydroxythiazinone. We characterized its structure and measured its catalyst loading. Subsequently, the catalytic activity of aerobic photooxidation of thioanisole, tris(4-methoxyphenyl)phosphine and (4-methoxyphenyl)boronic acid were studied. Unfortunately, this catalytic material showed very low catalytic activity.

4. Novel thioxanthone-containing PHEMA-supported catalytic material.

We developed a method for the preparation of PHEMA-TX with a high catalyst loading of 64%. We used it as a catalyst to study the catalytic activity of aerobic photooxidation of thioanisole, tris(4-methoxyphenyl)phosphine and (4-methoxyphenyl)boronic acid. The results showed that the catalytic activity of this material was excellent. It can efficiently catalyze the oxidation of thioanisole into sulfoxide without further oxidation into sulfone; tris(4-methoxyphenyl)phosphine into tris(4-methoxyphenyl)phosphine oxide; and 4-methoxyphenylboronic acid into 4-methoxyphenol. Meanwhile, PHEMA-TX can be recovered by simple precipitation and reused more than 7 times without reducing the catalytic efficiency. All the above results indicated that PHEMA-TX is a good photocatalytic material, which is easy to prepare, recycle and reuse with high catalytic efficiency.

Keywords: Green chemistry, photocatalytic activity, supported catalyst, thioxanthone.

Category number: O631

第一章 绪论

1.1 可见光反应在合成化学中的应用概述

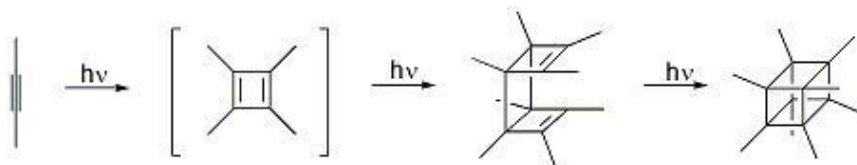
众所周知，能源与环境是人类生存与发展的重要基础。随着全球工业化与城市化进程的不断推进，尤其是化石能源的过渡使用，我们居住的环境遭到了不可恢复的破坏。因此，人类急需开发新型清洁能源，同时大力发展绿色合成技术，以满足人类对生存与发展的基本需要。

光化学具有清洁，节能，高效，反应条件温和等诸多特点，非常符合绿色化学的基本要求，为化学的发展注入了新活力，提供了新途径，新方法和新技术^[1, 2]。光能是一种取之不尽用之不竭的自然资源。它简便易得，清洁无污染，是自然界中一种丰富的绿色能源，具有很高的工业应用前景，如何高效地利用太阳能已经成为当今世界最具挑战的课题之一^[3-5]。

大自然通过将二氧化碳和水转化为碳水化合物和氧气来证明光合作用的力量^[6]。光化学学科在二十世纪六十年代形成后，其发展一直十分迅速。它早已不仅局限于化学和物理学领域，它正在向信息科学、能源科学、材料科学、生命科学、环境科学等学科的诸多高新技术领域渗透，并正在形成诸如生物光化学、环境光化学、光电化学、超分子光化学、光催化和光功能材料等新的分支学科和边缘学科。因此可以说，光化学已经是与化学、材料科学、能源科学、生命科学、环境科学等诸多科技领域有关的一门基础学科。

有机光化学具有如下特点：第一，由于有机分子激发态能量高，处于高能势能面，因此有机光化学反应能够优先生成高能和不稳定的产物。第二，由于有机分子激发态本身已经具有较高的能量，不需要再从环境中获取能量以达到反应过渡态，因此，有机光化学反应一般可以在较低温度下进行。第三，有机光化学反应具有较低的活化能和较高的反应速率常数，否则有机光化学反应将不能有效地与光物理过程竞争，有机光化学反应也就不能有效地进行。

另外，对于一些特殊结构的化合物，有机光化学反应往往能够提供最简便的合成方法。例如，立方烷最常用的合成方法就是利用[2+2]-光环化反应(Scheme 1-1)^[6]。而这一特殊结构如果要利用热化学的方法来合成那将是非常困难的。



Scheme 1-1 立方烷的合成

在经典的光化学中,为了使分子被激发通常使用的都是高能量的紫外光。高能量的紫外光可能会导致其它多种官能团的激发,使反应变得非常复杂。同时一般一套紫外装置都需要使用氙灯或者汞灯,价格昂贵,并且反应规模局限于反应器皿的大小。这样就使得紫外光催化在工业上并没有太高的应用价值。

可见光反应只需要使用非常简单的装置,如家用白炽灯、各种 LED 灯、太阳光等。反应也不再需要高能量的紫外灯和特殊反应器皿,不像紫外光反应中,底物分子需要有特定的发色和助色基团。

可见光化学通常需要采用可见光催化剂,以便可以利用可见光诱导反应的发生。可见光催化剂通常在可见光照射下(波长范围 380-780 nm)有良好的摩尔吸收系数,且激发态时具有较长的寿命。可见光催化剂在被激发后通过电子转移与底物分子发生作用,或通过能量传递使底物分子达到激发态,从而使底物分子被活化继而发生下一步的化学反应。

可见光反应作为一种新的反应途径,激发起化学工作者们的研究兴趣。自 2008 年以来,该领域的研究论文迅速增加就证明了这一点。显然,使用可见光和一种光催化剂来催化反应,对于开发高效和高选择性的化学转化是很有吸引力的。其中 Princeton University 的 MacMillan 教授^[7-10]研究小组, University of Michigan 的 Stephenson 教授^[11-13]研究小组, University of Wisconsin Madison 的 Yoon 教授^[14-16]研究小组, Technische Universität München 的 Bach 教授^[17-19]研究小组等在这一领域做出了突出贡献。

1.1.1 可见光催化剂的基本特性

可见光催化剂能使反应底物分子活化,从而减少了对反应底物分子的限制。因此,化学家们在研究反应之前通常会考察所选用的可见光催化剂的最低激发能量,最大吸收波长等光物理性质,以此来寻找合适的可见光催化剂。因为这些光物理性质最终决定它的光化学反应活性。所以可见光催化剂在激发态和基态的性质对于实现所期望的反应活性至关重要。对有机发色团和离子自由基的光物理和电化学研究至少有一个世纪之久。无论是直接还是间接,这些表征激发态发色团行为的努力为其作为可见光催化剂的成功应用奠定了基础。可见光催化剂目前研究最多的主要分为两大类:金属络合物和有机大共轭分子(Figure 1-1)。其中 Ru(II)^[20-22]、Ir(III)^[23-25]、Cu(I)^[26]与有机配体的络合物是目前研究最热门的金属络合物,而有机大共轭分子主要包括天然的有机染料如曙红(Eosin Y)^[27-28],玫瑰红(Rose Bengal)^[29],亚甲基蓝(Methylene Blue)^[30]及以氰芳烃^[31-33]、苯甲酮类^[34-36]、吡喃类^[37]、嘧啶类^[38]等有机分子。

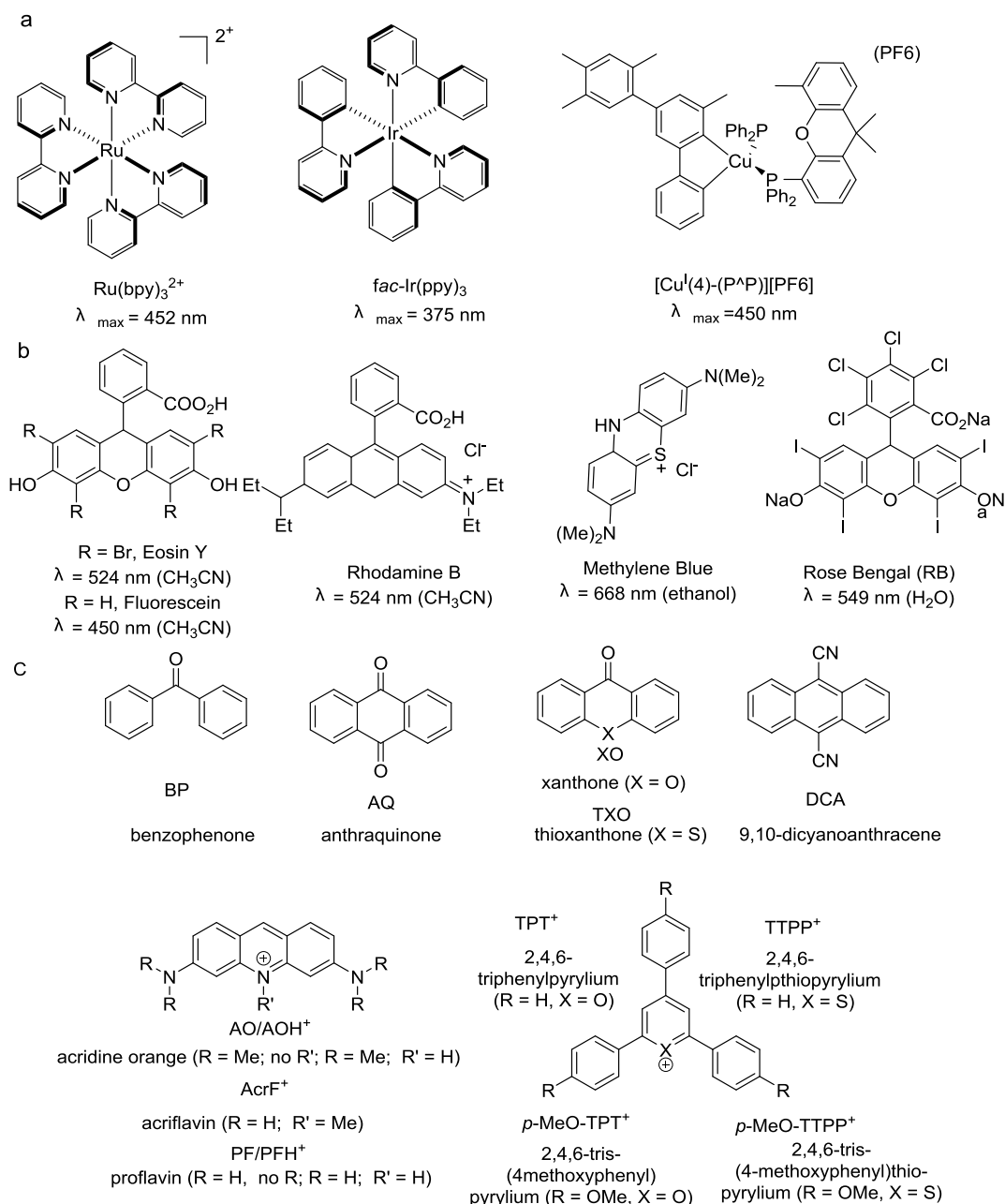


Figure 1-1 部分典型可见光催化剂

可见光催化剂参与的可见光反应通常经历两种典型的反应途径：能量转移途径和电子转移途径(Figure 1-2)。对于第一种能量转移途径而言，通常是采用一些具有大共轭结构的有机化合物作为光催化剂，此类光催化剂可以吸收一个光子，从而达到其激发态，但是达到了激发态以后，这样一个光催化剂是不能够从外界捕获或向外界提供电子的，它仅仅能够将自身的能量通过碰撞的方式传递给底物分子，从而使底物分子获得能量达到激发态。通常情况下，能够激发这个光催化剂的光子的能量，不足以直接激发底物分子，所以，在这个过程中光催化剂充当了一个能量转移的媒介。最终的效果就是使底物分子获得能量达到了激发态，从

而能够发生后续一系列的相关有机光化学转换。

另一种就是电子转移途径。2008 年, Macmillan^[39]用手性咪唑酮类化合物作为供氢体, $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ 作为可见光催化剂, 在家用荧光灯的照射下, 发展了一种醛类化合物的 α -烷基化反应。从那篇报道开始, 可见光诱导的氧化还原催化反应快速崛起, 已经成为了有机光化学的研究热点, 在这样的电子转移模式中, 通常采用 Ru、Ir 或 Cu 等配合物或者一些含杂原子的非金属有机染料作为光催化剂, 他们在受到光子的照射后, 能够吸收光能从而达到自身的激发态, 而这个激发态可以从外界捕获或者向外界给予一个电子, 从而能够将底物分子氧化或者还原。底物分子并不是被光直接或者间接激发处于激发态, 而是处于了一个高氧化或者高还原态, 它可以后续发生相关的转化。在这样的催化过程中, 光催化剂仅仅起到了电子转移媒介的作用。

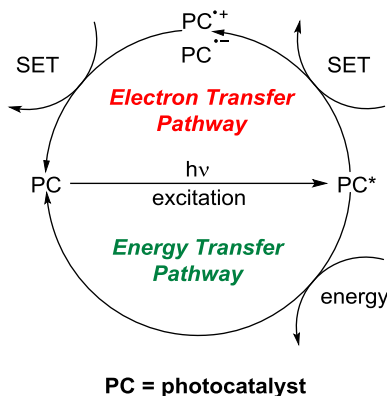


Figure 1-2 能量转移和电子转移方式

根据催化剂的反应历程不同, 在电子转移方式中, 又可以分为还原淬灭循环和氧化淬灭循环^[40]。在可见光照射下, 光催化剂达到激发态, 若进一步被氧化则为氧化淬灭, 如果被还原则为还原淬灭。而反应中的电子受体如重氮盐、卤化物、甲基紫罗碱、硝基化合物、 O_2 等可以作为氧化淬灭剂。电子供体如胺类、酯、EDTA 等都可以作为还原淬灭剂(Figure 1-3)。

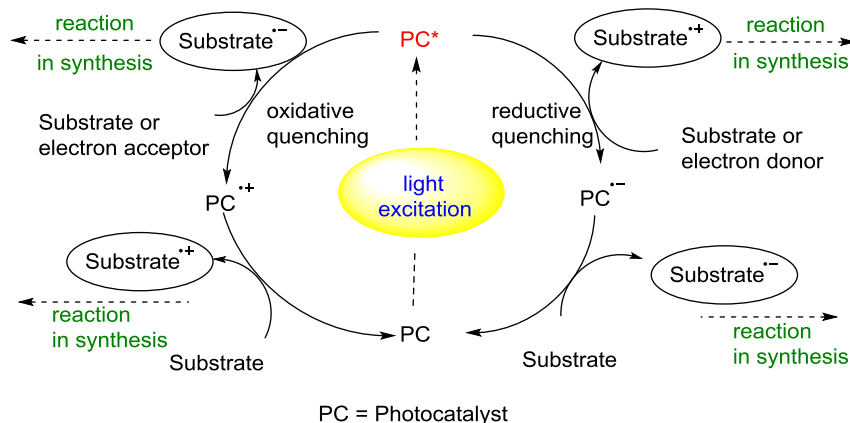


Figure 1-3 氧化和还原淬灭循环

1.1.2 常见金属络合物可见光催化剂

在可见光催化领域，由于 Ru、Ir、Cu 等联吡啶络合物具有优越的光氧化还原的性质而引起了化学家们的广泛研究兴趣。基态的光催化剂 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 在可见光区有较强的吸收，它的最大吸收波长在 452 nm 左右。在吸收光子后， $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 被激发产生寿命较长的激发态 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ (1100 ns)^[41]，它的激发态能量为 1.29 eV。相对于基态 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ，处于激发态的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ 具有较高的反应活性，很容易被氧化或者被还原 (Figure 1-4)。激发态被氧化淬灭将产生 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ (+1.29 V, SCE, in CH_3CN)，这是一个比 Eosin Y⁺ 强很多的氧化剂，被还原淬灭将产生 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ 。 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ 可以作为一种单电子氧化剂或单电子还原剂参与不同的化学反应。

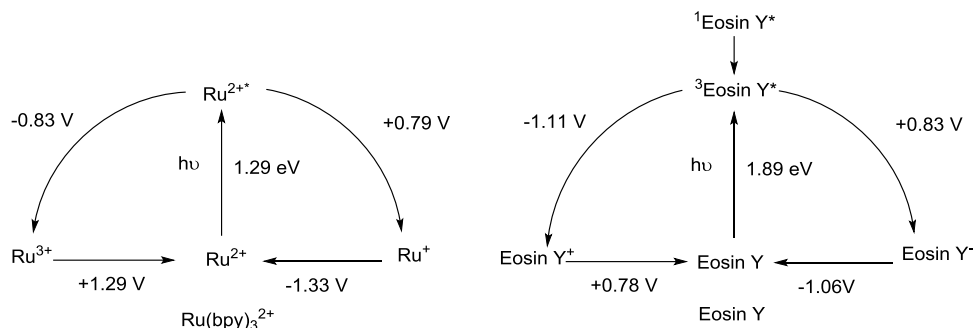
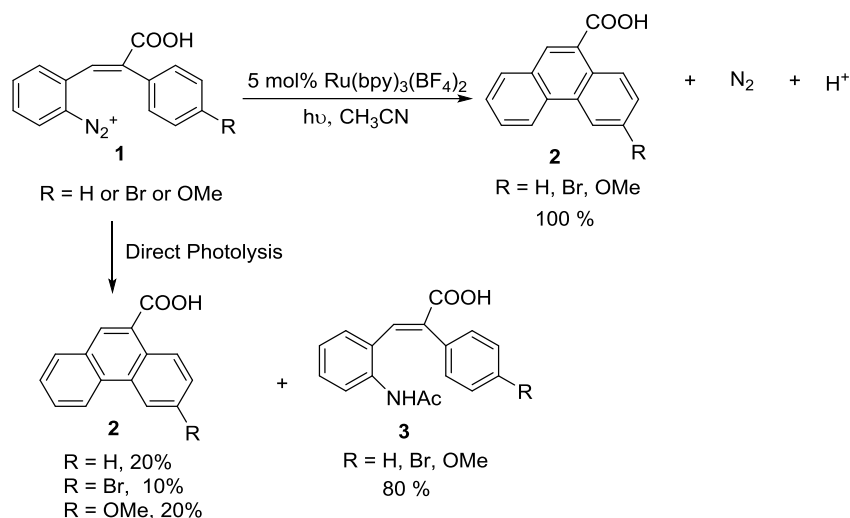


Figure 1-4 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 和 Eosin Y 的基态和激发态的氧化还原电势

Ru 类可见光催化剂是化学研究者们研究的最为普遍的一类光催化剂^[39, 42-48]，化学研究者们通过不断改变配体来实现他们所需要的不同性质。 $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{BF}_4)_2$ 具有很好的光氧化还原性能，但是在很长一段时间内，它并没有引起化学家的关注。直到 1984 年，Deronzier^[42]报道了第一例用 $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{BF}_4)_2$ 催化的 Pschorr 反



Scheme 1-2 $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ 催化的 Pschorr 反应

应(Scheme 1-2)，用于合成菲和多取代菲。研究发现在没有光催化剂 $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{BF}_4)_2$ 时，直接对重氮盐 **1** 进行光照，反应得到 10-20% 的目标产物 **2**，其它的生成了副产物乙酰胺 **3**。而当增加 5 mol% $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{BF}_4)_2$ 时，在可见光照射下，反应能定量地生成 **2**，并且该反应能兼容羧酸基团。

研究者推测了一个氧化淬灭的反应机理，如 Figure 1-5 所示。该反应中二价钌可见光催化剂，在可见光照射下，达到其激发态 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ ，该激发态具有较强的还原性，它可以向重氮盐 **1** 提供一个电子，从而达到三价钌，而重氮盐获得一个电子之后，将得到中间体 **4**，该中间体 **4** 极不稳定，可以快速脱除一分子氮气，并得到芳基自由基 **5**。该芳基自由基可以快速发生分子内的自由基加成，从而生成一个新的 C-C 键和一个自由基 **6**。这个自由基中间体能够将一个电子提供给三价钌中间体，三价钌被还原成二价钌，从而完成了催化循环。而自由基中间体 **6** 在失去一个电子之后得到碳正离子 **7**，它极易发生一个 β -H 消除而生成最终的芳构化产物 **2**。

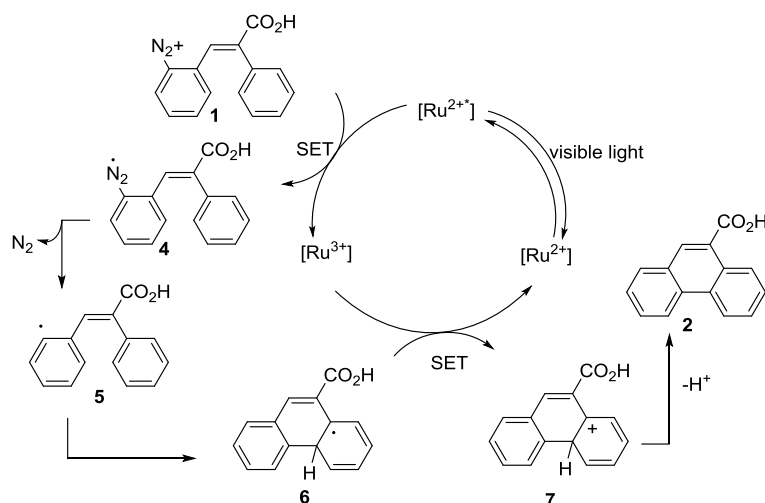
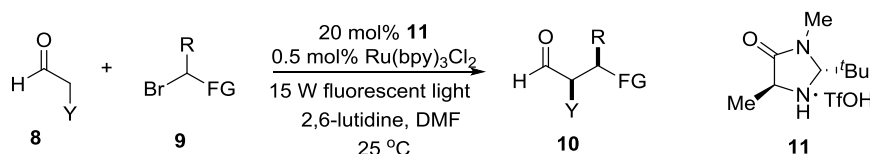


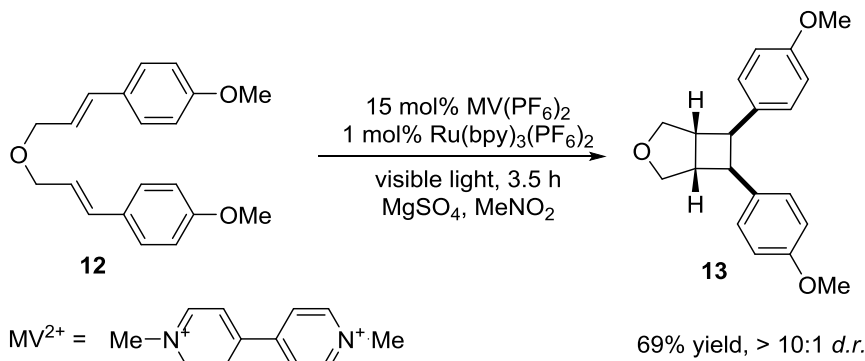
Figure 1-5 $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ 催化 Pschorr 反应的反应机理

2008 年 MacMillan^[39]用 $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ 作为可见光催化剂，手性咪唑酮类化合物 **11** 作供氢体，在家用荧光灯的照射下，发展了一种醛类化合物的 α -烷基化反应(Scheme 1-3)。该反应是一个氧化淬灭的反应机理。相比之前的烷基化反应，该反应具有操作简单，对应选择性高，应用性广泛的特点，对醛的不对称烷基化有着非常重要的意义。从这篇报道开始，可见光诱导的氧化还原成为了有机光化学的研究热点。



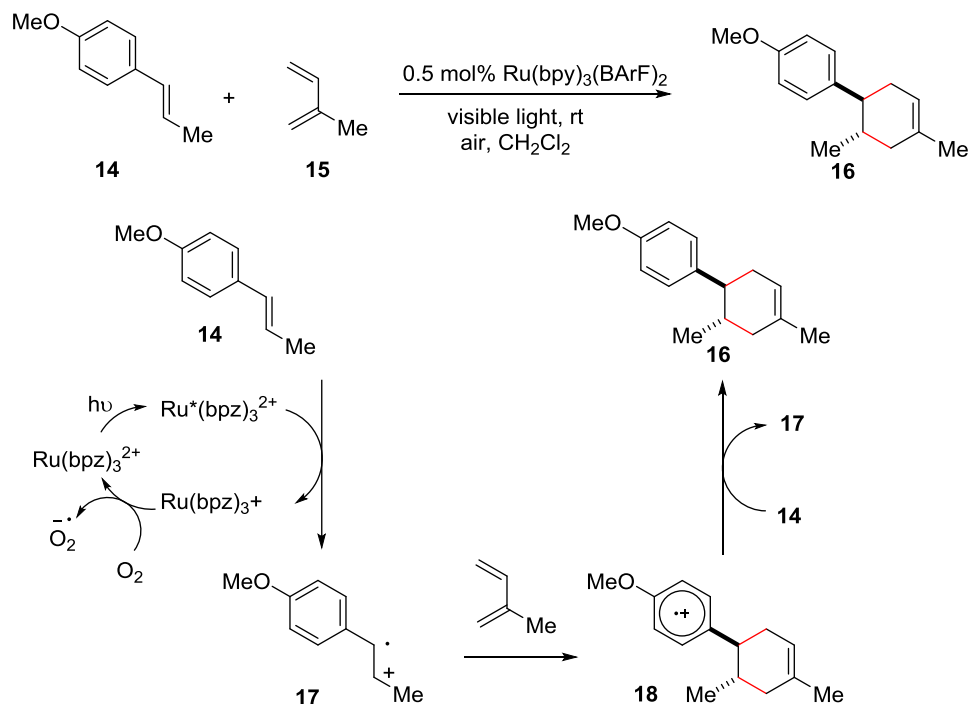
Scheme 1-3 $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ 催化的醛类化合物的不对称反应

2010 年, Yoon^[45]发展了一种可见光诱导的[2+2]-光环化反应(Scheme 1-4)。其中, 甲基紫罗碱做氧化剂, $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ 为光催化剂。 $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ 对富电子烯烃和缺电子烯烃的[2+2]-光环化反应都具有好的活性。这种催化剂的多功能性来源于通过选择合适的可见光催化剂分别获得光氧化或光还原反应活性的能力。在这两种情况下, $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ 的光物理性质使各种廉价的、容易获得的可见光源得到利用, 包括太阳光。



Scheme 1-4 $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ 催化的分子内[2+2]-光环化反应

2011 年, Yoon^[48]用光催化剂 $\text{Ru}(\text{bpz})_3(\text{BARf})_2$ 催化富电子烯烃的分子间的[4+2]-环化反应(Scheme 1-5)。相比之前的热反应条件, 经配体修饰的钌络合物使得电子不匹配的[4+2]-环化变得容易, 该反应催化剂用量低, 反应时间短, 不需要无水无氧操作, 可以使用各种方便的可见光源(如太阳光)等特点使得反应更符合绿色化学。



Scheme 1-5 $\text{Ru}(\text{bpz})_3(\text{BArf})_2$ 催化的分子间[4+2]-环化反应

当金属络合物的配体不同时，它的光化学物理性质也会随着变化。例如 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ($\lambda_{\text{max}} = 452 \text{ nm}$)、 $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$ ($\lambda_{\text{max}} = 422 \text{ nm}$) 和 $\text{Ru}(\text{bpz})_3^{2+}$ ($\lambda_{\text{max}} = 443 \text{ nm}$) 三者最大的吸收波长各不相同； $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 和 $\text{Ir}(\text{bpy})_3^{3+}$ 参与反应的激发态的还原电势也不一样 (Figure 1-6)^[49]。

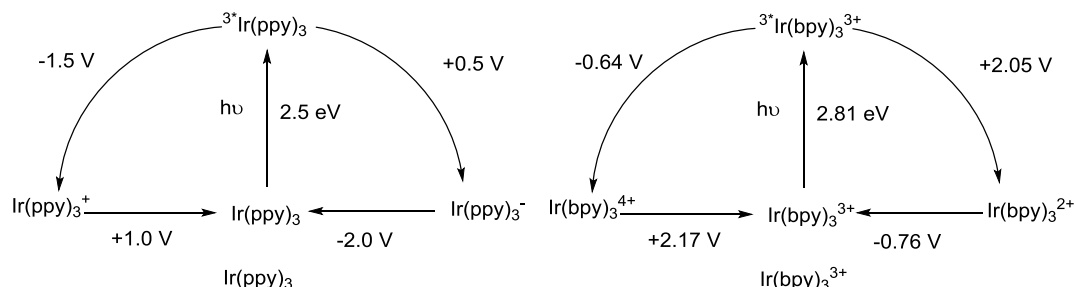
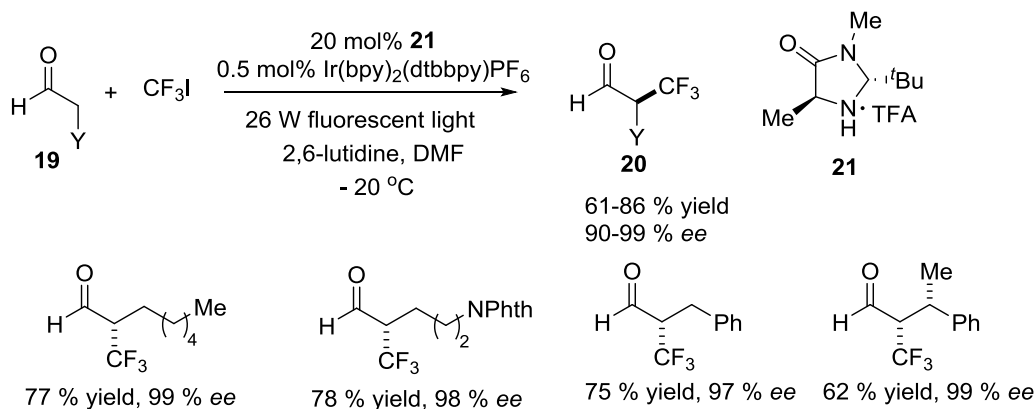


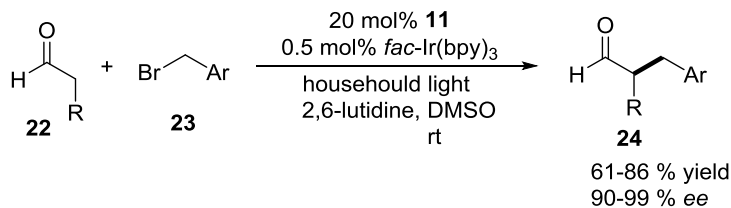
Figure 1-6 不同配体的铱络合物的基态和激发态的氧化还原电势

Ir 类金属络合物也是一种研究很广泛的可见光催化剂^[50-57]。2009 年，MacMillan^[50]利用 $\text{Ir}(\text{bpy})_2(\text{dtbbpy})\text{PF}_6$ 催化醛的 α -三氟甲基化和全氟烷基化 (Scheme 1-6)，其催化性能比 $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ ^[29] 光催化剂好，能够获得更高的产率和 ee 值。



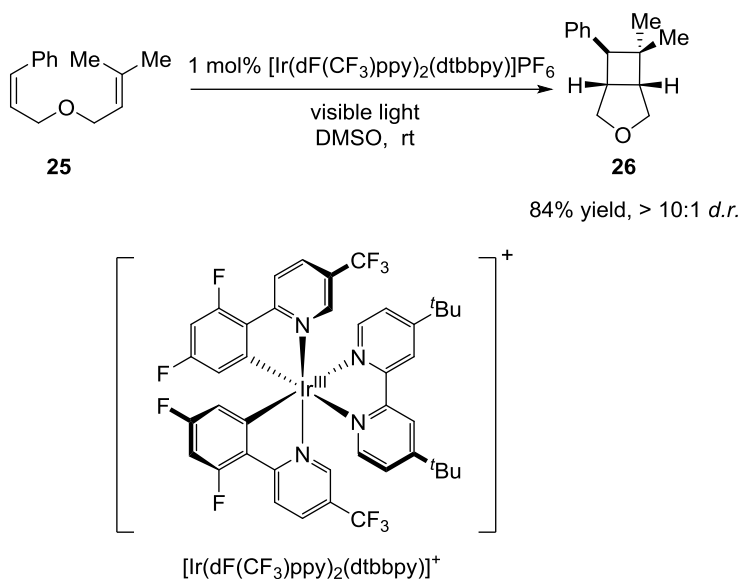
Scheme 1-6 $\text{Ir}(\text{bpy})_2(\text{dtbbpy})\text{PF}_6$ 催化的 α -三氟甲基化

2010 年，MacMillan^[53]又利用 $fac\text{-Ir}(\text{bpy})_3$ 催化缺电子的芳烃或杂环芳烃底物的对映选择性醛的 α -苄基化 (Scheme 1-7)。该反应具有良好的产率和对映选择性。这一苄基化反应具有广泛官能团兼容性，该方法合成出来的化合物对视网膜病、肿瘤增生和糖尿病等有一定的治疗作用。



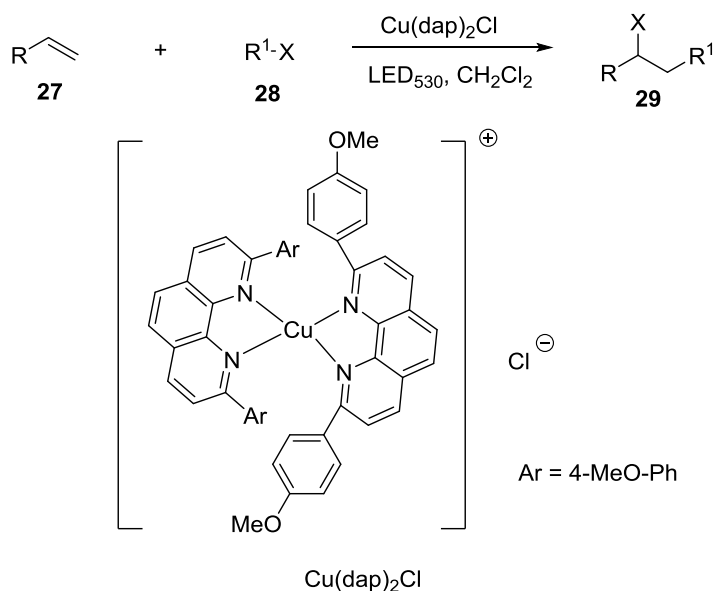
Scheme 1-7 $fac\text{-Ir}(\text{bpy})_3$ 催化醛的 α -苄基化反应

2012 年, Yoon^[56] 用 $[\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$ 作为催化剂催化分子内苯乙烯的[2+2]-光环化(Scheme 1-8)。研究比较了铱催化剂和钌催化剂对苯乙烯的分子内[2+2]-光环化反应的催化活性。发现铱更有利于该反应。



Scheme 1-8 $[\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$ 催化的分子内[2+2]-光环化反应

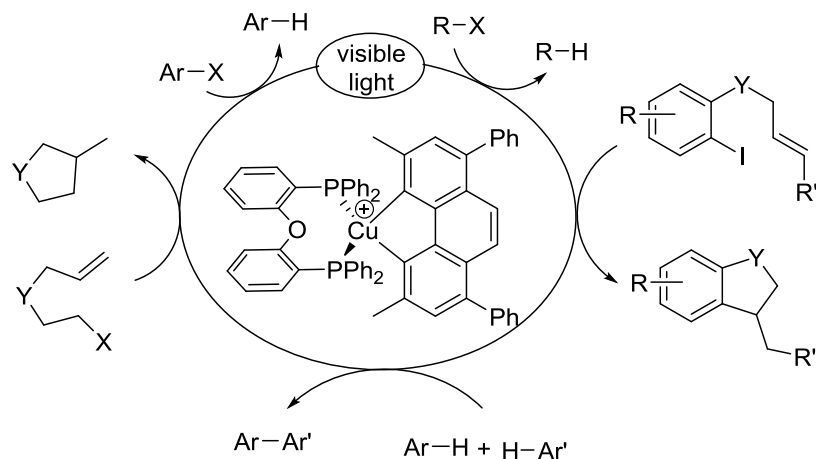
2012 年, Reiser^[58]报道了用 $\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}$ 作为一种有效的可见光催化剂, 用于 ATRA 和烯丙基化反应(Scheme 1-9)。研究表明, 当只有 CuCl 或者只有 dap 时, 用可见光照射, 尽管反应也能发生, 但是效率远不如 $\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}$ 。同时, 金属铜的使用, 为钌和铱催化剂提供了一种更经济可行的替代物。



Scheme 1-9 $\text{Cu}(\text{dap})_2\text{Cl}$ 催化的 ATRA 和烯丙基化反应

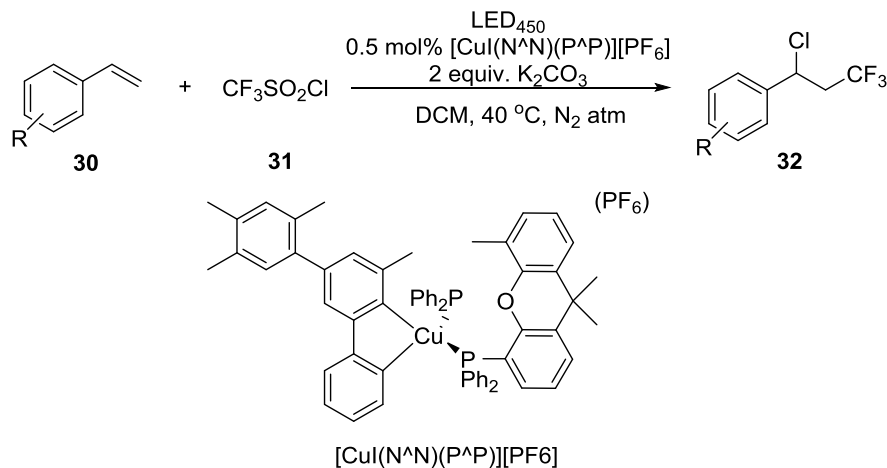
2017 年, Evano^[59]报道了一种广泛应用于有机卤化物光氧化还原转化的铜催化剂(Scheme 1-10)。可见光诱导下, $[(\text{DPEphos})(\text{bcp})\text{Cu}]\text{PF}_6$ 和胺的存在下, 一系

列未活化的芳基和烷基卤化物通过 $\text{Cu(I)}/\text{Cu(I)}^*/\text{Cu(0)}$ 催化循环被活化, 其激发态也是长寿命的。该配合物能有效地催化一系列自由基过程, 包括还原、环化和芳烃的直接芳基化。除了为铈和钕配合物提供极好的替代物外, 这也为铜配合物用于光氧化还原转换开辟了新的前景。



Scheme 1-10 $[(\text{DPEphos})(\text{bcp})\text{Cu}]\text{PF}_6$ 催化的有机卤化物光氧化还原转化

2018 年, Hu^[60] 合成并表征了 4, 6-二取代 2, 2'-联吡啶配位的 $[\text{CuI}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})][\text{PF}_6]$ 配合物(Scheme 1-11)。与经典的铜基光氧化还原催化剂 $[\text{Cu}(\text{dap})_2]\text{Cl}$ 相比, 其激发态具有更长的寿命和更多的正态 $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$ 氧化还原偶。利用配合物 $[\text{CuI}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})][\text{PF}_6]$, 实现了第一例利用光氧化还原催化苯乙烯的氯三氟甲基化反应, 该反应具有较高的官能团兼容性。

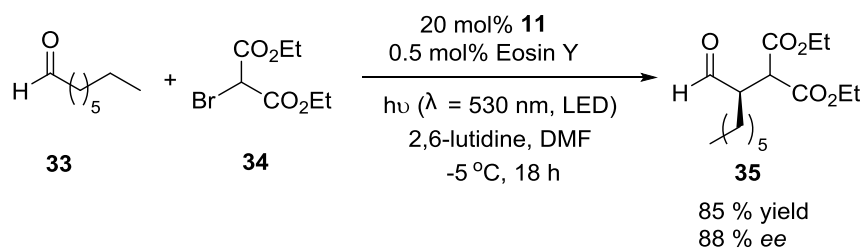


Scheme 1-11 $[\text{CuI}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})][\text{PF}_6]$ 催化的苯乙烯的氯三氟甲基化反应

1.1.3 常见非金属可见光催化剂

有机染料类可见光催化剂研究最为广泛的是曙红(EosinY)^[60-63]。它的紫外可见最大吸收在 532 nm 处, 相比之前的金属催化剂, 曙红达到激发态所需要的能

量较低,通常用绿光就可以将它激发。2011年 Zeitler^[61]用有机染料 Eosin Y 代替金属光催化剂,在光照条件下实现了醛的不对称 α -烷基化(Scheme 1-12)。这种纯有机的不对称光氧化还原有机催化作用将大大促进在有机合成中的应用,因为曙红比过渡金属配合物更容易获得、更便宜、毒性更小。这种高用途的光氧化还原催化技术将扩展到传统的有机染料,有望在许多领域中得到广泛的应用。



Scheme 1-12 有机染料 Eosin Y 催化的醛的不对称 α -烷基化

有机染料曙红在可见光的照射下被激发,激发态曙红作为光氧化还原催化剂催化反应。由于重原子效应(增加自旋轨道混合; Br 取代基)促进了 ISC 光激发后长寿命三重态的有效形成,最终实现了单电子转移(Figure 1-7)^[62]。在该反应过程中这种有机染料是一种还原剂,通过催化氧化一次烯胺作为初始的电子来源,然后通过单电子转移过程与烷基自由基反应。在有机催化循环中同时产生的烯胺的富电子烯烃中加入了这种自由基,这两种激活途径都融合在一起。在催化循环中,氨基自由基随后氧化成亚胺物种,为染料激发态 $^3\text{Eosin Y}^*$ 的还原猝灭提供了电子。

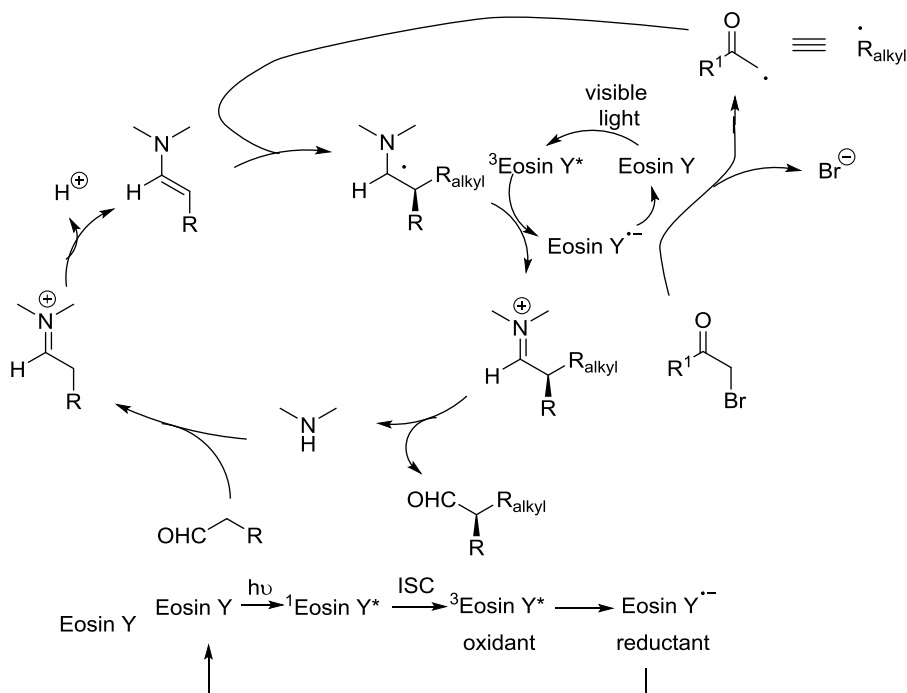
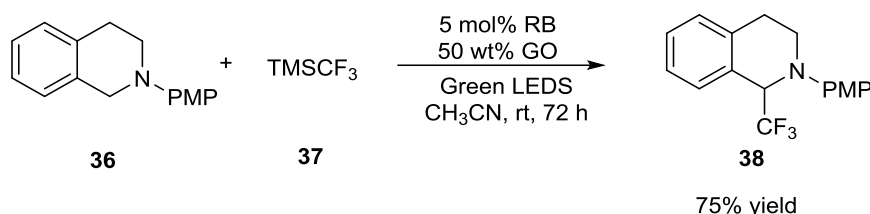


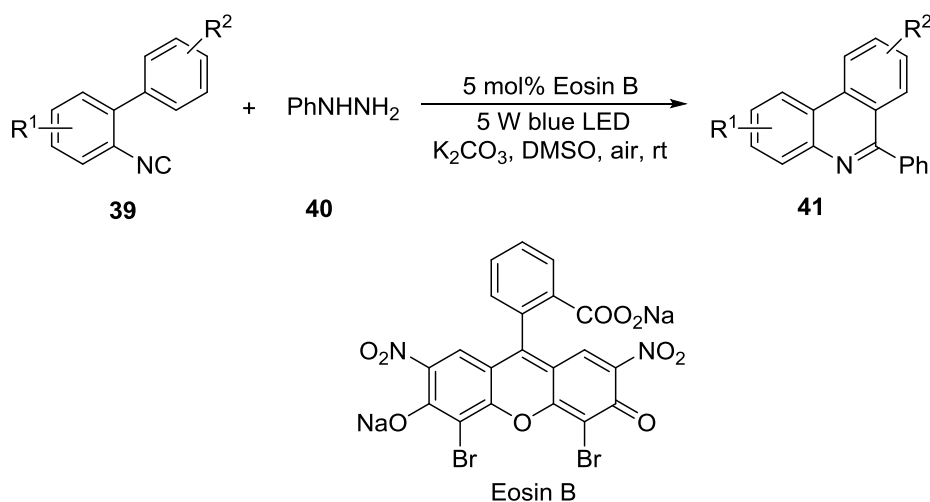
Figure 1-7 曙红催化醛不对称 α -烷基化的可能反应机理

2011 年, Tan^[64]报道了用氧化石墨烯(graphene oxide, GO)为氧化剂, 玫瑰红(Rose Bengal, RB)为光催化剂, 在绿光的诱导下完成了叔胺的三氟甲基化(Scheme 1-13)。玫瑰红作为光催化剂使得反应的产率和速率得到了很大的提升。氧化石墨烯作为辅助催化剂的加入通常会提高反应速率, 提高产物的收率。这种方法避免使用金属催化剂和化学计量的过氧化合物作为末端氧化剂。使用廉价易得的有机染料作为光催化剂, 空气作为氧化剂。



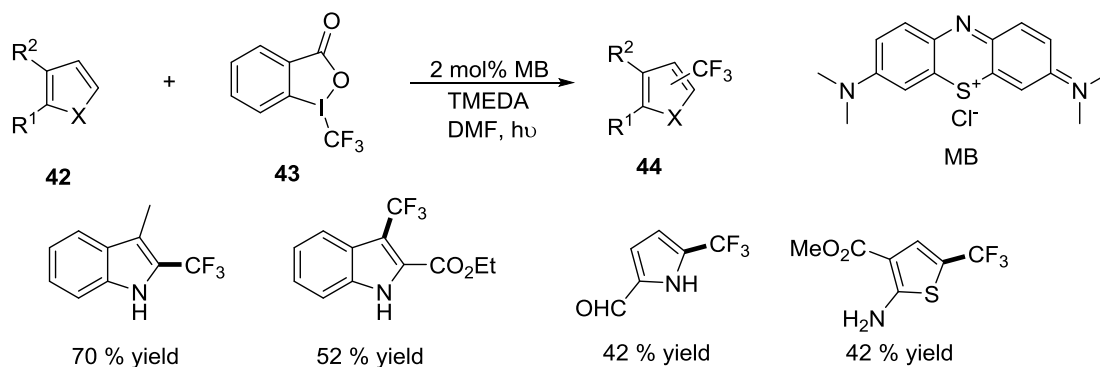
Scheme 1-13 玫瑰红催化叔胺的三氟甲基化

2014 年, Zhou^[65]利用有机染料曙红 B (Eosin B)作为一种有效的光催化剂, 空气中的氧为氧化剂, 在可见光的诱导下, 2-异氰酸联苯与肼在温和条件下发生自由基环化反应, 高产率地合成了一系列的 6-取代菲(Scheme 1-14), 这是广泛存在于各种天然生物碱中的一种常见结构单元。将芳基、烷基、酰基和酯等各种官能团引入到菲的 6 位上, 产率较好。



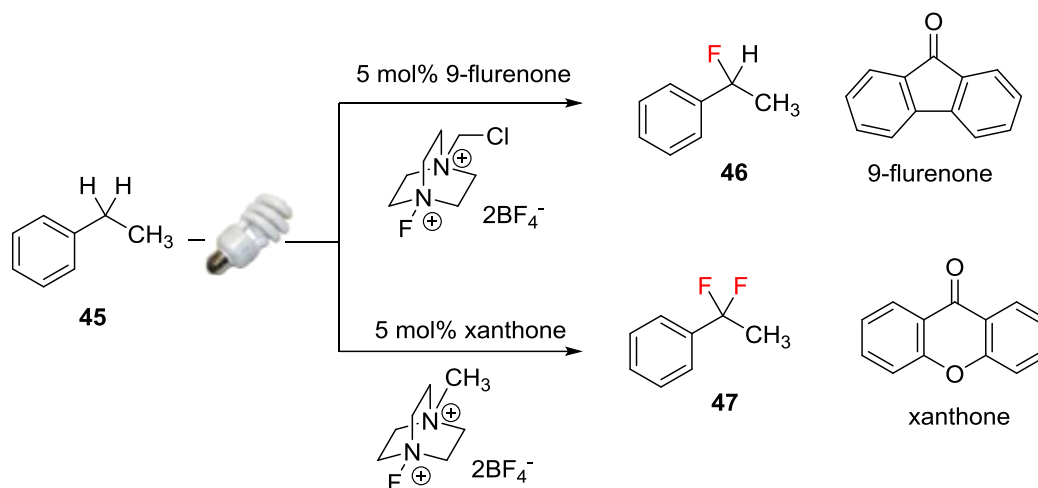
Scheme 1-14 曙红 B 催化合成 6-取代菲

2014 年, Scaiano^[66]第一次用亚甲基蓝(Methylene Blue, MB)作为光催化剂, 催化烷烃的三氟甲基化反应(Scheme 1-15)。该反应能以良好的产率进行。利用该体系高效率实现了富电子杂环的三氟甲基化反应, 以及端烯烃和炔烃的三氟甲基化反应。这种方法避免了潜在的有毒和昂贵的过渡金属催化剂的使用, 同时也提高了反应效率, 降低了催化剂的使用量。



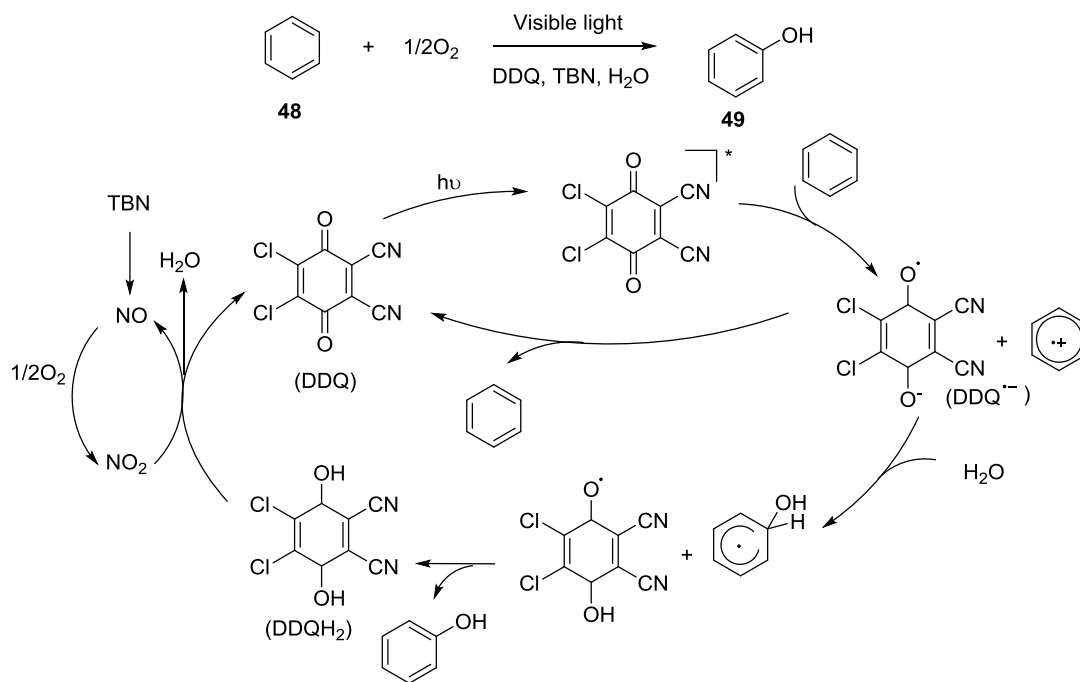
Scheme 1-15 甲基蓝催化烷烃的三氟甲基化

2013 年, Chen^[67]发展了一种在可见光照射下将苄基上的 C-H 键直接转化为 C-F 键的简便方法(Scheme 1-16)。采用廉价、易得的二芳基酮作为催化剂。9-芴酮选择性催化苄基上的 C-H 单氟化, 氧杂蒽酮催化苄基上的 C-H 二氟化。传统的氟化方法依赖金属催化的 C-H 插入方式, 或者在紫外光照射下 C-H 活化。而该反应中, 只需要催化量的非金属的二芳基酮作为催化剂, 不需要特殊的光化学设备, 反应条件非常温和, 底物普适性也很好。



Scheme 1-16 二芳基酮催化氟化反应

2, 3-二氯-5, 6-二亚诺-对苯醌(DDQ)是众所周知的有机氧化剂^[68-70], 在热化学反应中都是在高温下进行的。它作为基态还原电位异常高, 但还是不足以氧化没有被活化的底物分子, 如苯。然而, 2013 年, Fukuzumi^[71]在可见光的诱导下, 将 DDQ 激发到激发态, 激发态能够以高的产率完成苯和 H₂O 的催化偶联(Scheme 1-17)。该体系依赖于单电子从苯转移到 DDQ 的激发态三重态, 形成一个苯自由基阳离子, 能与水反应生成自由基。该自由基与质子化光催化剂的进一步反应提供了 DDQH₂, 并以 93% 的收率生产了苯酚。



Scheme 1-17 DDQ 催化氧化苯制苯酚的方法

1.2 硫杂蒽酮类可见光催化剂的研究进展

在硫杂蒽酮(Thioxanthone, TX)化合物的分子结构中(Figure 1-8), 因为硫原子上有一对孤对电子, 所以可以被看作电子的给予体, 而羰基可以视为电子的接受体。电子从硫原子出发, 经苯环上的双键进行传递, 从而形成一个共轭体系^[72, 73]。由于硫杂蒽酮结构具有较大的共轭体系和刚性的平面, 所以硫杂蒽酮类化合物具有优良的光学性质, 可以作为光催化剂催化反应。

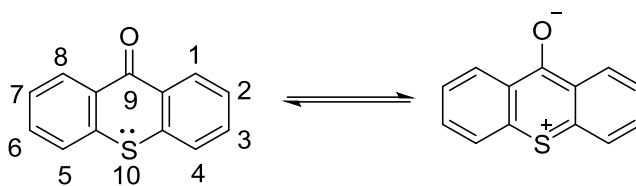
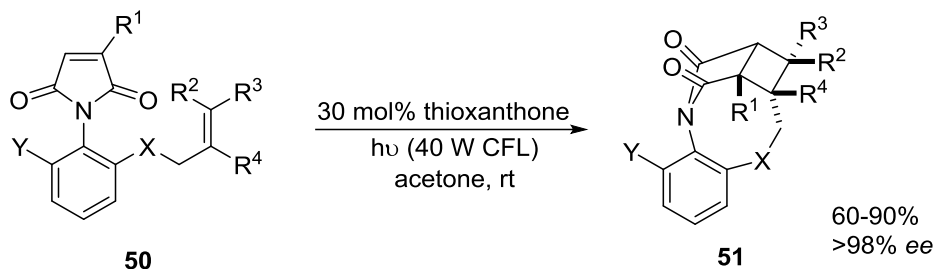


Figure 1-8 硫杂蒽酮的共轭体系

1.2.1 硫杂蒽酮小分子光催化剂

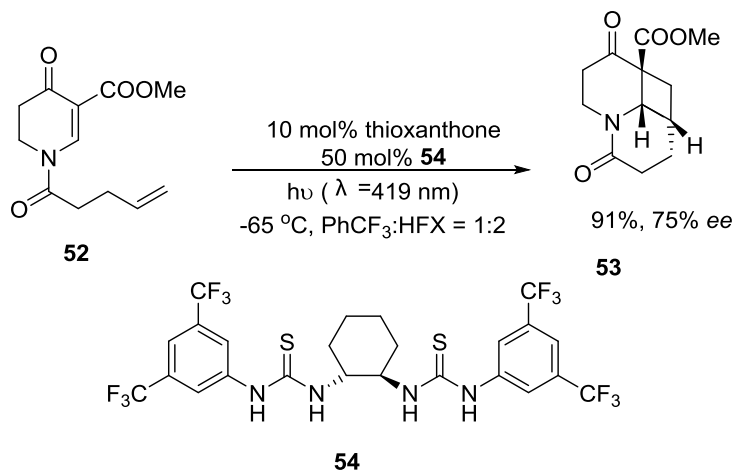
2014 年, Sivaguru^[74]合成了一系列马来酰亚胺, 并将其用于立体定向[2+2]-光环化反应, 用硫杂蒽酮做可见光催化剂, 观察到了高对映选择性(>98%)和非对映选择性(>99:1)(Scheme 1-18)。在[2+2]-光环化过程中, 轴向手性被有效地转移, 导致产物中的对映选择性很高。另一方面, 产物的非对映选择性是由双键上的取代基决定的。马来酰亚胺双键的取代基对非对映选择性(exo/endo)的影响大于对

烯基系的取代。在温和条件下,利用可见光诱导,在硫杂蒽酮光催化条件下可以有效地提高光反应活性。间歇光照射条件下,产品的选择性也不受任何影响。



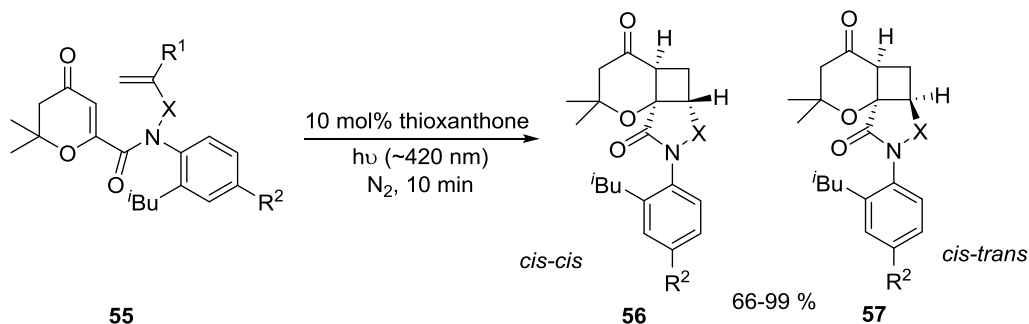
Scheme 1-18 硫杂蒽酮催化的马来酰胺的[2+2]-光环化反应

2016年, Bach^[75]发现 2, 3-二氢吡啶-5-羧酸酯的分子内[2+2]-光环化反应(Scheme 1-19)中,一种手性(1R, 2R)-二氨基环己烷衍生的双硫脲具有明显的不对称诱导作用。而在优化的反应条件下,加入 10 mol%硫杂蒽酮为催化剂,在可见光下进行反应,由于羰基氧原子的电子性质不同,使底物与模板的定向结合成为可能,这反过来又使对映面有了有效的分化。



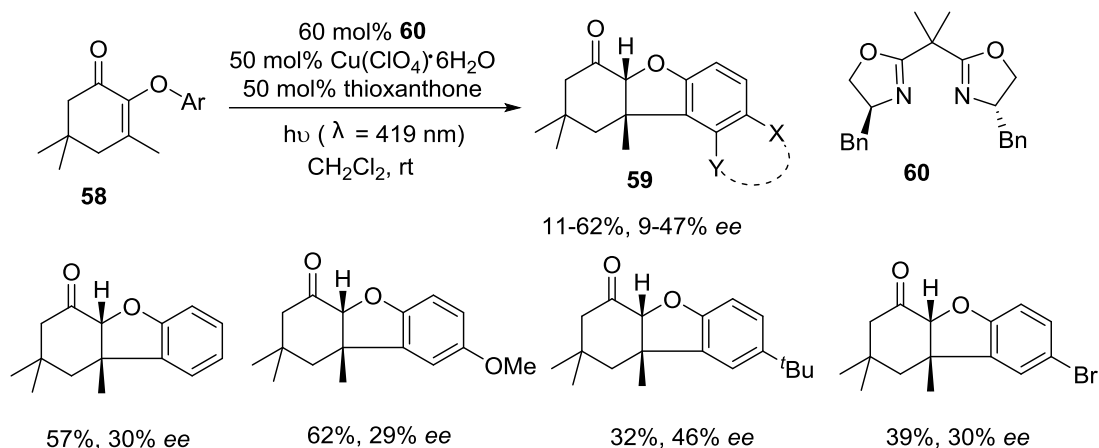
Scheme 1-19 硫杂蒽酮催化的分子内[2+2]-光环化反应

2016年, Sivaguru^[76]合成了烯酮酰胺,在可见光诱导硫杂蒽酮为光催化剂条件下,可以通过限制键的旋转实现了对激发态反应的良好控制,从而控制[2+2]-光环化反应(Scheme 1-20)进行的方向得到目标产物。



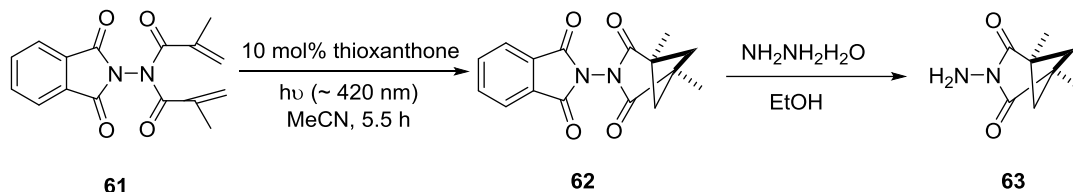
Scheme 1-20 硫杂蒽酮催化的非选择性[2+2]-光环化反应

2017 年, Bach^[77]用 $\text{Cu}(\text{ClO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与双恶唑啉的配合物催化富电子的 2-芳氧环合-2-烯酮进行光环化反应时发现, 仅用以上两种催化剂催化性能并不理想, 需要添加 50 mol% 硫杂蒽酮作为共催化剂来催化这个反应(Scheme 1-21)。

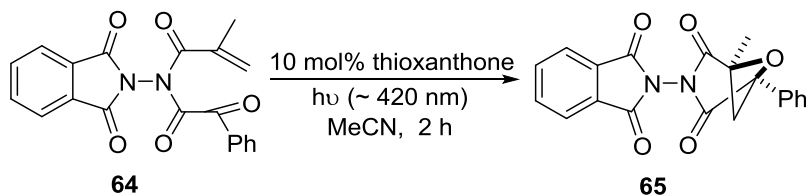


Scheme 1-21 硫杂蒽酮催化的富电子的 2-芳氧环合-2-烯酮进行光环化反应

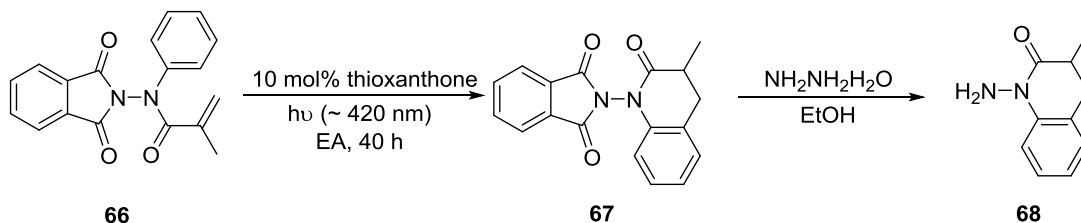
Sivaguru^[78]发现小分子硫杂蒽酮不仅可以催化[2+2]-光环化反应, 也可以用于催化其它环化反应, 如 Paternò-Büchi 反应(Scheme 1-22)、Norrish-Yang 环化反应(Scheme 1-23)和 6 π -光环化反应(Scheme 1-24)。



Scheme 1-22 硫杂蒽酮催化的 Paternò-Büchi 反应



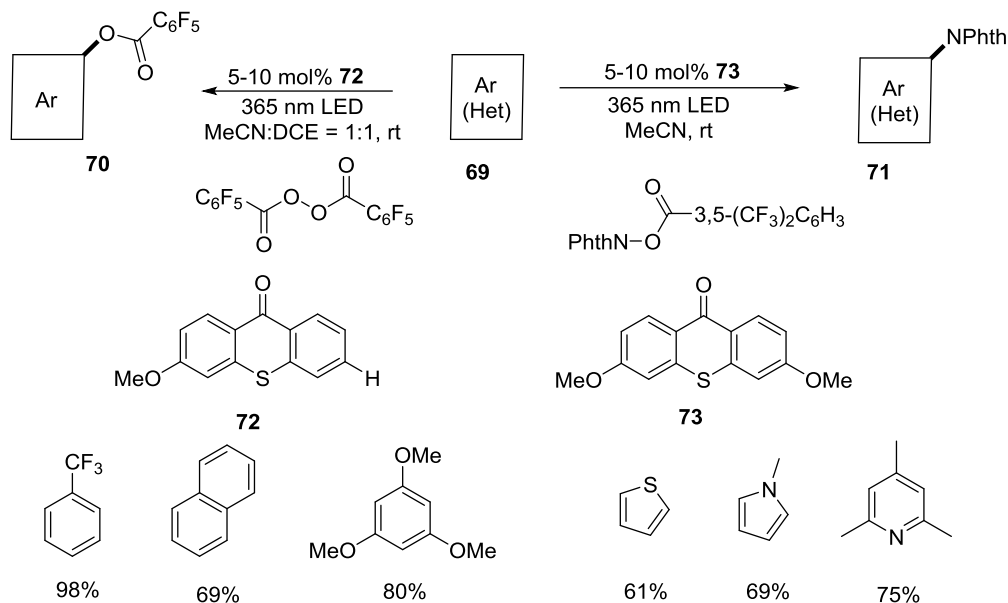
Scheme 1-23 硫杂蒽酮催化的 Norrish-Yang 环化反应



Scheme 1-24 硫杂蒽酮催化的 6 π -光环化反应

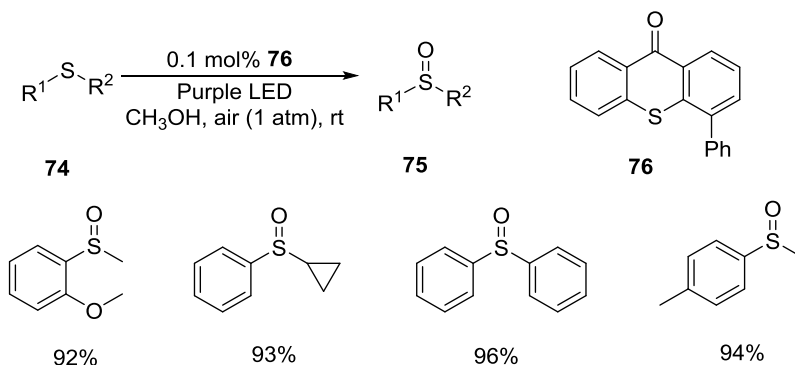
2017 年, Ooi^[79]报道了用简单的硫杂蒽酮类化合物作为光催化剂, 在简单温

和的条件下, 反应直接催化芳烃 C-H 键的亚胺化和酰基化(Scheme 1-25)。这种新型光催化体系的一个显著特点是, 硫杂蒽酮衍生的催化剂表现为激发态单电子还原剂, 从而建立了一个氧化猝灭循环, 通过实验和理论方法的研究清楚地证明了这一点。



Scheme 1-25 硫杂蒽酮催化芳烃 C-H 键的亚胺化和酰基化

2018 年, Guo^[80]选用 4-苯基硫杂蒽酮作为光催化剂, 利用空气中的氧气作为氧化剂, 可以高选择性地硫醚氧化成亚砜(Scheme 1-26), 该反应可以高效地停留在亚砜阶段而不会产生任何砷类产品。

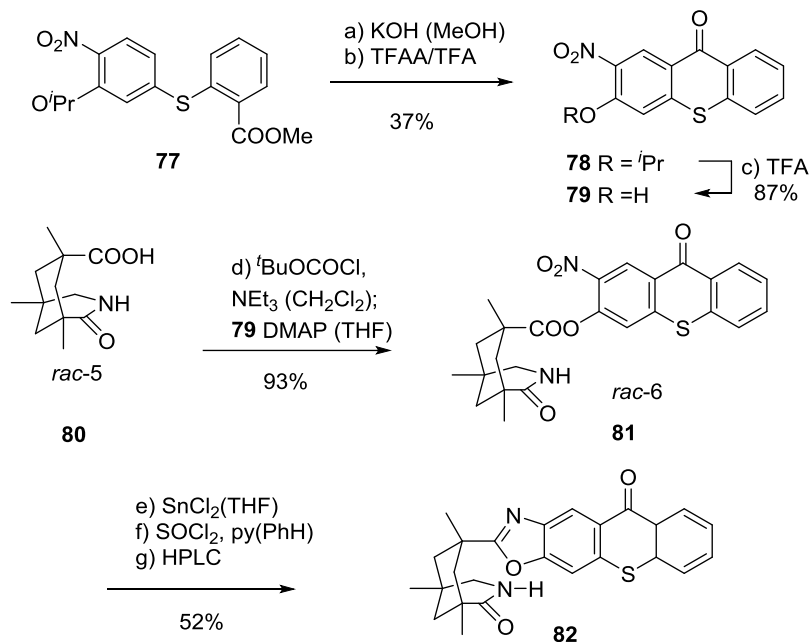


Scheme 1-26 4-苯基硫杂蒽酮催化硫醚的有氧光氧化反应

1.2.2 功能化的硫杂蒽酮小分子光催化剂

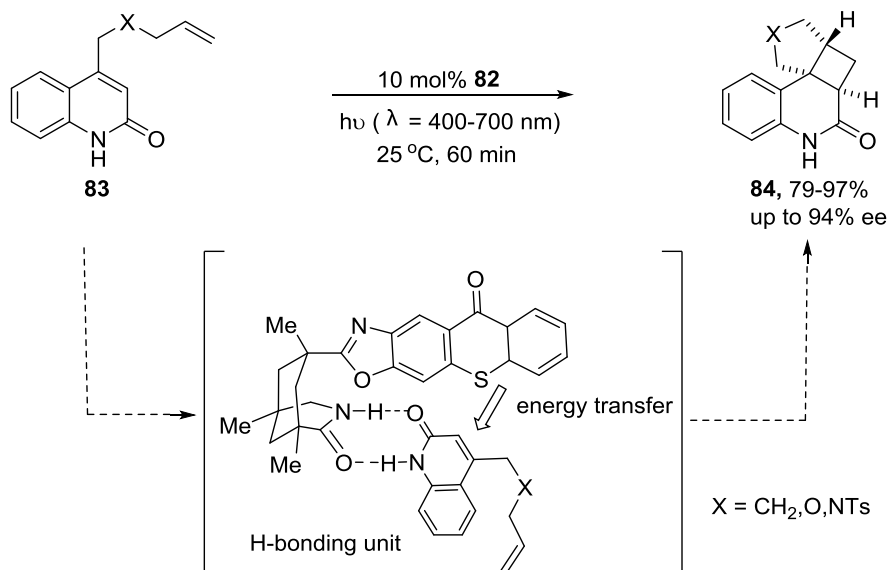
2014 年, Bach 根据文献方法合成了一种手性硫杂蒽酮类衍生物(Scheme 1-27)^[81], 并报道了其催化的高对映选择性分子内[2+2]-光环化反应。用硫醚 **77** 先后经过亲核取代, 分子内 Friedel-Crafts 关环从而得到硫杂蒽酮环 **78**。水解后得到 **79**, **79** 与 *rac*-5 反应, 得到 **81**。接着用氯化锡还原成相应的苯胺, 以硫醚

氯为原料, 对 **81** 进行环合反应。最后, 用手性固定相半制备高效液相色谱法分离出手性硫杂蒽酮化合物 **82**。



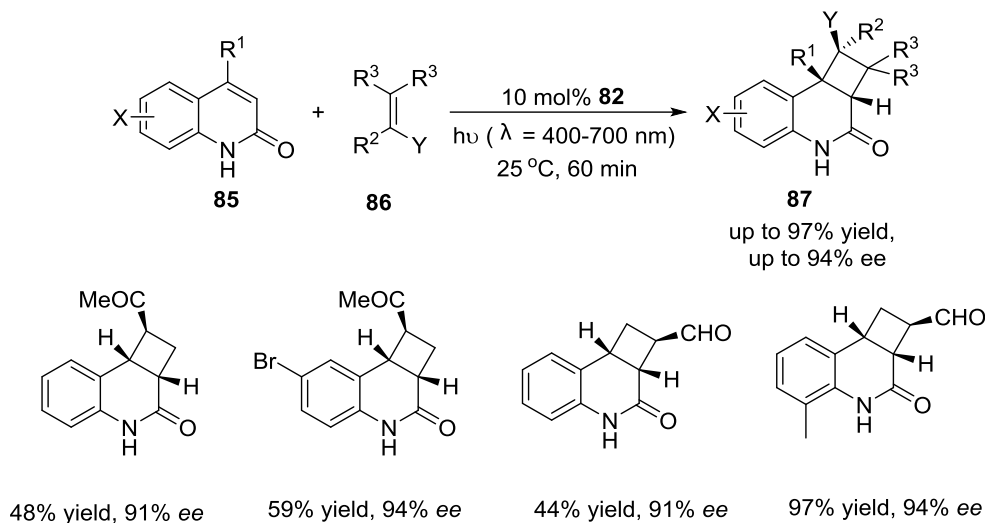
Scheme 1-27 手性硫杂蒽酮催化剂的合成

这种手性硫杂蒽酮能够与喹诺酮类化合物形成氢键配位络合物, 得到的手性配合物在可见光的诱导下, 其硫杂蒽酮部分可以吸收光能达到激发态。随后, 快速将能量转移到底物分子喹诺酮, 然后从小位阻一侧进行[2+2]-光环化反应 (Scheme 1-28)^[82], 生成手性环丁烷产物。该反应的产率高, 对映选择性好。这种手性硫杂蒽酮是第一个在可见光条件下进行的高对映选择性光化学反应的手性光有机催化剂。



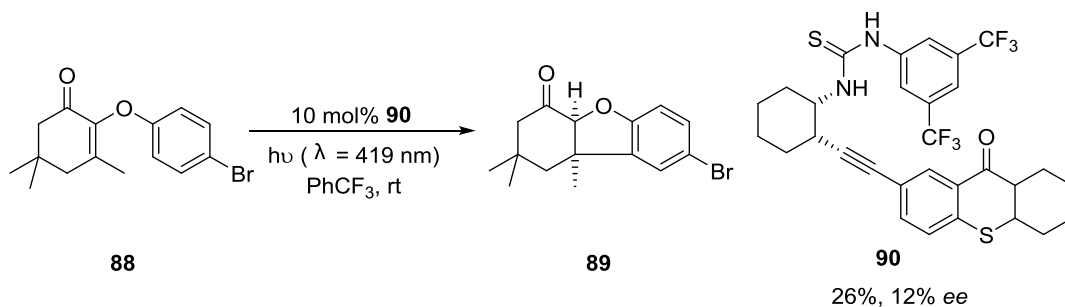
Scheme 1-28 手性硫杂蒽酮催化分子内[2+2]-光环化反应

2016 年, Bach^[83]将这种手性硫杂蒽酮催化剂的应用扩展到了分子间的[2+2]-光环化反应(Scheme 1-29)。



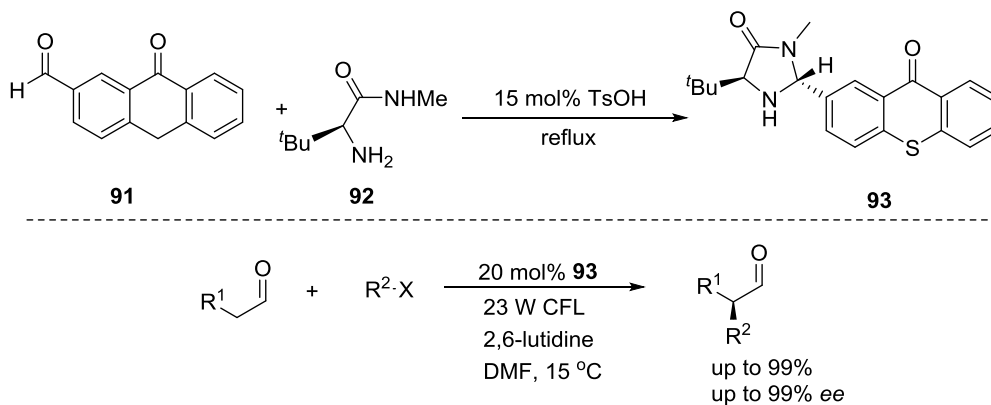
Scheme 1-29 手性硫杂蒽酮催化分子间的[2+2]-光环化反应

接下来, Bach^[84]又合成了一系列的硫脲-硫杂蒽酮杂化的化合物(Scheme 1-30), 发现用此类化合物可以高效催化 2-芳氧环己-2-烯酮进行光环化反应。



Scheme 1-30 硫脲-硫杂蒽酮催化的光环化反应

2018 年, Alemán^[85]合成了一种以咪唑啉酮和硫杂蒽酮为双官能团的硫杂蒽酮光催化剂(Scheme 1-31)。该催化剂对醛的 α -烷基化反应具有较高的对映选择性和产率。

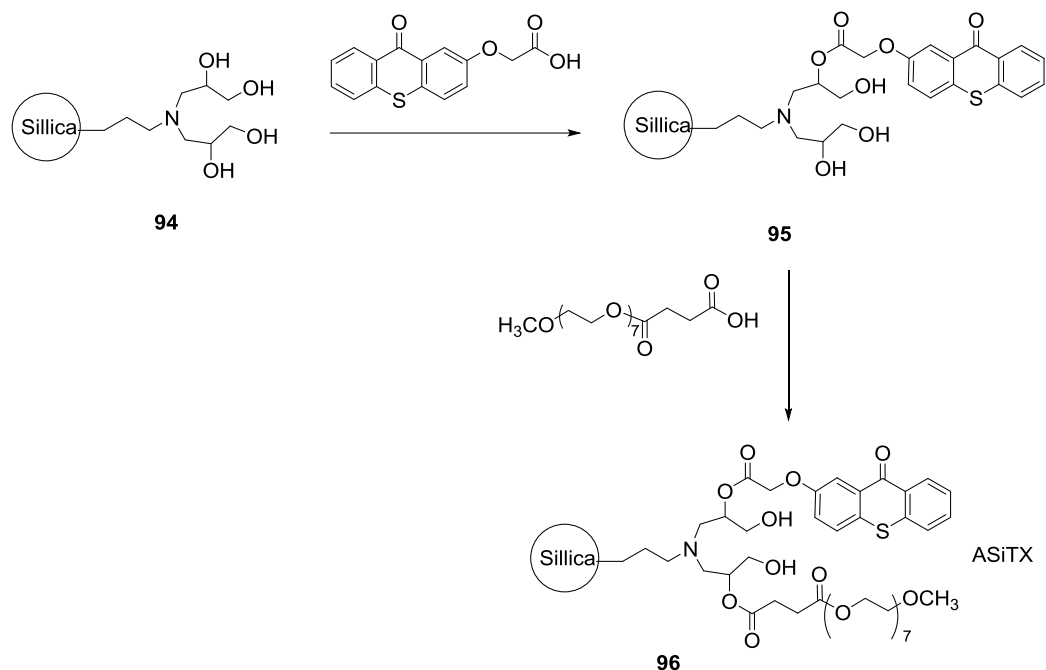


Scheme 1-31 功能化的硫杂蒽酮催化的醛的 α -烷基化反应

1.2.3 负载的硫杂蒽酮

金属催化剂由于金属的高成本与高毒性,以及后处理困难等都会影响金属有机光催化剂的应用。而有机类的可见光催化剂具有稳定的结构,但是尺寸很小难以回收,在后处理时,也会因为结构稳定很难被处理。通过物理或者化学的方法将光催化剂负载到载体材料上,负载后的催化剂易于分离和循环利用。大多数载体一般不具有催化性质,只是将催化剂固定,从而具有一定的物理性状,可以防止催化剂流失从而能够实现催化剂的循环利用。常用的载体材料包括:硅材料、碳材料、高分子材料等。

2010 年,温^[86]将硅纳米粒子 **94** 与 2-氧乙酰基硫杂蒽酮通过酯化反应负载到硅纳米粒子上生成 **95**, **95** 与聚乙二醇单甲醚丁二酸酯反应得到含硫杂蒽酮的纳米光催化剂 **96** (ASiTX) (Scheme 1-32)。



Scheme 1-32 ASiTX 合成

ASiTX 与小分子模型的光催化剂 MGA-TX 引发 PEGDA 聚合反应相比,纳米硫杂蒽酮光催化剂和小分子模型的光催化剂均能有效地引发聚合反应。但是,ASiTX 在引发聚合到达最大放热速度的时间相对较短,最大放热速度比小分子模型的要大,最终的转化率上也比小分子模型更为优秀。说明负载后的复合材料性能在引发 PEGDA 聚合上更为有效。

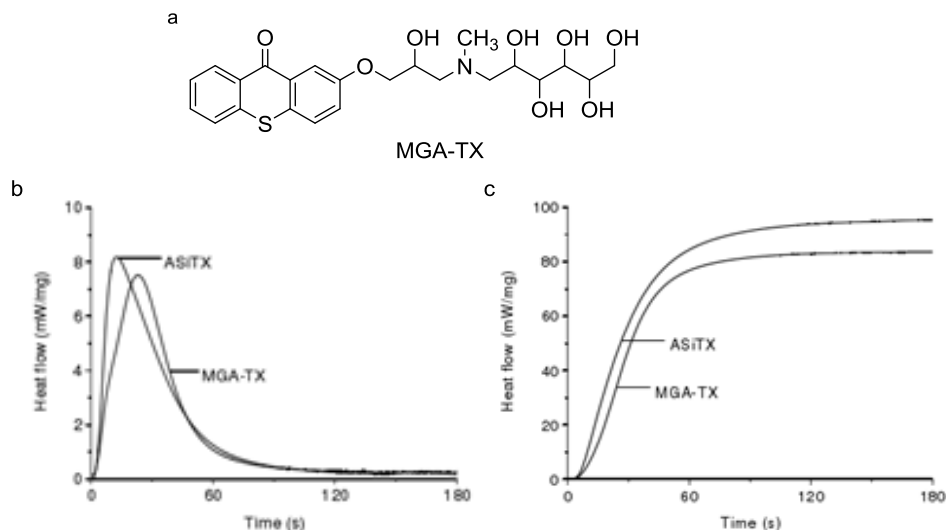


Figure 1-9 a: MGA-TX 分子结构式; b: ASiTX、MGA-TX 引发 PEGDA 光聚合的 Photo-DSC 曲线^[86]; c: ASiTX、MGA-TX 引发 PEGDA 光聚合的转化率与时间关系曲线^[86]

ASiTX 与小分子模型的光催化剂 TXE/TEA-OH 在引发聚合反应上相比, ASiTX 和小分子模型的光催化剂均能有效地引发聚合反应。但是 ASiTX 在最终的转化率上比小分子的模型更为优秀。

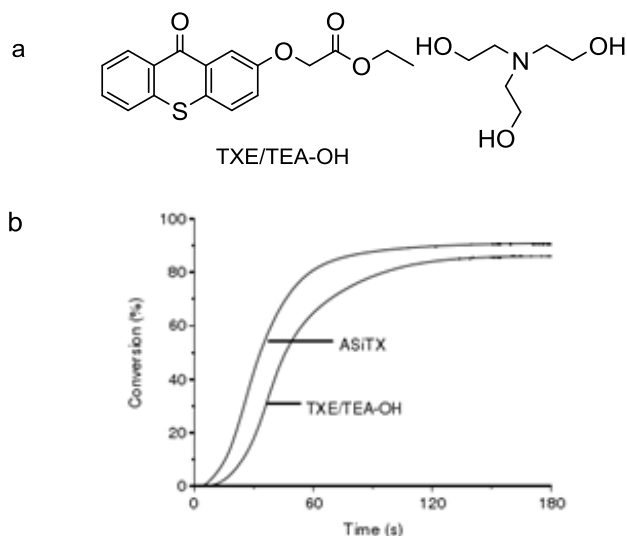
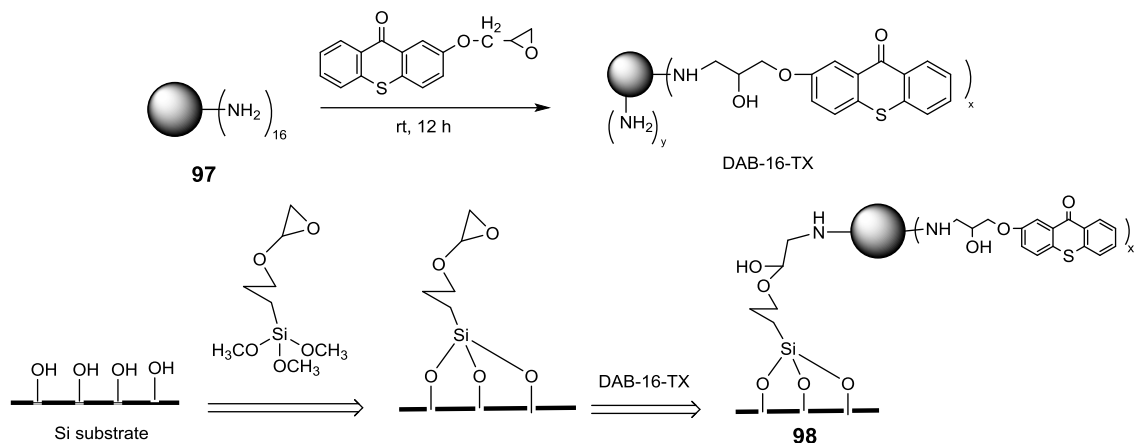


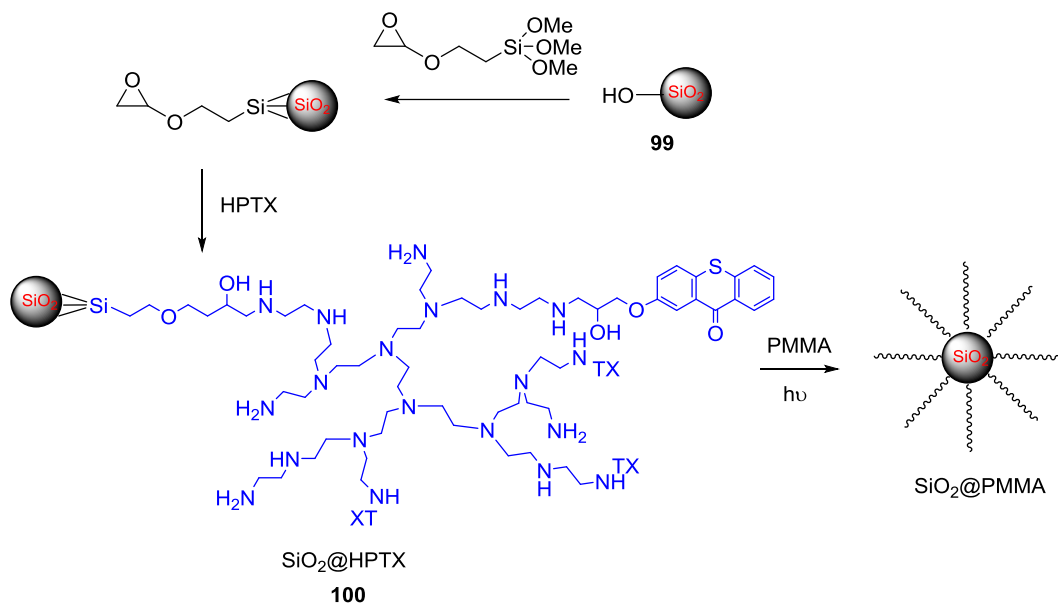
Figure 1-10 a:小分子 TXE/TEA-OH 分子结构式; b: ASiTX 和 TXE/TEA-OH 引发 A-BPE-10 光聚合的转化率与时间关系曲线^[86]

2010 年, Yin^[87]通过自组装技术将含有共引发剂的硫杂蒽酮固定在硅片表面, 获得表面引发剂接枝的硅片 **98** (Scheme 1-31)。所得到的硅片可引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)的光聚合, 生成图案化的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)刷, 然后在硫杂蒽酮存在下引发苯乙烯聚合, 得到图案化的聚甲基丙烯酸甲酯-聚苯乙烯 (PMMA-PS)刷。这种通用、简便的方法可用于大规模图形化二元聚合物刷的制备。



Scheme 1-33 硫杂蒽酮负载到硅片上的制备

同年, Yin^[88]又发展了一种将超支化聚合物硫杂蒽酮(HPTX)负载在二氧化硅颗粒表面 **100** (Scheme 1-34), 通过胺与环氧基团的亲核加成反应, 在室温下引发 MMA 光聚合, 在二氧化硅上生成 PMMA 电刷。PMMA 刷层厚度随紫外光照射时间的增加而增大, 5 h 后达到 25 nm 左右。



Scheme 1-34 硫杂蒽酮负载到二氧化硅上

纯 PMMA 薄膜在大部分紫外可见光波段(700-300 nm)内的光透过率均在 90% 以上。通过引入 SiO₂@PMMA 杂化粒子, PMMA-SiO₂@PMMA 薄膜的光学清晰度略有下降, 但仍优于 PMMA-raw SiO₂。从 SEM 图中可以看出, 含有 raw SiO₂ 和 SiO₂@PMMA 杂化颗粒的 PMMA 复合材料的断裂表面, 虽然具有 raw SiO₂ 的 PMMA 杂化膜的力学性能和热性能都有一定的改善, 但仍然可以观察到 raw SiO₂ 与 PMMA 基体之间的不同界面(Figure 1-11a)。相反, SiO₂@PMMA 杂化粒子完全混合在周围的 PMMA 基体中, 从而大大改善了各种性能(Figure 1-11b)。

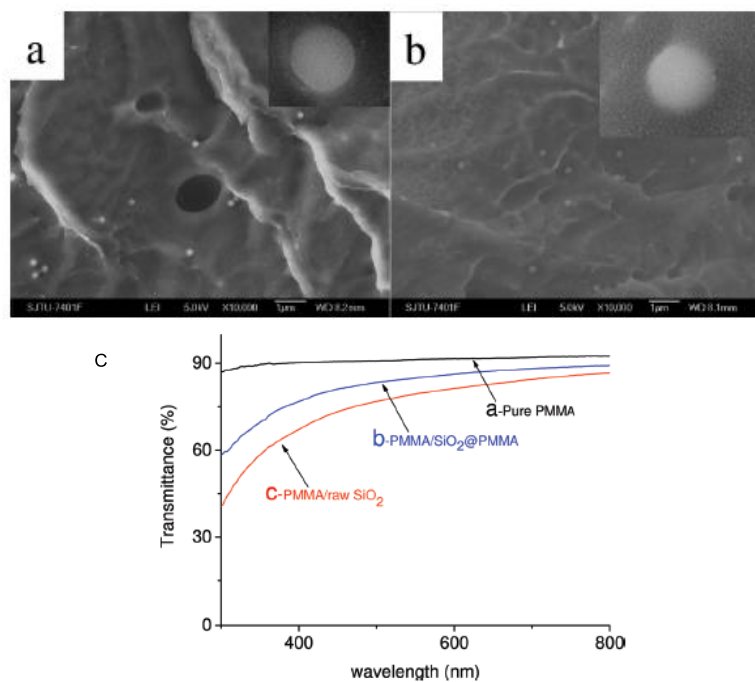
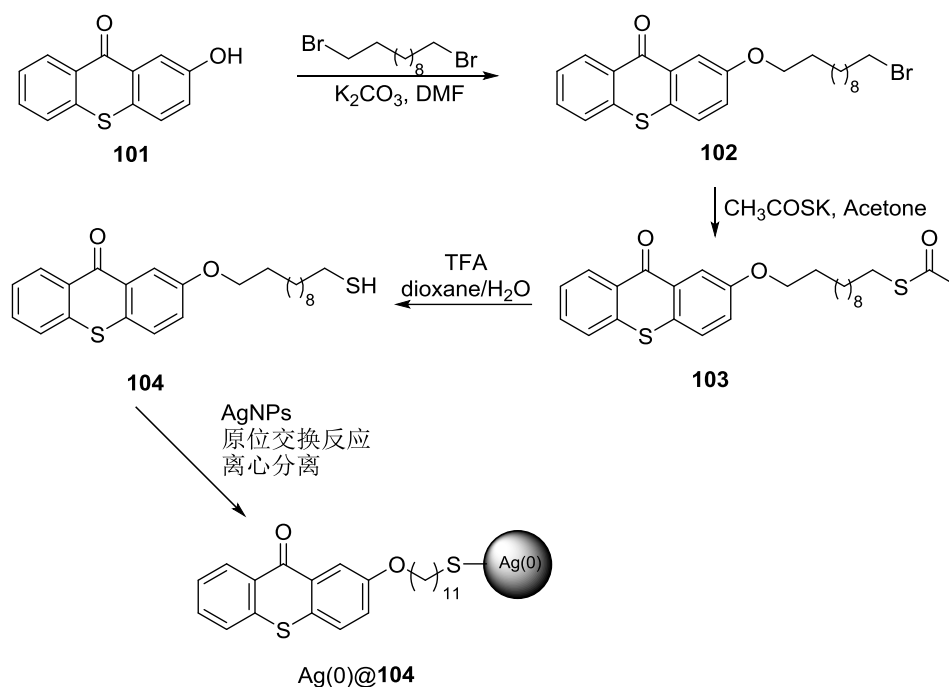
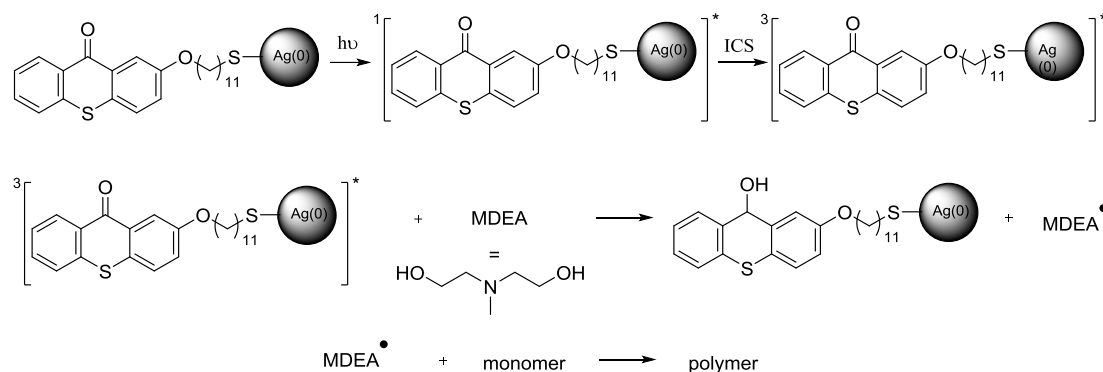


Figure 1-11 a: 含有 raw SiO₂ 的 SEM^[88]; b: 含有 PMMA/SiO₂ 的 SEM^[88]; c: 紫外可见光谱^[88]

2012 年, Balan^[89]将 2-(11-巯基氧基)硫杂蒽酮负载到银纳米粒子表面得到 Ag(0)@104 (Scheme 1-35), 然后以 Ag(0)@104 纳米材料为新型的光催化剂, 催化丙烯酸酯单体进行自由基聚合反应, 得到有机/无机纳米复合材料。具体的反应机理如 Scheme 1-36。

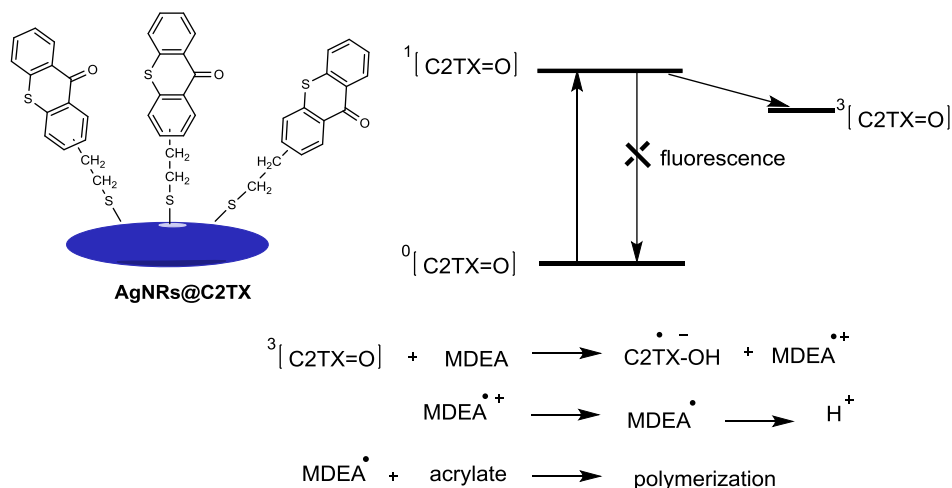


Scheme 1-35 硫杂蒽酮负载到银纳米粒子的制备



Scheme 1-36 Ag(0)@10A 催化反应的机理

2013 年 Balan^[90] 又将 2-(2-巯基乙基)硫杂蒽酮(C2TX)负载到长度为 50-60 nm 范围内的银纳米棒(AgNRs)上,生成 AgNR@C2TX 纳米组装体。当在 377 nm 处,在二丙烯酸酯单体存在下,这些分散的纳米材料引发自由基光聚合,得到了聚合物包覆 AgNRs(聚合物直径约为 1 nm) (Scheme 1-37)。



Scheme 1-37 Ag AgNRs @ C2TX 催化反应的机理

小分子光催化剂在迁移性和挥发性上不尽如人意,因此人们研究将小分子可见光催化剂嵌入到高分子链上^[96-104]。相比于小分子而言,高分子具有挥发度低、抗迁移能力强、气味低、树脂相容性好及环境兼容性好等优点,高分子的硫杂蒽酮类衍生物也同样成为硫杂蒽酮类衍生物光催化剂的主要研究方向之一。将多官能度的基团、不饱和的双键引入到硫杂蒽酮骨架上,从而可以得到一系列的高分子光催化剂,使其参加反应以减少固化后残留的有害小分子光引发剂发生挥发或迁移,从而提高材料的整体性能。

2002 年, Encinas^[91]将丙烯酸酯基团引入到硫杂蒽酮(Figure 1-12),制备了一系列侧链上含有硫杂蒽酮的高分子负载的可见光催化剂。制得的高分子光催化剂对甲基丙烯酸甲酯的聚合反应效率很高,是一种优异的光催化剂。对比小分子的硫杂蒽酮光催化剂和高分子的硫杂蒽酮光催化剂,研究表明,聚合物链并不影

响硫杂蒽酮的催化性能。

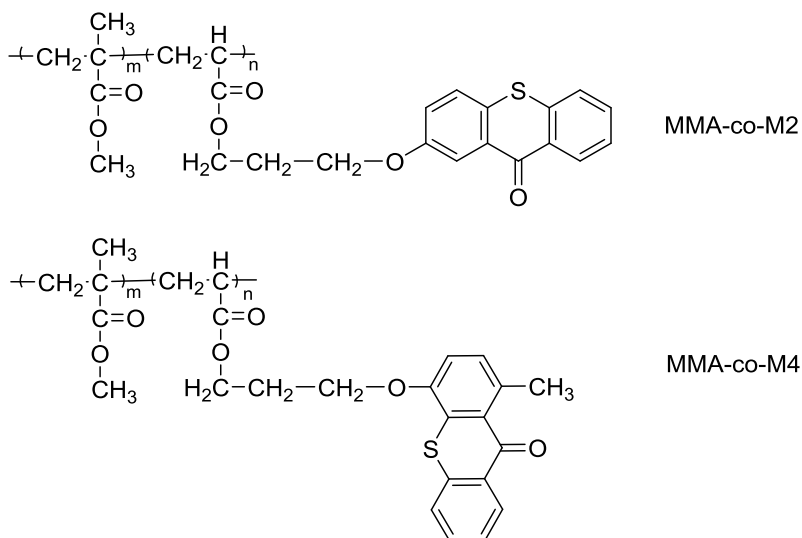


Figure 1-12 高分子负载的可见光催化剂 MMA-co-M2 和 MMA-co-M4

2004 年, Yin^[92]制备了含硫杂蒽酮的高分子光催化剂 PTX (Figure 1-13)。研究表明, 该高分子催化剂最大吸收波长为 475 nm。和小分子光催化剂 ATX 一样能够催化 TMPTA 进行聚合反应。PTX 的最终转化率高于 ATX/DEA, 表明 PTX 能更有效地进行 TMPTA 的光聚合。PTX 浓度增加、聚合温度升高和光强增加都能导致聚合速率和最终转化率的提高。

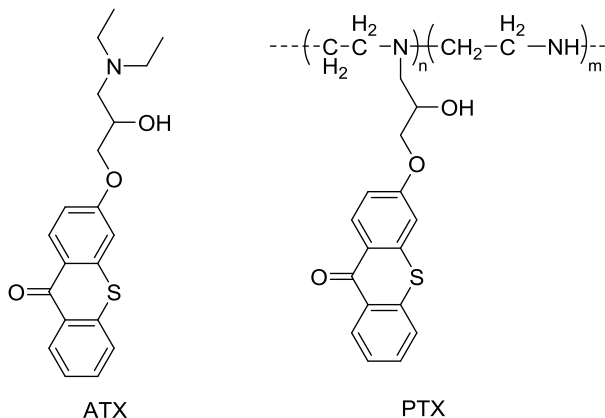
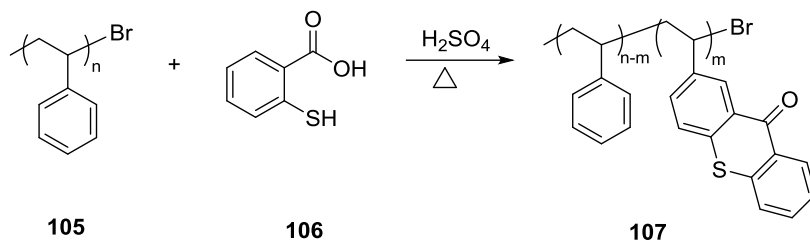


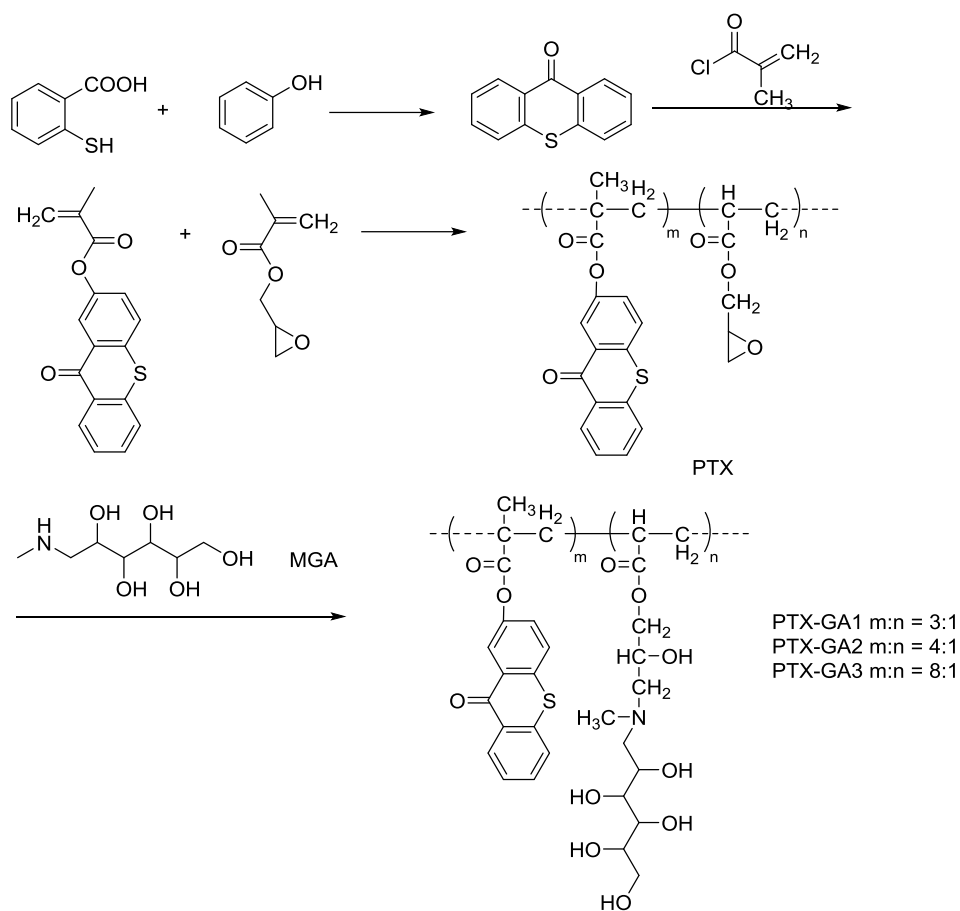
Figure 1-13 高分子负载的可见光催化剂 PTX

2006 年, Yagci^[95]在聚苯乙烯的侧链上引入硫杂蒽酮制备了含有硫杂蒽酮的高分子光催化剂 **107** (Scheme 1-38)。该高分子催化剂最大吸收波长为 389 nm。以 **107** 为光催化剂, 对 MMA 的聚合进行了研究。研究结果表明高分子光催化剂 **107** 对光还原和光聚合非常重要。随着 **107** 浓度的增加, 转化率增加, 说明引发速率与吸收光和引发剂的用量成正比。



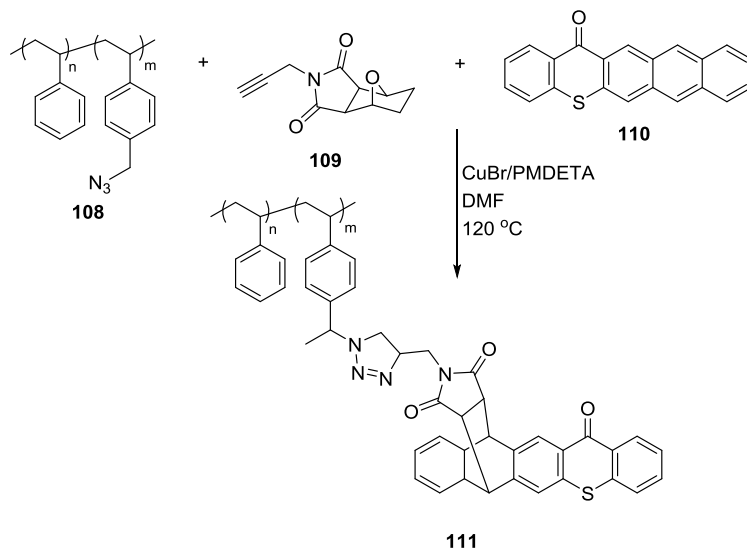
Scheme 1-38 高分子光催化剂的制备

2007 年, Yin^[96]将硫杂蒽酮和葡糖胺(GA)通过共聚方式引入同一高分子链中, 得到了一种新型的高分子硫杂蒽酮光催化剂(Scheme 1-39), 并且通过调整两者比例可以得到三种不同的高分子。这种高分子具有很好的水溶性, 能够在水中引发丙烯酸胺(AAM)的聚合。AAM 的光固化速率随着 GA:TX 的比例增加而增大。

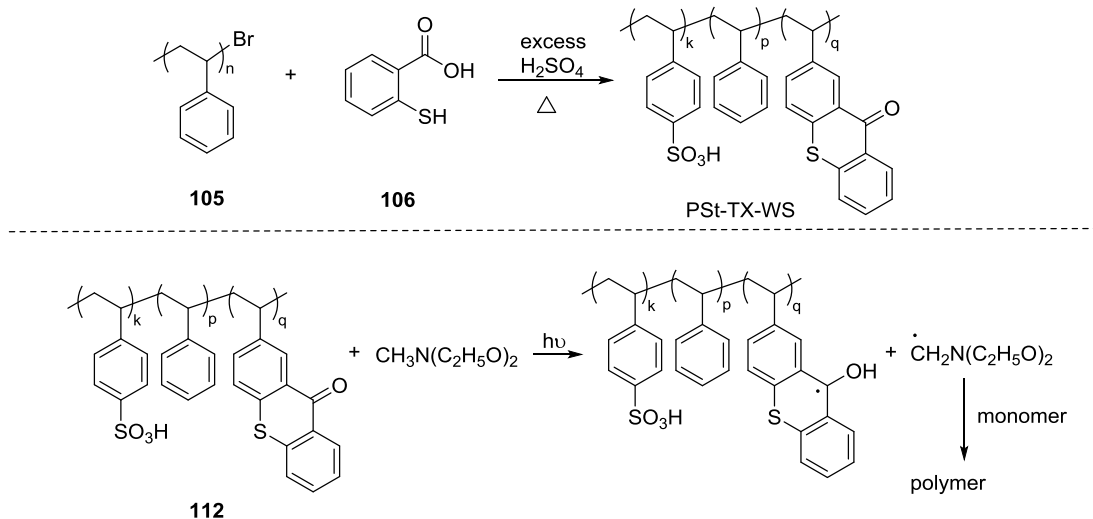


Scheme 1-39 含硫杂蒽酮的高分子光催化剂制备

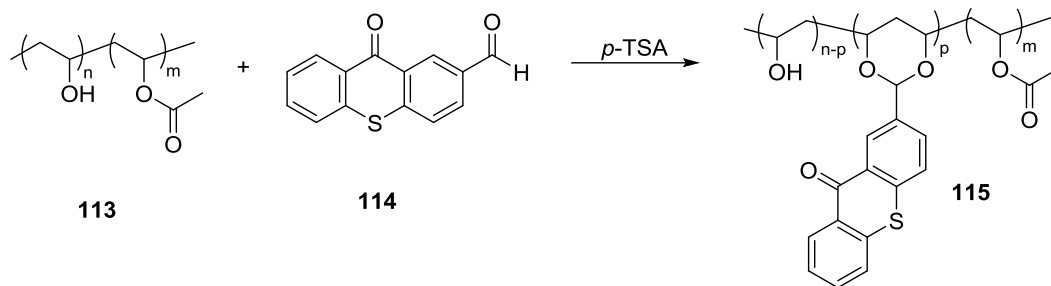
2008 年 Yagci^[97]采用双点击化学方法, 制备了一种新型含有硫杂蒽酮的高分子可见光催化剂 **111** (Scheme 1-40), 所得到的光催化剂可以有效地催化 MMA 和 TMPTA 进行聚合。

Scheme 1-40 高分子负载光催化剂 **111** 的制备

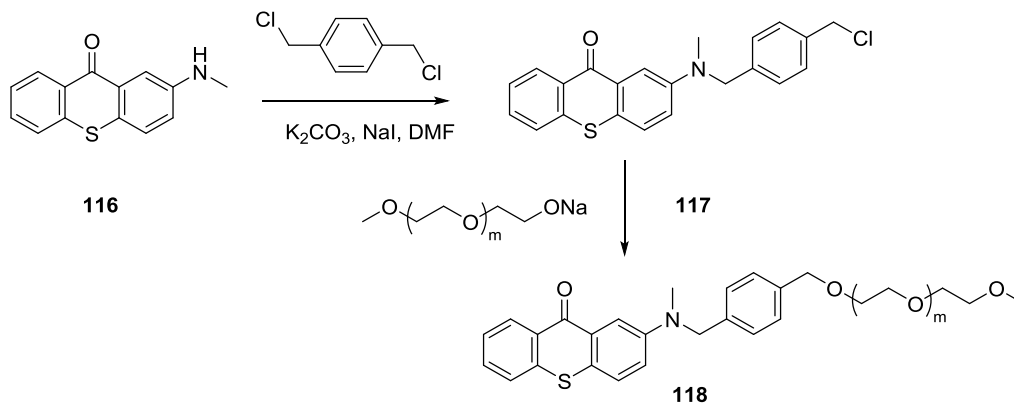
2009 年, Arsu^[98]通过一锅法将硫杂蒽酮结构引入到高分子链中, 得到高分子负载的光催化剂 PSt-TX-WS (Scheme 1-41)。在引发剂 MDEA 的作用下, 能够催化 AAM 进行自由基聚合, 具体的反应机理如 Scheme 1-41 所示。引发 AAM 光聚合过程中, 需要加入引发剂胺, 这样单体转化率可达到 100%。反应的聚合速度随单体浓度的增加而增快, 当浓度为 4.68 M 时, AAM 单体的聚合速度(40 s 内完全聚合)快于 1 M AAM 单体(15 min 内完全聚合)。

Scheme 1-41 高分子负载光催化剂 **112** 的制备

2015 年, Yagci^[99]将 2-醛基硫杂蒽酮通过缩醛反应与聚乙烯醇反应得到新型的高分子硫杂蒽酮光催化剂 **115** (Scheme 1-42)。**115** 在近紫外区有很好的吸收性能, 分子中的醚可以作为氢供体, 能在 DMF、DMSO 和水中引发单体聚合。在水中引发丙烯酰胺聚合效果非常显著, 单体的转化率达到 100%。

Scheme 1-42 高分子负载光催化剂 **115** 的制备

2016 年, Chen^[100]合成了三种亲水性的含硫杂蒽酮结构的高分子可见光催化剂 **118** (Scheme 1-43), 其分散性能好, 而且在水中有较宽的吸收光谱。实验结果表明, 在有供氢体作为引发剂的情况下, 该催化剂可以很好地催化聚合反应进行, 具有很大的应用前景。



Scheme 1-43 合成含硫杂蒽酮的高分子

1.3 论文选题的研究目的与内容

目的是为了合成新型, 廉价易得, 可回收, 能够重复利用的高效可见光催化材料。由于重金属可见光催化剂的高成本和高毒性, 以及后处理困难等原因, 选取硫杂蒽酮这种具有优良的光催化活性的有机小分子为研究对象。基于这样的目的, 首先研究了用硫杂蒽酮类化合物作为小分子光催化剂的催化性能, 并以其作为后续研究的模型反应。由于小分子催化剂难于从反应体系中分离出来, 并且不能够达到循环利用, 又将小分子负载到纳米材料或者高分子材料上面, 并对这两种新型的可见光催化材料的催化性能进行深入研究。从而减少小分子催化剂使用带来的各种问题, 减少对环境的污染, 降低生产成本, 从而达到绿色化学的要求。

1.4 参考文献

[1] Turro N J, Ramamurthy V, Scaiano J C. *Morden Molecular Photochemistry* [M]. Sausalito: University Science Book, 2009.

- [2] Wohrle D, Tausch M W, Stohrer W D. Photochemie [M]. Weinheim: Wiley-VCH, **1998**.
- [3] Morton O. Solar Energy: A new day dawning? Silicon valley sunrise [J]. *Nature*, **2006**, 443: 19-22.
- [4] Nocera D G. On the future of global eneigy [J]. *Daedalus*, **2006**, 135: 112-115.
- [5] Lewis N S. Toward cost-effective solar energy use [J]. *Science*, **2007**, 315: 798-801.
- [6] 张建成, 王夺元. 现代光化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, **2006**.
- [7] Nagib D A, MacMillan D W C. Trifluoromethylation of arenes and heteroarenes by means of photoredox catalysis [J]. *Nature*, **2011**, 480: 224-228.
- [8] Zuo Z, MacMillan D W C. Decarboxylative arylation of α -amino acids via photoredox catalysis: a one-step conversion of biomass to drug pharmacophore [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136: 5257-5260.
- [9] Jin J, MacMillan D W C. Alcohols as alkylating agents in heteroarene C-H functionalization [J]. *Nature*, **2015**, 525: 87-90.
- [10] Jin J, MacMillan D W C. Direct α -arylation of ethers through the combination of photoredox-mediated C-H functionalization and the minisci reaction [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54: 1565-1569.
- [11] Furst L, Narayanam J M R, Stephenson C R J. Total synthesis of (+)-gliocladin C enabled by visible-light photoredox catalysis [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50: 9655-9659.
- [12] Tucker J W, Stephenson C R J. Shining light on photoredox catalysis: theory and synthetic applications [J]. *J. Org. Chem.*, **2012**, 77: 1617-1622.
- [13] Beatty J W, Douglas J J, Cole K P, Stephenson C R J. A scalable and operationally simple radical trifluoromethylation [J]. *Nat. Commun.*, **2015**, 6: 7919.
- [14] Du J, Espelt L R, Guzei I A, Yoon T P. Photocatalytic reductive cyclizations of enones: divergent reactivity of photogenerated radical and radical anion intermediates [J]. *Chem. Sci.*, **2011**, 2: 2115-2119.
- [15] Farney E P, Yoon T P. Visible-light sensitization of vinyl azides by transition-metal photocatalysis [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53: 793-797.
- [16] Cismesia M A, Yoon T P. Characterizing chain processes in visible light photoredox catalysis [J]. *Chem. Sci.*, **2015**, 6: 5426-5434.
- [17] Bauer A, Westkämper F, Grimme S, Bach T. Catalytic enantioselective reactions driven by photoinduced electron transfer [J]. *Nature*, **2005**, 436: 1139-1140.

- [18] Böhm A, Bach T. Radical reactions induced by visible light in dichloromethane solutions of hünig's base: synthetic applications and mechanistic observations [J]. *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22: 15921-15928.
- [19] Mohr L M, Bach T. Intermolecular [2+2] photocycloaddition of β -nitrostyrenes to olefins upon irradiation with visible light [J]. *Synlett*, **2017**, 28: 2946-2950.
- [20] Xue D, Jia Z H, Zhao C J, Zhang Y Y, Wang C, Xiao J. Direct arylation of *N*-heteroarenes with aryldiazonium salts by photoredox catalysis in water [J]. *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20: 2960-2965.
- [21] Zhang J, Chen J, Zhang X, Lei X. Total syntheses of menisporphine and daurioxoisoporphine C enabled by photoredox-catalyzed direct C-H arylation of isoquinoline with aryldiazonium salt [J]. *J. Org. Chem.*, **2014**, 79: 10682-10688.
- [22] Gomes F, Narbonne V, Blanchard F, Maestri G, Malacria M. Formal base-free homolytic aromatic substitutions via photoredox catalysis [J]. *Org. Chem. Front.*, **2015**, 2: 464-469.
- [23] Kim H, Lee C. Visible-light-induced photocatalytic reductive transformations of organohalides [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51: 12303-12306.
- [24] Cheng Y, Gu X, Li P. Visible-light photoredox in homolytic aromatic substitution: direct arylation of arenes with aryl halides [J]. *Org. Lett.*, **2013**, 15: 2664-2667.
- [25] Candish L, Freitag M, Gensch T, Glorius F. Mild, visible light-mediated decarboxylation of aryl carboxylic acids to access aryl radicals [J]. *Chem. Sci.*, **2017**, 8: 3618-3622.
- [26] Chen X, Tan Z, Gui Q, Hu L, Liu J, Wu J, Wang G. Photocatalytic/Cu-promoted C-H activations: visible-light-induced ortho-selective perfluoroalkylation of benzamides [J]. *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22: 6218-6222.
- [27] Xiao T, Dong X, Tang Y, Zhou L. Phenanthrene synthesis by Eosin Y-catalyzed, visible light- induced [4 + 2] benzannulation of biaryldiazonium salts with alkynes [J]. *Adv. Synth. Catal.*, **2012**, 354: 3195-3199.
- [28] Meyer A U, Slanina T, Yao C J, König B. Metal-free perfluoroarylation by visible light photoredox catalysis [J]. *ACS Catal.*, **2016**, 6: 369-375.
- [29] Barata V S, Yerien D E, Postigo A. Benign perfluoroalkylation of aniline derivatives through photoredox organocatalysis under visible-light irradiation [J]. *Eur. J. Org. Chem.*, **2015**, 7869-7875.
- [30] Pitre S P, McTiernan C D, Ismaili H, Scaiano J C. Metal-free photocatalytic radical trifluoromethylation utilizing methylene blue and visible light irradiation [J].

ACS Catal., **2014**, 4: 2530-2535.

[31] Jonas M, Blechert S, Steckhan E. Photochemically induced electron transfer (PET) catalyzed radical cyclization: a practical method for inducing structural changes in peptides by formation of cyclic amino acid derivatives [J]. *J. Org. Chem.*, **2001**, 66: 6896-6904.

[32] Müller F, Mattay J. [3 + 2] Cycloadditions with azirine radical cations: a new synthesis of *N*-substituted imidazoles [J]. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, 30: 1336-1337.

[33] Müller F, Mattay J. A new synthesis for imidazolo- and pyrrolophanes by [3+2]cycloaddition with azaallenyl radical cations [J]. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, 31: 209-210.

[34] Cohen S G, Litt A D. Rate constants of interaction of benzophenone triplet with amines [J]. *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 11: 837-840.

[35] Inbar S, Linschitz H, Cohen S G. Primary quantum yields of ketyl radicals in photoreduction by amines. Abstraction of hydrogen from nitrogen [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102: 1419-1421.

[36] Inbar S, Linschitz H, Cohen S G. Nanosecond flash studies of reduction of benzophenone by aliphatic amines. Quantum yields and kinetic isotope effects [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103: 1048-1054.

[37] Akaba R, Ohshima K, Kawai Y, Obuchi Y, Negishi A, Sakuragi H, Tokumaru K. Triplet-mediated electron transfer oxygenation of stilbene derivatives with 2,4,6-triphenylpyrylium tetrafluoroborate [J]. *Tetrahedron Lett.*, **1991**, 32: 109-112.

[38] Michael B T, Kochi J K. Nucleophilic addition versus electron transfer in carbonylmetallate salts. Donor-acceptor interactions in the precursor ion pairs [J]. *J. Phys. Org. Chem.*, **1997**, 10: 542-562.

[39] Nicewicz D A, MacMillan D W C. Merging photoredox catalysis with organocatalysis: The direct asymmetric alkylation of aldehydes [J]. *Science*, **2008**, 322: 77-80.

[40] Marzo L, Pagire S K, Reiser O, König B. Visible-light photocatalysis: does it make a difference in organic synthesis? [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57: 10034-10072.

[41] Luis E T, Iranmanesh H, Beves J E. Photosubstitution reactions in ruthenium (II) trisdiimine complexes: Implications for photoredox catalysis [J]. *Polyhedron*, **2019**, 160: 1-9.

- [42] Cano H, Deronzier A. Photocatalysis of the pschorr reaction by tris-(2, 2'-bipyridyl) ruthenium (II) in the phenanthrene series [J]. *J. Chem. Soc. Perkin trans. II*, **1984**, (6): 1093-1098.
- [43] Yang T, Lu M, Lin Z, Huang M, Cai S. Visible light promoted oxidation condensation of benzyl alcohols with dialkylacetamides to cinnamides [J]. *Org. Biomol. Chem.*, **2019**, 17: 449-453.
- [44] Revathi L, Ravindar L, Fang W, Rakesh K P, Qin H. Visible light induced C-H bond functionalization: a critical review [J]. *Adv. Synth. Catal.*, **2018**, 360: 4652-4698.
- [45] Ischay M A, Lu Z, Yoon T P. [2+2] Cycloadditions by oxidative visible light photocatalysis [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132: 8572-8574.
- [46] Xia Q, Dong J, Song H, Wang Q. Visible light photocatalysis of the ketyl radical coupling reaction [J]. *Chem. Eur. J.*, **2019**, 25: 2949-2961.
- [47] Chen Y, Lu L, Yu D, Zhu C, Xiao W. Visible light driven organic photochemical synthesis in China [J]. *Sci. China. Chem.*, **2019**, 62: 24-57.
- [48] Lin S, Ischay M A, Fry C G, Yoon T P. Radical cation Diels-Alder cycloadditions by visible light photocatalysis [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133: 19350-19353.
- [49] Flamigni L, Barbieri A, Sabatini C, Ventura B, Barigelletti F. Photochemistry and photophysics of coordination compounds: iridium [M]. Berlin: Springer, **2007**, 281: 143-203.
- [50] Nagib D A, Scott M E, MacMillan D W C. Enantioselective α -trifluoromethylation of aldehydes via photoredox organocatalysis [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131: 10875-10877.
- [51] Singh K, Trinh W, Weaver J D. An elusive thermal [2 + 2] cycloaddition driven by visible light photocatalysis: tapping into strain to access C2-symmetric tricyclic rings [J]. *Org. Biomol. Chem.*, **2019**, 17: 1854-1861.
- [52] Lam T, Lai J, Annapureddy R R, Xue M, Yang C, Guan Y, Zhou P, Chan S L. Luminescent iridium (III) pyridinium-derived *N*-heterocyclic carbene complexes as versatile photoredox catalysts [J]. *Inorg. Chem.*, **2017**, 56: 10835-10839.
- [53] Shih H, Vander Wal M N, Grange R L, MacMillan D W C. Enantioselective α -benzylation of aldehydes via photoredox organocatalysis [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132: 13600-13603.
- [54] Boyington A J, Seath C P, Zearfoss A M, Xu Z, Jui N T. Catalytic strategy for regioselective aryethylamine synthesis [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141: 4147-4153.
- [55] Rueping M, Zhu S, Koenigs R M. Visible-light photoredox catalyzed oxidative

- Strecker reaction [J]. *Chem. Commun.*, **2011**, 47: 12709-12711.
- [56] Lu Z, Yoon T P. Visible light photocatalysis of [2+2] styrene cycloadditions by energy transfer [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 124: 10475-10478.
- [57] DiRocco D A, Dykstra K, Krska S, Vachal P, Conway D V, Tudge M. Late-stage functionalization of biologically active heterocycles through photoredox catalysis [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53: 4802-4806.
- [58] Pirtsch M, Paria S, Matsuno T, Isobe H, Reiser O. [Cu(dap)₂Cl] As an efficient visible-light-driven photoredox catalyst in carbon-carbon bond-forming reactions [J]. *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18: 7336-7340.
- [59] Michelet B, Deldaele C, Kajouj S, Moucheron C, Evano G. A general copper catalyst for photoredox transformations of organic halides [J]. *Org. Lett.*, **2017**, 19: 3576-3579.
- [60] Alkan-Zambada M, Hu X. Cu Photoredox catalysts supported by a 4,6-disubstituted 2,2'- bipyridine ligand: application in chlorotrifluoromethylation of alkenes [J]. *Organometallics*, **2018**, 37: 3928-3935.
- [61] Neumann M, Fuldner S, Konig B, Zeitler K. Metal-free, cooperative asymmetric organophotoredox catalysis with visible light [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50: 951-954.
- [62] Neckers D C, Valdes-Aguilera O M. Photochemistry of the xanthine dyes [J]. *Adv. Photochem.*, **1993**, 18: 315-394.
- [63] Jhonsi M A, Kathiravan A, Renganathan R. Photoinduced interaction between xanthene dyes and colloidal CdS nanoparticles [J]. *J. Mol. Struct.*, **2009**, 921: 279-284.
- [64] Pan Y, Wang S, Kee C W, Dubuisson E, Yang Y, Loh K P, Tan C. Graphene oxide and rose bengal: oxidative C-H functionalisation of tertiary amines using visible light [J]. *Green Chem.*, **2011**, 13: 3341-3344.
- [65] Xiao T, Li L, Lin G, Wang Q, Zhang P, Mao Z, Zhou L. Synthesis of 6-substituted phenanthridines by metal-free, visible light induced aerobic oxidative cyclization of 2-isocyanobiphenyls with hydrazines [J]. *Green Chem.*, **2014**, 16: 2418-2421.
- [66] Pitre S P, McTiernan C D, Ismaili H, Scaiano J C. Metal-free photocatalytic radical trifluoromethylation utilizing methylene blue and visible light irradiation [J]. *ACS Catal.*, **2014**, 4: 2530-2535.
- [67] Xia J, Zhu C, Chen C. Visible light promoted metal-free C-H activation:

- diarylketone-catalyzed selective benzylic mono- and difluorination [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135: 17494-17500.
- [68] Bharate S B. 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) [J]. *Synlett*, **2006**, 3: 496-497.
- [69] Deng Z, Cheng D, Xu X, Yan J. The nitromethylation of 1,3-diarylpropenes mediated by DDQ: *N, N*-dimethyl-2-nitroethyleneamine as a nitromethane equivalent [J]. *Asian J. Org. Chem.*, **2019**, 8: 283-288.
- [70] Abbu V, Nampally V, Baindla N, Tigulla P. Stoichiometric, thermodynamic and computational DFT analysis of charge transfer complex of 1-benzoylpiperazine with 2, 3-dichloro-5, 6-dicyano-1, 4-benzoquinone [J]. *Journal of Solution Chemistry*, **2019**, 48: 61-81.
- [71] Ohkubo K, Fujimoto A, Fukuzumi S. Visible-light-induced oxygenation of benzene by the triplet excited state of 2,3-dichloro-5,6-dicyano-*p*-benzoquinone [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135: 5368-5371.
- [72] Meier K, Zweifel H. Thioxanthone ester derivatives: efficient triplet sensitizers for photopolymer applications [J]. *J. Photochem.*, **1986**, 35: 353-366.
- [73] 吴世康, Burr D, Fouassier J P. 硫杂蒽酮类光敏剂光物理行为的研究 [J]. *物理化学学报*, **1990**, 6: 334-340.
- [74] Kumarasamy E, Raghunathan R, Jockusch S, Ugrinov A, Sivaguru J. Tailoring atropisomeric maleimides for stereospecific [2+2] photocycloaddition-photochemical and photophysical investigations leading to visible light photocatalysis [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136: 8729-8737.
- [75] Mayr F, Brimiouille R, Bach T. A chiral thiourea as a template for enantioselective intramolecular [2+2] photocycloaddition reactions [J]. *J. Org. Chem.*, **2016**, 81: 6965-6971.
- [76] Clay A, Vallavoju N, Krishnan R, Ugrinov A, Sivaguru J. Metal-free visible light-mediated photocatalysis: controlling intramolecular [2 + 2] photocycloaddition of enones through axial chirality [J]. *J. Org. Chem.*, **2016**, 81: 7191-7200.
- [77] Edtmüller V, Pöthig A, Bach T. Enantioselective photocyclisation reactions of 2-aryloxycyclohex-2-enones mediated by a chiral copper-bisoxazoline complex [J]. *Tetrahedron*, **2017**, 73: 5038-5047.
- [78] Iyer A, Jockusch S, Sivaguru J. A photo-auxiliary approach - enabling excited state classical phototransformations with metal free visible light irradiation [J]. *Chem. Commun.*, **2017**, 53: 1692-1695.

- [79] Tripathi C B, Ohtani T, Corbetta M T, Ooi T. Photoredox ketone catalysis for the direct C-H imidation and acyloxylation of arenes [J]. *Chem. Sci.*, **2017**, 8: 5622-5627.
- [80] Ye C, Zhang Y, Ding A, Hu Y, Guo H. Visible light sensitizer catalyzed highly selective photo oxidation from thioethers into sulfoxides under aerobic condition [J]. *Sci. Rep.*, **2018**, 8: 2205.
- [81] Reitz A B, McDonnell M E, Baxter E W, Codd E E, Wu W. The synthesis and evaluation of the major metabolites of mazapertine [J]. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **1997**, 7: 1927-1930.
- [82] Alonso R, Bach T. A chiral thioxanthone as an organocatalyst for enantioselective [2+2] photocycloaddition reactions induced by visible light [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53: 4368-4371.
- [83] Troster A, Alonso R, Bauer A, Bach T. Enantioselective intermolecular [2+2] photocycloaddition reactions of 2(1H)-quinolones induced by visible light irradiation [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138: 7808-7811.
- [84] Mayr F, Mohr L, Rodriguez E. Bach T. Synthesis of chiral thiourea-thioxanthone hybrids [J]. *Synthesis*, **2017**, 49: 5238-5250.
- [85] Rigotti T, Casado-Sánchez A, Cabrera S, Pérez-Ruiz R, Liras M, O'Shea V A de la P, Alemán J. A bifunctional photoaminocatalyst for the alkylation of aldehydes: design, analysis, and mechanistic studies [J]. *ACS Catal.*, **2018**, 8: 5928-5940.
- [86] 温延娜. 两亲性高分子光引发剂及其在制备金属纳米粒子方面的应用[D]. 上海: 上海交通大学: **2010**.
- [87] Jia X, Jiang X, Liu R, Yin J. Facile approach to patterned binary polymer brush through photolithography and surface-initiated photopolymerization [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2010**, 2: 1200-1205.
- [88] Chen F, Jiang X, Liu R, Yin J. Well-defined PMMA brush on silica particles fabricated by surface-initiated photopolymerization (SIPP) [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2010**, 2: 1031-1037.
- [89] Nehlig E, Schneider R, Vidal L, Clavier G, Balan L. Silver nanoparticles coated with thioxanthone derivative as hybrid photoinitiating systems for free radical polymerization [J]. *Langmuir*, **2012**, 28: 17795-17802.
- [90] Niu S, Schneider R, Vidala L, Balan L. Thioxanthone functionalized silver nanorods as smart photoinitiating assemblies to generate photopolymer/metal nano-objects [J]. *Nanoscale*, **2013**, 5: 6538-6544.
- [91] Corrales T, Catalina F, Peinado C, Allen N S, Rufs A M, Bueno C, Encinas M V.

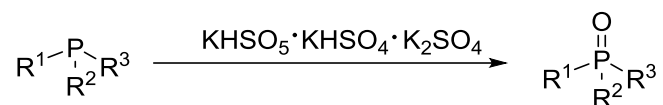
- Photochemical study and photoinitiation activity of macroinitiators based on thioxanthone [J]. *Polymer*, **2002**, 43: 4591-4597.
- [92] Jiang X, Xu H, Yin J. Polymeric amine bearing side-chain thioxanthone as a novel photoinitiator for photopolymerization [J]. *Polymer*, **2004**, 45: 133-140.
- [93] Jiang X, Xu H, Yin J. Copolymeric dendritic macrophotoinitiators [J]. *Polymer*, **2005**, 46: 11079-11084.
- [93] Kreutzer J, Kaya K, Yagci Y. Poly(propylene oxide)-thioxanthone as one-component *Type II* polymeric photoinitiator for free radical polymerization with low migration behavior [J]. *European Polymer Journal*, **2017**, 95: 71-81.
- [94] Wu Q, Tang K, Xiong Y, Wang X, Yang J, Tang H. High-performance and low migration one-component thioxanthone visible light photoinitiators [J]. *Macromol. Chem. Phys.*, **2017**, 218: 1600484.
- [95] Temel G, Arsu N, Yagci Y. Polymeric side chain thioxanthone photoinitiator for free radical polymerization [J]. *Polymer Bulletin*, **2006**, 57: 51-56.
- [96] 李浩, 姜学松, 印杰. 新型的含葡萄糖胺的水溶性高分子型硫杂蒽酮光引发剂 [J]. *感光科学与光化学*, **2007**, 25: 445-451.
- [97] Gacal B, Akat H, Balta D K, Arsu N, Yagci Y. Synthesis and characterization of polymeric thioxanthone photoinitiators via double click reactions [J]. *Macromolecules*, **2008**, 41: 2401-2405.
- [98] Temel G, Arsu N. One-pot synthesis of water-soluble polymeric photoinitiator via thioxanthone and sulfonation process [J]. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2009**, 202: 63-66.
- [99] Kork S, Yilmaz G, Yagci Y. Poly(vinyl alcohol)-thioxanthone as one-component type II photoinitiator for free radical polymerization in organic and aqueous media [J]. *Macromolecular rapid communications*, **2015**, 36: 923-928.
- [100] Wu Q, Xiong Y, Yang J, Tang H, Chen S. Thioxanthone-based hydrophilic visible photoinitiators for radical polymerization [J]. *Macromol. Chem. Phys.*, **2016**, 217: 1569-1578.

第二章 硫杂蒽酮类化合物催化有机三价磷有氧光氧化反应研究

2.1 前言

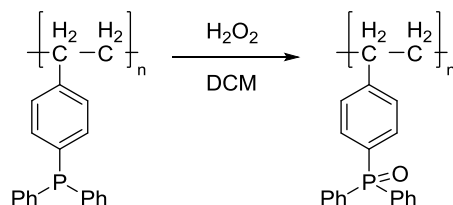
磷氧化物在医用化学^[1-5]、生物化学^[6-7]、材料科学^[8]、催化化学^[9]等领域都有重要作用,并且在有机合成中得到了广泛的应用。将磷氧化成氧磷的文献报道已经有很多^[10-16]。但是大部分反应需要大量有毒的有机或无机氧化物存在条件下才能进行反应^[10-13],这也意味着将会产生大量有毒废弃物,对环境很不友好。此外,还有一些反应,需要添加一些昂贵的催化剂添加剂^[14],或反应的条件非常苛刻^[15-16],非常不利于操作。例如:

1999年,Stec^[17]报道了利用过氧硫酸钾将三价磷氧化成五价磷氧化合物的方法(Scheme 2-1)。在这个方法中需要使用大量的无机强氧化剂,反应结束后,会产生大量的对环境有污染的无机废弃物,故该反应对环境是不友好的。



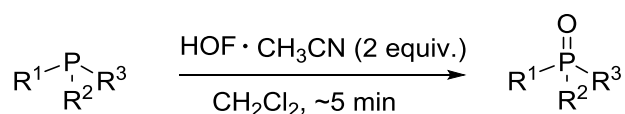
Scheme 2-1 过氧硫酸钾氧化三价磷的方法

2004年,Jenkins^[15]报道了利用 H_2O_2 作为氧化剂,将三价磷氧化成五价磷氧化合物的方法(Scheme 2-2)。在这个反应中,用到了大量的 H_2O_2 。这种过量的氧化剂的使用,显然是对环境非常不友好的。



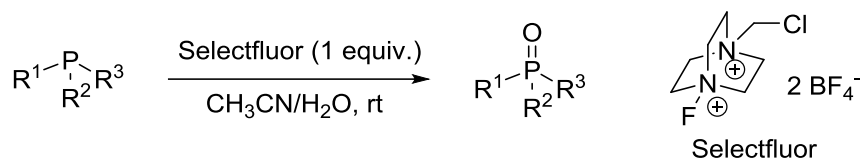
Scheme 2-2 H_2O_2 氧化三价磷的方法

2005年,Shreeve^[18]利用2个当量的亚氟酸乙腈配合物,在 CH_2Cl_2 溶剂中,可以快速地将三价磷化合物氧化生成相应的氧化磷化合物(Scheme 2-3)。这个过程中使用了强氧化剂,生成了大量的废弃物,此外在这个反应中还用到了卤素溶剂,这些都是对环境极其不友好的。



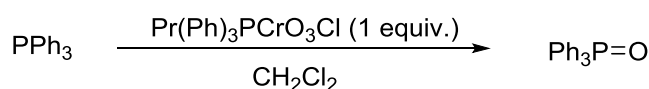
Scheme 2-3 亚氟酸乙腈配合物氧化三价磷的方法

2016 年, Chen^[19]利用等当量的 Selectfluor 也实现了将三价磷向五价磷的高效转化反应(Scheme 2-4)。这种 Selectfluor 非常昂贵, 会产生大量的含氮废弃物, 对环境相当不友好。



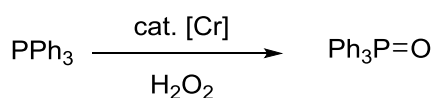
Scheme 2-4 Selectfluor 氧化三价磷的方法

2008 年, Ghammamy^[20]利用当量的重金属铬作为氧化剂, 采用 CH_2Cl_2 作为溶剂, 实现了三苯基磷向三苯基氧磷的转化(Scheme 2-5)。但是, 反应过程中采用了大量对环境有伤害的重金属铬, 而且使用卤素溶剂, 在工业上很难被利用。



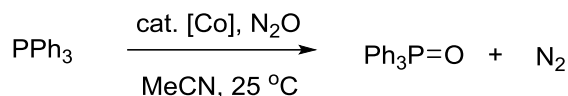
Scheme 2-5 金属铬氧化三价磷的方法

2005 年, Kantam^[21]报道了在无溶剂条件下, 利用 3, 5-二甲基吡唑氟铬酸盐作为催化剂, H_2O_2 作为氧化剂, 在室温下将三苯基磷氧化成三苯基氧磷的新方法(Scheme 2-6)。重金属催化剂和 H_2O_2 的使用对环境是不利的。



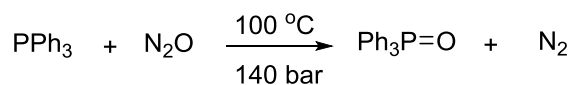
Scheme 2-6 金属铬催化氧化三价磷的方法

2009 年, Beloglazkin^[22]用金属钴盐作催化剂, N_2O 为氧化剂, 在相对温和的反应条件下, 催化三苯基磷氧化成三苯基氧磷(Scheme 2-7)。同样, 反应过程中使用了重金属作为催化剂。



Scheme 2-7 金属钴催化氧化三苯基磷

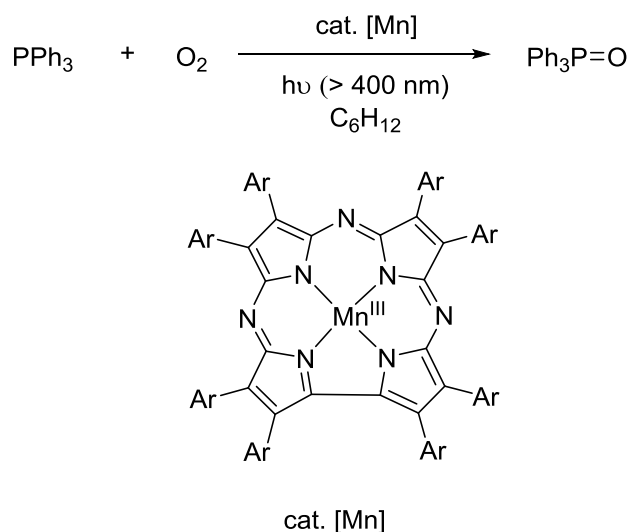
1999 年, Jessop^[11]报道了用超临界的 N_2O 将三苯基磷氧化成三苯基氧磷的反应(Scheme 2-8)。反应温度为 $100\text{ }^\circ\text{C}$, 反应压力 140 bar, 反应能够定量地生成三苯基氧磷。反应过程中使用了大量的强氧化剂 N_2O , 同时该反应的反应条件也非常苛刻, 在实际工业应用中没有利用价值。



Scheme 2-8 超临界 N_2O 氧化三价磷的方法

可见光作为一种丰富的、取之不尽的绿色能量来源，受到极大的关注^[23-29]。2008 年，MacMillan 首次利用可见光与有机催化结合，发展出醛的直接不对称烷基化方法^[30]。而光诱导氧化反应是有机光反应中的重要反应，相比热氧化反应更环保^[31-37]。光诱导氧化反应是通过单电子转移^[31-34]或者在光催化剂存在条件下发生能量转移进行的^[35-37]。

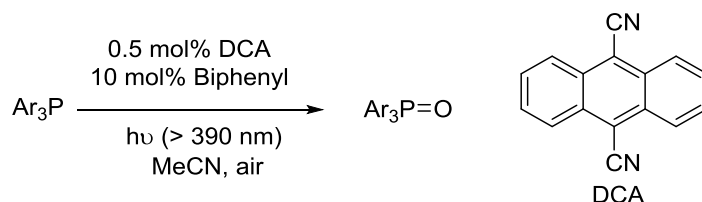
2012 年，Goldberg^[38]报道了在可见光诱导下，利用金属 Mn 配合物作为催化剂，O₂ 为氧化剂，催化三苯基磷氧化为三苯基氧磷的新方法(Scheme 2-9)。在这个反应中已经采用氧气这样一种绿色，无污染，天然的氧化剂。但是在反应过程中利用了重金属作为催化剂，还是无法消除重金属对环境的污染。



Scheme 2-9 金属锰催化氧化三苯基磷

为了进一步发展出一种更加高效、环境友好、实用的磷氧化方法，化学家们进行着不断的努力。氧气是一种绿色，无污染，天然的氧化剂，反应条件非常温和。到目前为止，已经有文献报道利用光诱导氧化法，将磷氧化成氧磷^[36, 39-41]。

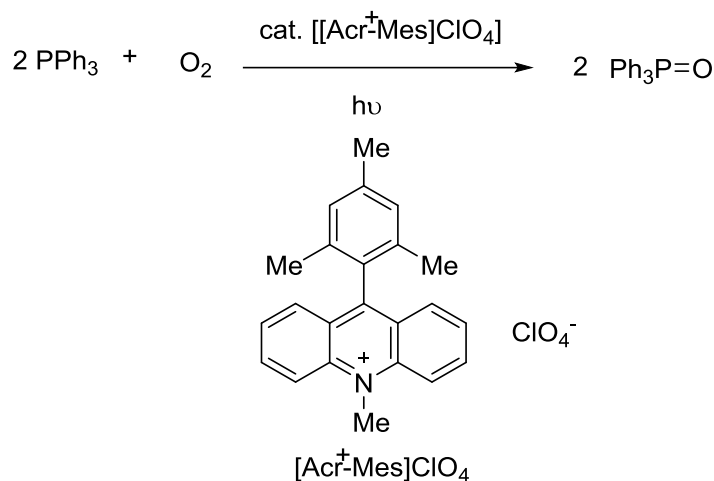
2005 年，Majima^[12]发现在 390 nm 光照条件下，以 9,10-二腈基蒽(DCA)为光敏剂，联苯为共敏剂可催化三苯基磷的氧化(Scheme 2-10)。该研究使用氧气作为氧化剂，乙腈作为溶剂。反应条件温和，氧化剂廉价易得，催化剂不含金属元素，对环境友好。



Scheme 2-10 DCA 催化氧化三芳基磷

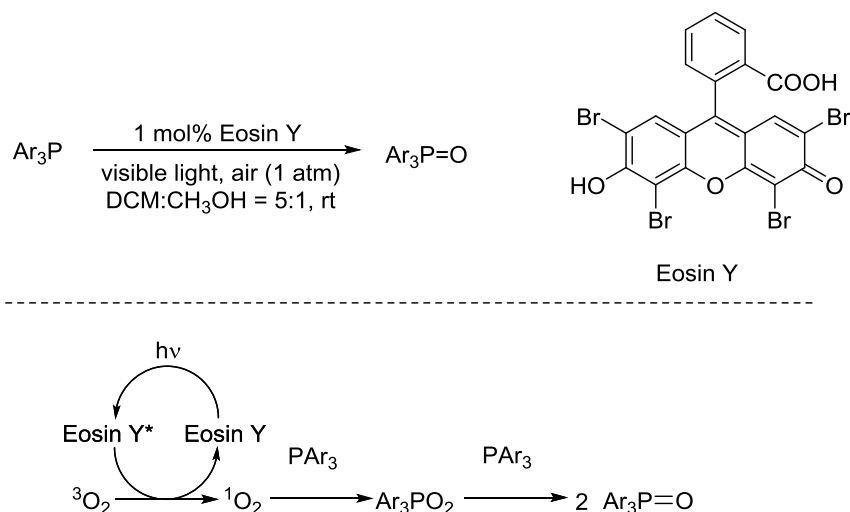
2006 年，Fukuzumi^[42]用高氯酸 9-三硝基-10-甲酰氯([ACR-MES]ClO₄)做光催

化剂， O_2 作为氧化剂，高效地将三苯基磷氧化成三苯基氧膦(Scheme 2-11)。这样一种反应条件相对来说比较温和且高效，廉价，对环境比较友好。



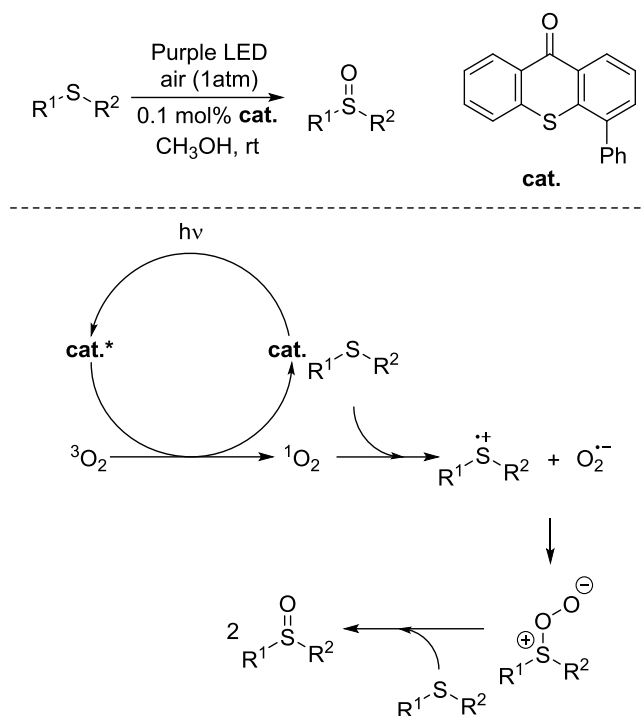
Scheme 2-11 有机光催化剂催化氧化三苯基磷

2017 年，Guo^[36]利用 Eosin Y 在可见光诱导下实现了三芳基磷的有氧光氧化反应(Scheme 2-12)，利用空气作为该反应的氧化剂，高效地合成了一系列三芳基磷氧化物。在该转化过程中，Eosin Y 在能量传递过程中发挥了关键作用，有效产生了单线态氧。



Scheme 2-12 Eosin Y 催化氧化三芳基磷

2017 年，Guo^[43]合成了一系列的硫杂蒽酮衍生物，并用它们作催化剂来催化硫醚氧化成亚砜的反应(Scheme 2-13)。在气氛中，催化剂在可见光的诱导下被激发达到激发态，之后再经过碰撞将能量传递给氧气，使之达到单线态 (1O_2)，单线态氧从硫醚的孤对电子上攫取一个电子，形成中间体和超氧阴离子自由基，中间体和超氧阴离子自由基进一步反应之后，再与另一分子的硫醚反应，生成最终目标产物亚砜。



Scheme 2-13 硫杂蒽酮衍生物催化硫醚氧化成亚砜

基于 Guo 的研究工作，我们设想对于众所周知的硫杂蒽酮类化合物，它具有较大的共轭体系，优秀的光化学性质，那么它是否可以替代曙红(Eosin Y)，在可见光的诱导下实现对三芳基磷的高效有氧光氧化。如果反应可以发生，并取得很好的结果，那么将是合成三芳基磷氧化化合物的另一种新的方法。同时，可以通过简便的化学方法对硫杂蒽酮的结构进行修饰，然后将其负载到其它载体材料上，得到负载的硫杂蒽酮可见光催化剂。另外，目前关于硫杂蒽酮催化三芳基磷的有氧光氧化还没有任何文献报道。基于这一设想，我们选取硫杂蒽酮类化合物作为研究对象，开始下面的研究工作。

2.2 三芳基磷氧化成三芳基氧膦反应

以合成三(4-甲氧基苯基)氧膦(**2aa**)为模板反应。在室温条件及空气氛围下，向 100 mL 的 Schleck 反应瓶中，依次加入三(4-甲氧基苯基)磷(**1aa**) (70.5 mg, 0.2 mmol)，4-苯基硫杂蒽酮(3 mg, 0.01 mmol)和 30 mL 甲醇，在 23 W 台灯的照射下反应 40 min，通过薄层色谱(TLC) (展开剂: PE:EA = 20:1)监测反应进程。反应结束后，将反应液全部转移到圆底烧瓶中，用旋转蒸发仪蒸干溶剂，硅胶拌样，干法上柱，进行硅胶柱层析(淋洗剂: PE:EA = 2:1→1:1→EA)，得到白色固体 **2aa** (74 mg, 100%)。

三(4-甲氧基苯基)氧膦(**2aa**): $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.56 (dd, $J = 11.6$,

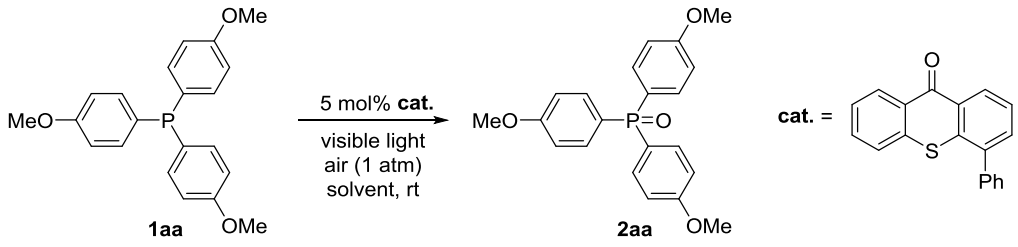
8.8 Hz, 6 H), 6.95 (dd, $J = 8.8, 2.0$ Hz, 6 H), 3.83 (s, 9 H)。

2.3 结果与讨论

2.3.1 反应条件优化

选取三(4-甲氧基苯基)磷(**1aa**)作为标准底物对其在可见光诱导下的有氧光氧化反应的反应条件进行优化。在室温条件下,用 23 W 台灯做为光源,采用 4-苯基硫杂蒽酮(5 mol%)作为催化剂,首先对溶剂进行了考察。实验结果表明,当选择丙酮为溶剂时,该反应以大于 99%的核磁收率得到三(4-甲氧基苯基)氧磷(**2aa**),反应时间 120 分钟(Entry 1, Table 2-1)。为了提高反应效率,又考察了其它溶剂对反应的影响。实验结果表明,当采用四氢呋喃、二甲亚砆、乙酸乙酯、二氯甲烷、乙腈做溶剂时,反应效率有所提高,反应时间从原来的 120 分钟,缩短到了 90 分钟(Entries 2-6, Table 2-1);当采用甲苯、乙醚、乙醇做为溶剂时,反应时间进一步缩短到 60 分钟(Entries 7-9, Table 2-1);而当采用甲醇做为溶剂时,反应时间大大缩短到 40 分钟,同时也以定量的分离产率得到目标产物 **2aa** (Entry 10, Table 2-1)。于是,选择甲醇做为该反应的最佳溶剂。接下来,考察反应物浓度对反应的影响。当反应溶剂从原来的 30 mL 降到 3 mL 时,反应的核磁产率不变,但是反应时间相比之前延长到了 60 分钟 (Entry 11, Table 2-1)。所以,接下来的反应,选用低浓度的反应条件做为标准条件。当不添加 4-苯基硫杂蒽酮作为可见光催化剂时,发现该反应不发生,以 99%的核磁产率回收到原料(Entry 12, Table 2-1),说明该反应必须在 4-苯基硫杂蒽酮的催化下才能进行。最后,又令该反应在无光照条件下进行,反应不发生,以 99%的核磁产率回收到原料(Entry 13, Table 2-1),证明该反应是一个光反应。最终,确定了反应的最佳条件为: 4-苯基硫杂蒽酮(5 mol%)作为催化剂, 30 mL 甲醇为溶剂, 室温条件下, 23 W 台灯做为光源, 在气氛下进行反应。

Table 2-1. 反应条件优化 ^a

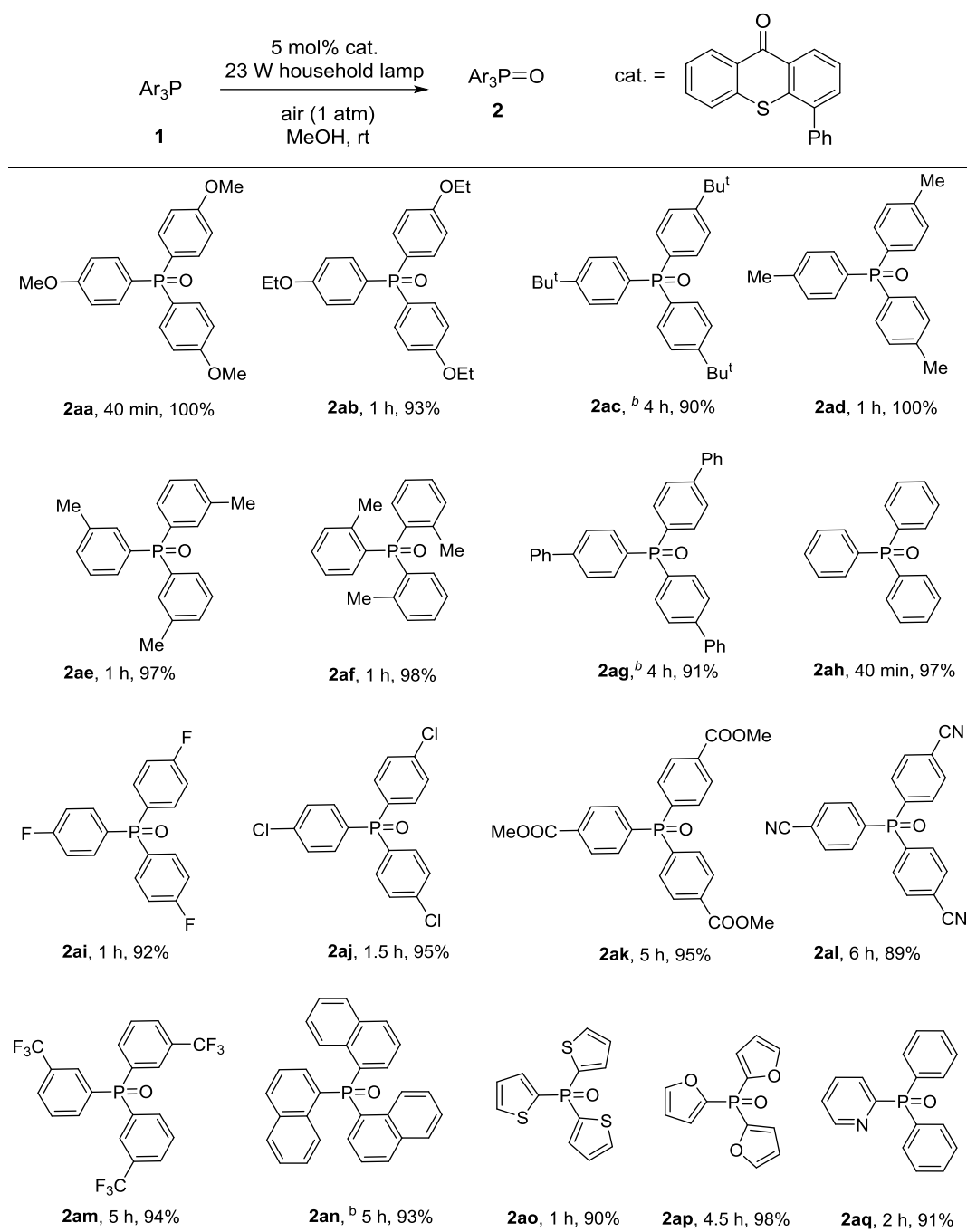
			
Entry	Solvent	Time (min)	NMR Yield (%) ^b
1	Acetone	120	>99

2	THF	90	>99
3	DMSO	90	>99
4	Ethyl acetate	90	>99
5	DCM	90	>99
6	CH ₃ CN	90	>99
7	Toluene	60	>99
8	Et ₂ O	60	>99
9	EtOH	60	>99
10	CH ₃ OH	40	>99 (100) ^c
11 ^d	CH ₃ OH	60	>99
12 ^e	CH ₃ OH	40	0 (>99) ^f
13 ^g	CH ₃ OH	40	0 (>99) ^f

^a A solution of **1aa** (0.2 mmol) in the tested solvent (30 mL) was irradiated by a 23 W household lamp at rt under air atmosphere (1 atm). ^b Yield determined by ¹H NMR analysis of the crude reaction mixture using dibromomethane (0.2 mmol) as internal standard. ^c Isolated yield. ^d 3 mL of CH₃OH was applied. ^e No catalyst was applied. ^f NMR recovery yield. ^g The reaction was carried out without light.

2.3.2 反应普适性研究

接下来,我们合成了一系列不同取代的芳基磷化合物,并对该反应的底物普适性进行细致的研究。其中的一部分工作是我指导辽宁抚顺石油化工大学的李世杰同学完成的(备注:当时李世杰同学在我们小组学习,由我负责指导他熟悉基本操作,所以他参与了这部分研究工作)。其中,实验数据(**2ab-2am**, **2ao-2ap**)引用了李世杰的实验数据^[44]。由于李世杰同学在他的硕士毕业论文里面已经详细论述了电子效应,官能团兼容性等,所以在这里不再赘述,只针对本人获得的数据进行讨论。实验结果表明,对于蔡基这种大位阻高芳香性基团,这个反应也是能顺利进行的(**2an**, Table 2-2);同时也发现对于二苯基-2-吡啶磷反应也能以 91% 的收率得到目标产物(**2aq**, Table 2-2)。

Table 2-2. 芳基磷化合物的底物普适性研究^a

^a A solution of **1** (0.2 mmol) and 4-phenylthioxanthone (5 mol%) in MeOH (30 mL) was irradiated by a 23 W household lamp at rt under air atmosphere (1 atm). Isolated yield was reported. ^b Reactions were carried out in a mixed solvent of CH₂Cl₂ (5 mL) and CH₃OH (25 mL).

另外，也对含有烷基的三价有机磷的底物普适性进行了研究，发现单烷基双芳基有机磷(**3aa**, Table 2-3)，双烷基单芳基有机磷(**3ab**, Table 2-3)，三烷基有机磷(**3ac**, Table 2-3)都能够在标准条件下很好地生成五价有机磷氧化物。这说明这个

反应不仅仅适用于芳基磷化合物，同样也适用于脂肪族的三价磷化合物。

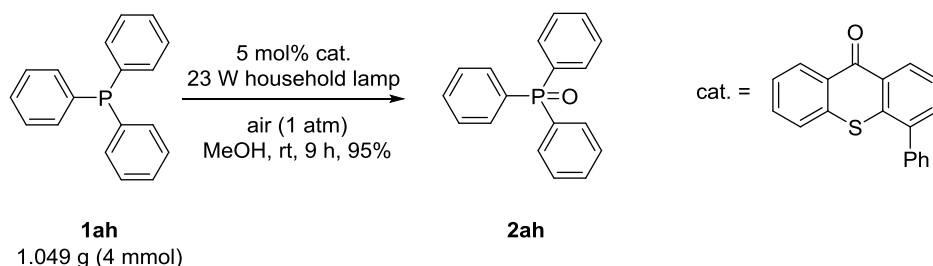
Table 2-3. 脂肪族三价磷的底物普适性研究^a

$\text{R}_3\text{P} \quad \textbf{3} \xrightarrow[\text{MeOH, rt}]{\substack{5 \text{ mol\% cat.} \\ 23 \text{ W household lamp} \\ \text{air (1 atm)}}} \text{R}_3\text{P=O} \quad \textbf{4}$		cat. =
Substrate	Product	
3aa	4aa , 80 min, 99%	
3ab	4ab , 1 h, 98%	
3ac	4ac , 1 h, 98%	

^a A solution of **3** (0.2 mmol) and 4-phenylthioxanthone (5 mol%) in MeOH (30 mL) was irradiated by a 23 W household lamp at rt under air atmosphere (1 atm). Isolated yield was reported.

2.3.3 克级反应的研究

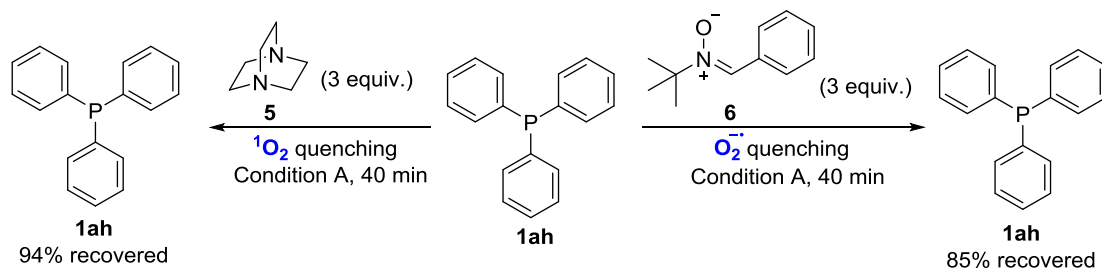
接下来，将反应规模扩大 20 倍，反应物投料量达到了克级水平，反应产率依然达到了优秀(Scheme 2-14)。与毫克级反应的产率相比，没有明显区别。仅仅是由于反应物浓度的提高，导致气体交换效率下降，这也仅仅使反应时间有所延长而已。这一结果表明，该反应在合成化学上将有较为广阔的应用前景。



Scheme 2-14 克级反应

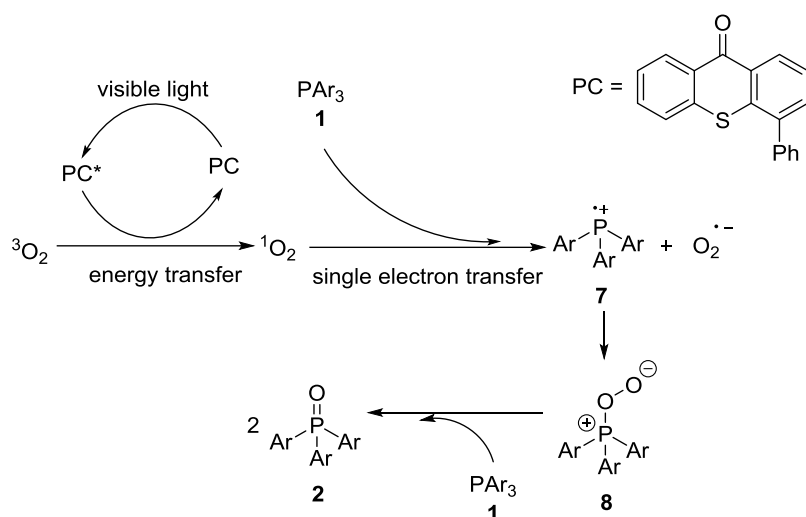
2.3.4 反应机理研究

为了研究该反应的机理，做了两个重要的淬灭实验(Scheme 2-15)。首先，向标准反应体系中加入 3 当量的单线态氧抑制剂(**5**)^[45]，结果显示三苯基磷 **1ah** 在 **5** 的作用下，并无氧化产物三苯基氧膦(**2ah**)生成，仅仅以 94% 的分离产率回收了原料，该反应受到了完全抑制，说明在该反应过程中存在着单线态氧，即单线态的氧是该反应的一个关键中间体。随后，又向标准反应体系中加入 3 当量的超氧阴离子自由基淬灭剂(**6**)^[46]，仍然没有氧化产物 **2ah** 生成，仅仅回收了 85% 的原料，反应受到了完全抑制，这是体系中存在超氧阴离子自由基的有力证据，即超氧阴离子自由基也是该反应的一个关键中间体。通过这两个淬灭实验，证实了单线态氧和超氧阴离子自由基都是这个反应的关键中间体。



Scheme 2-15 淬灭实验

根据以上实验和相关文献报道^[36, 47, 48, 49]，我们推测了一个可能的反应机理：在可见光的激发下，可见光催化剂 4-苯基硫杂蒽酮(PC)吸收光子后达到激发态(PC*)，激发态下的 PC* 能量非常高，能够通过碰撞的形式将能量传递给三线态氧($^3\text{O}_2$)，使它能够激发成单线态氧($^1\text{O}_2$)，单线态氧氧化能力大幅提高，它能够攫取三芳基磷的磷原子孤对电子上的一个电子，完成单电子转移过程，从而生成含磷的阳离子自由基 **7** 和超氧阴离子自由基，含磷的阳离子自由基 **7** 和超氧阴离子自由基进一步反应可生成含磷氧键的中间体 **8**，**8** 再与另一分子的三芳基磷反应，生成 2 分子的最终目标产物三芳基磷氧化合物 **2** (Scheme 2-16)。



Scheme 2-16 可能的反应机理

2.4 本章小结

在这一部分的研究工作中,发展了一种新型的有机小分子可见光催化剂,它是催化有机三价磷氧化到有机五价磷氧化合物的高效绿色方法。在这个过程中,对反应条件进行了详细优化,获得了该反应体系的最佳反应条件。在最优的反应条件下,通过控制实验,发现催化剂、光照均为不可或缺的要害,证明该氧化过程是一个可见光诱导的催化反应。

之后,在最优反应条件下对底物普适性进行了研究,该反应受底物取代基效应的影响不大;反应的官能团兼容性好;另外,这个反应除适用于芳香体系外,还同样适用于脂肪体系;由此可见,这个反应的普适性是非常好的。

克级实验结果表明,该反应扩大量后也能顺利进行,产率保持不变,体现了该反应在合成化学上具有很好的应用前景。

最后,又通过实验证明了单线态氧和超氧阴离子自由基都是反应的关键中间体。根据实验结果和相关文献报道,推测了一个可能的单线态氧和超氧阴离子自由基参与的反应机理。

这些研究工作为本论文的后续研究工作奠定了基础。

2.5 参考文献

- [1] Gilard V, Martino R, Malet-Martino M, Niemeyer U, Pohl J. Chemical stability and fate of the cytostatic drug ifosfamide and its N-dechloroethylated metabolites in acidic aqueous solutions [J]. *J. Med. Chem.*, **1999**, 42: 2542-2560.
- [2] O'Brien C J, Tellez J L, Nixon Z S, Kang L J, Carter A L, Kunkel S R, Przeworski

- K C, Chass G A. Recycling the waste: the development of a catalytic wittig reaction [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48: 6836-6839.
- [3] Zhao D, Wang R. Recent developments in metal catalyzed asymmetric addition of phosphorus nucleophiles [J]. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41: 2095-2108.
- [4] Clarion L, Jacquard C, Sainte-Catherine O, Loiseau S, Filippini D, Hirlemann M, Volle J, Virieux D, Lecouvey M, Pirat J, Bakalara N. Oxaphosphinanes: new therapeutic perspectives for glioblastoma [J]. *J. Med. Chem.*, **2012**, 55: 2196-2211.
- [5] Hibner-Kulicka P, Joule J A, Skalika J, Balczewski P. Recent studies of the synthesis, functionalization, optoelectronic properties and applications of dibenzophospholes [J]. *RSC Adv.*, **2017**, 7: 9194-9236.
- [6] Karl D M. Aquatic ecology: Phosphorus, the staff of life [J]. *Nature*, **2000**, 406: 31-33.
- [7] George A, Veis A. Phosphorylated proteins and control over apatite nucleation, crystal growth, and inhibition [J]. *Chem. Rev.*, **2008**, 108: 4670-4693.
- [8] Ward T J, Ward K D. Chiral separations: a review of current topics and trends [J]. *Anal. Chem.*, **2011**, 84: 626-635.
- [9] Sues P E, Lough A J, Morris R H. Synthesis, characterization, and activity of Yttrium(III) nitrate complexes bearing tripodal phosphine oxide and mixed phosphine- phosphine oxide ligands [J]. *Inorg. Chem.*, **2012**, 51: 9322-9332.
- [10] Karsch H H. Funktionelle trimethylphosphinderivate 16. Über die reaktion von tertiären phosphinen mit methylenhalogeniden [J]. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **1982**, 12: 217-225.
- [11] Poh S, Hernandez R, Inagaki M, Jessop P G. Oxidation of phosphines by supercritical nitrous oxide [J]. *Org. Lett.*, **1999**, 1: 583-585.
- [12] Yasui S, Tojo S, Majima T. Reaction of triarylphosphine radical cations generated from photoinduced electron transfer in the presence of oxygen [J]. *J. Org. Chem.*, **2005**, 70: 1276-1280.
- [13] Yasui S, Yamazaki S. Intramolecular stabilization of the phosphine radical cation by the second phosphorus atom during the photooxidation of diphosphines: ^{31}P NMR spectroscopic analysis [J]. *Chem. Lett.*, **2015**, 44: 422-424.
- [14] Yamada T, Suzuki K, Hashimoto K, Ikeno T. N_2O oxidation of phosphines catalyzed by low-valent nickel complexes [J]. *Chemistry Lett.*, **1999**, 10: 1043-1044.
- [15] Elson K E, Jenkins I D, Loughlin W A. Polymer-supported triphenylphosphine ditriflate: a novel dehydrating reagent [J]. *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45: 2491-2493.

- [16] Bergin E, O'Connor C T, Robinson S B, McGarrigle E M, O'Mahony C P, Gilheany D G. Synthesis of P-stereogenic phosphorus compounds. Asymmetric oxidation of phosphines under Appel conditions [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129: 9566-9567.
- [17] Woźniak L A, Stec W J. Oxidation in organophosphorus chemistry: potassium peroxymonosulphate [J]. *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40: 2637-2640.
- [18] Peng W, Shreeve J M. Rapid and high yield oxidation of phosphine, phosphite and phosphinite compounds to phosphine oxides, phosphates and phosphinates using hypofluorous acid-acetonitrile complex [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, **2005**, 126: 1054-1056.
- [19] Chen Q, Zeng J, Yan X, Huang Y, Du Z, Zhang K, Wen C. Mild and efficient oxidation of phosphorus(III) compounds with Selectfluor [J]. *Tetrahedron Lett.*, **2016**, 57: 3379-3381.
- [20] Javanshir Z, Ghammamy S, Mehrani K, Maleki S, Siavoshi F. Propyltriphenylphosphonium chlorotrioxochromate(VI): a mild and efficient oxidant for oxidation of organic substrates [J]. *Asian J. Chem.*, **2008**, 20: 1791-1794.
- [21] Chaudhuri M K, Dehury S K, Hussain S, Duarah A, Gogoi N, Kantamb M L. 3,5-Dimethylpyrazolium fluorochromate(VI)-catalysed oxidation of organic substrates by hydrogen peroxide under solvent-free conditions [J]. *Adv. Synth. Catal.*, **2005**, 347: 1349-1352.
- [22] Beloglazkina E K, Majouga A G, Moiseeva A A, Zyk N V, Zefirov N S. Oxidation of triphenylphosphine and norbornene by nitrous oxide in the presence of $\text{Co}^{\text{II}}\text{LCl}_2$ [L = 3-phenyl-5-(2-pyridylmethylidene)-2-thiohydantoin]: the first example of Co^{II} -catalyzed alkene oxidation by N_2O [J]. *Mendeleev Commun.*, **2009**, 19, 69-71.
- [23] Narayanam J M R, Stephenson C R. Visible light photoredox catalysis: applications in organic synthesis [J]. *J. Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40: 102-113.
- [24] Prier C K, Rankic D A, MacMillan D W C. Visible light photoredox catalysis with transition metal complexes: applications in organic synthesis [J]. *Chem. Rev.*, **2013**, 113: 5322-5363.
- [25] Skubi K L, Blum T R, Yoon T P. Dual catalysis strategies in photochemical synthesis [J]. *Chem. Rev.*, **2016**, 116: 10035-10074.
- [26] Deng X, Li Z, García H. Visible light induced organic transformations using metal-organic-frameworks (MOFs) [J]. *Chem. Eur. J.*, **2017**, 23: 11189-11209.
- [27] Chaudhary R, Natarajan P. Visible light photoredox activation of sulfonyl

- chlorides: applications in organic synthesis [J]. *ChemistrySelect*, **2017**, 2: 6458-6479.
- [28] Mohapatra L, Parida K. A review of solar and visible light active oxobridged materials for energy and environment [J]. *Catal. Sci. Technol.*, **2017**, 7: 2153-2164.
- [29] Xie J, Jin H, Hashmi A S K. The recent achievements of redox-neutral radical C-C cross-coupling enabled by visible-light [J]. *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, 46: 5193-5203.
- [30] Nicewicz D A, MacMillan D W C. Merging photoredox catalysis with organocatalysis: the direct asymmetric alkylation of aldehydes [J]. *Science*, **2008**, 322: 77-80.
- [31] Wang L, Ma Z, Wei X, Meng Q, Yang D, Du S, Chen Z, Wu L, Liu Q. Synthesis of 2-substituted pyrimidines and benzoxazoles via a visible-light-driven organocatalytic aerobic oxidation: enhancement of the reaction rate and selectivity by a base [J]. *Green Chem.*, **2014**, 16: 3752-3757.
- [32] Talla A, Driessen B, Straathof N J W, Milroy L, Brunsveld L, Hessel V, NoÜla T. Metal-free photocatalytic aerobic oxidation of thiols to disulfides in batch and continuous-flow [J]. *Adv. Synth. Catal.*, **2015**, 357: 2180-2186.
- [33] Ren L, Yang M, Tung C, Wu L, Cong H. Visible-light photocatalysis employing dye-sensitized semiconductor: selective aerobic oxidation of benzyl ethers [J]. *ACS Catal.*, **2017**, 7: 8134-8138.
- [34] Pagire S K, Kreitmeier P, Reiser O. Visible-light-promoted generation of α -ketoradicals from vinylbromides and molecular oxygen: an unprecedented synthesis of indenones and dihydroindeno[1,2-c]chromenes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56: 10928-10923.
- [35] Chen Y, Wang Z U, Wang H, Lu J, Yu S, Jiang H. Singlet oxygen-engaged selective photo-oxidation over Pt nanocrystals/porphyrinic MOF: the roles of photothermal effect and Pt electronic state [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139: 2035-2044.
- [36] Zhang Y, Ye C, Li S, Ding A, Gu G, Guo H. Eosin Y-catalyzed photooxidation of triarylphosphines under visible light irradiation and aerobic conditions [J]. *RSC Adv.*, **2017**, 7: 13240-13243.
- [37] Yang S, Li P, Wang Z, Wang L. Photoinduced oxidative formylation of *N,N*-dimethylanilines with molecular oxygen without external photocatalyst [J]. *Org. Lett.*, **2017**, 19: 3386-3389.
- [38] Prokop K A, Goldberg D P. Generation of an isolable, monomeric

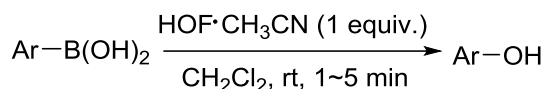
- manganese(V)-oxo complex from O₂ and visible light [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134: 8014-8017.
- [39] Zhang D, Ye B, Ho D G, Gao R, Selke M. Chemistry of singlet oxygen with arylphosphines [J]. *Tetrahedron*, **2006**, 62: 10729-10733.
- [40] Zhang D, Celaje J A, Agua A, Doan C, Stewart T, Bau R, Selke M. Photooxidation of mixed aryl and biarylphosphines [J]. *Org. Lett.*, **2010**, 12: 3100-3103.
- [41] Gao R, Ho D G, Dong T, Khuu D, Franco N, Sezer O, Selke M. Reaction of arylphosphines with singlet oxygen: intra- vs intermolecular oxidation [J]. *Org. Lett.*, **2001**, 3: 3719-3722.
- [42] Ohkubo K, Nanjo T, Fukuzumi S. Photocatalytic electron-transfer oxidation of triphenylphosphine and benzylamine with molecular oxygen via formation of radical cations and superoxide ion [J]. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2006**, 79: 1489-1500.
- [43] Ye C, Zhang Y, Ding A, Hu Y, Guo H. Visible light sensitizer-catalyzed highly selective photo oxidation from thioethers into sulfoxides under aerobic condition [J]. *Sci. Rep.*, **2018**, 8: 2205.
- [44] 李世杰. 基于单线态氧的可见光敏化反应研究[D]. 抚顺: 辽宁石油化工大学: 2017 [2017-06].
- [45] Guo J, Yang D, Guan Z, He Y. Chlorophyll-catalyzed visible-light-mediated synthesis of tetrahydroquinolines from *N,N*-dimethylanilines and maleimides [J]. *J. Org. Chem.*, **2017**, 82: 1888-1894.
- [46] Kim S, Liu Y, Nash K M, Zweier J L, Rockenbauer A, Villamena F A. Fast reactivity of a cyclic nitron-calix[4]pyrrole conjugate with superoxide radical anion: theoretical and experimental studies [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132: 17157-17173.
- [47] Ding A, Wang Y, Rios R, Sun J, Li H, Guo H. Catalyst-free photooxidation of triarylphosphines under aerobic conditions [J]. *J. Saudi Chem. Soc.*, **2015**, 19: 706-709.
- [48] Tsuji S, Hondo M, Ishiguro K, Sawaki Y. Phosphadioxirane intermediates in the reaction of singlet oxygen with phosphites and phosphines [J]. *J. Org. Chem.*, **1993**, 58: 5055-5059.
- [49] Li W, Xie Z, Jing X. Bodipy photocatalyzed oxidation of thioanisole under visible light [J]. *Catal. Commun.*, **2011**, 16: 94-97.

第三章 硫杂蒽酮类化合物催化芳基硼酸有氧光氧化反应研究

3.1 前言

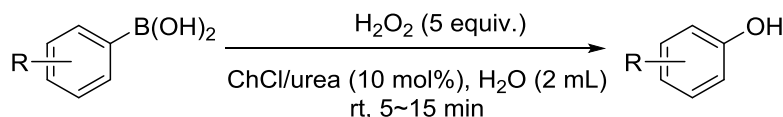
硼酸氧化为酚类或醇类化合物已有较多的文献报道^[1-6]。其中关于芳基硼酸参与的转化研究最为广泛,并且也是合成中间体苯酚和重要化工原料的有效方法^[7-8]。化学家们主要是利用氧化剂来实现硼酸到酚类或醇类化合物的转化。常用的氧化剂主要包括高价态卤素化合物^[9-12]、过氧化物^[13-16]、臭氧^[17]、*N*-氧化物^[18]等。然而,这些方法并不环保,因为产生了大量的废物。例如:

2013 年, Rozen^[12]利用等当量的高价态的卤素化合物 $\text{HOF} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ 作为氧化剂,可以快速地将硼酸氧化为酚(Scheme 3-1)。反应结束后,氧化剂无法回收,这样就会产生大量的废弃物,对环境不友好。



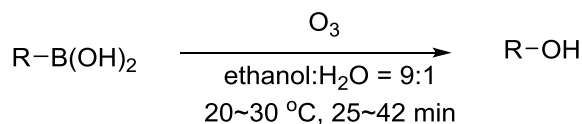
Scheme 3-1 $\text{HOF} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ 氧化硼酸羟化反应

2013 年, He^[15]利用 5 个当量的双氧水高效快速地将芳基硼酸氧化成酚(Scheme 3-2)。反应结束后,过量的双氧水对环境不友好,不符合绿色化学的需求。



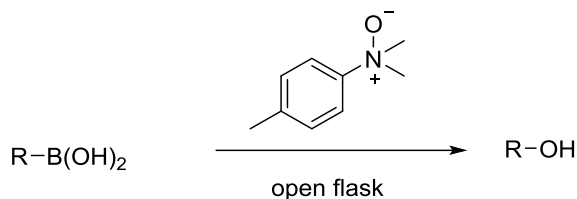
Scheme 3-2 H_2O_2 氧化硼酸羟化反应

2015 年, Sadashiva^[17]利用 O_3 将硼酸氧化成酚类或醇类化合物(Scheme 3-3)。该方法简单、高效、不需要过渡金属催化剂,多种官能团相容,但是需要采用大量的臭氧,对环境有一定的伤害。



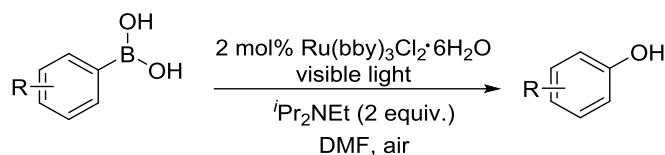
Scheme 3-3 O_3 氧化硼酸羟化反应

2012 年, Falck^[18]利用过量的 *N*-氧化物作为氧化剂,反应非常高效地进行(Scheme 3-4)。但是,同样还是要面对高污染问题。


 Scheme 3-4 *N*-氧化物氧化硼酸羟化反应

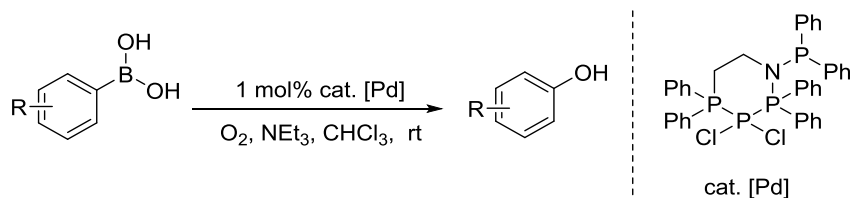
与上面的氧化剂相比,使用空气或者氧气作为氧化剂,无疑是更加绿色的方法。所以,使用空气或者氧气来氧化芳基硼酸是非常具有研究价值的。 $\text{Ru}^{[19-21]}$, $\text{Pd}^{[22]}$, $\text{Fe}^{[23]}$, $\text{Cu}^{[24-26]}$ 配合物或 $\text{Cu}^{[27]}$, $\text{Fe}^{[28]}$, $\text{Au}^{[29]}$ 纳米粒子等过渡金属催化剂已被证明是这一领域的有效催化剂。

2011 年, Xiao^[21]利用金属钌络合物作为催化剂,在可见光诱导下实现了芳基硼酸的氧化反应(Scheme 3-5)。在该反应中,二异丙基乙基胺作为还原剂,空气是氧化剂。



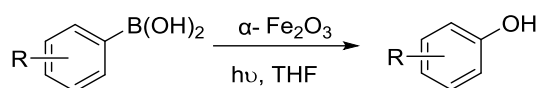
Scheme 3-5 钌催化的芳基硼酸氧化反应

2011 年, Lahiriz^[22]合成了一种含钯的络合物,并将其应用于芳基硼酸的氧化反应中(Scheme 3-6)。用 1 mol% 的钯催化剂,在氧气条件下,可以高效地将一系列的芳基硼酸氧化成苯酚的衍生物,且表现出了很高的底物普适性。



Scheme 3-6 钯催化的芳基硼酸氧化反应

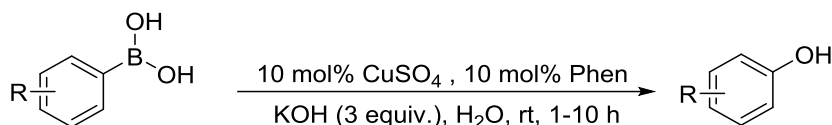
2014 年, Vishwakarma^[23]以 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为催化剂,在无配体和无碱条件下,在太阳光照射下, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化芳基硼酸快速氧化成酚,产率为 90-95% (Scheme 3-7)。



Scheme 3-7 铁催化的芳基硼酸氧化反应

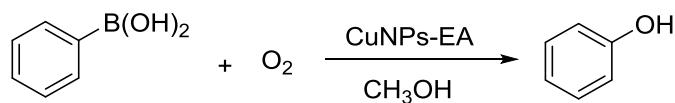
Hu^[25]在 2010 年首次报道了铜盐作为催化剂催化的芳基硼酸氧化反应(Scheme 3-8)。该反应中用 10 mol% 的硫酸铜为催化剂, 10 mol% 的 1,10-菲啰啉为配体, 3 当量的氢氧化钾为碱,在水溶液中反应。该反应具有很好的底物普适性和官能团兼容性,芳基硼酸、硼酸盐和硼酸酯都能进行该反应,以良好的收率

得到了相应的苯酚类化合物。然而，催化剂的合成是复杂的，过渡金属也对环境有害。



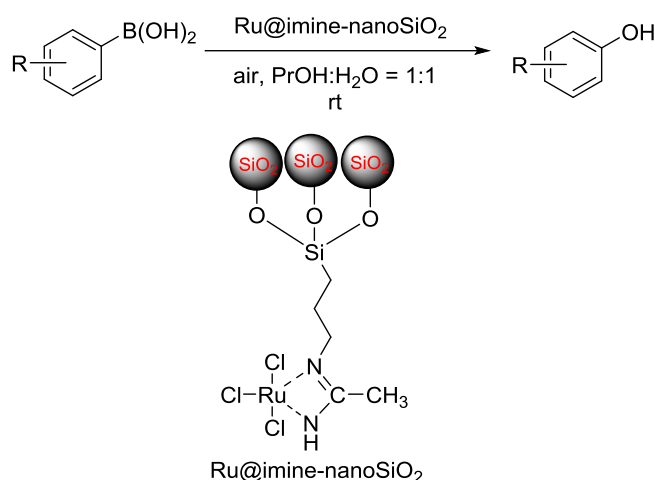
Scheme 3-8 铜催化的芳基硼酸氧化反应

2014 年, Pitchumani^[27]以纤维素(EA)为还原剂和稳定剂, 原位还原 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 制备了铜纳米粒子(CuNPs), 在不添加任何碱或配体的情况下将苯硼酸氧化成苯酚(Scheme 3-9)。在此反应中, CuNPs-EA 复合材料可重复使用。



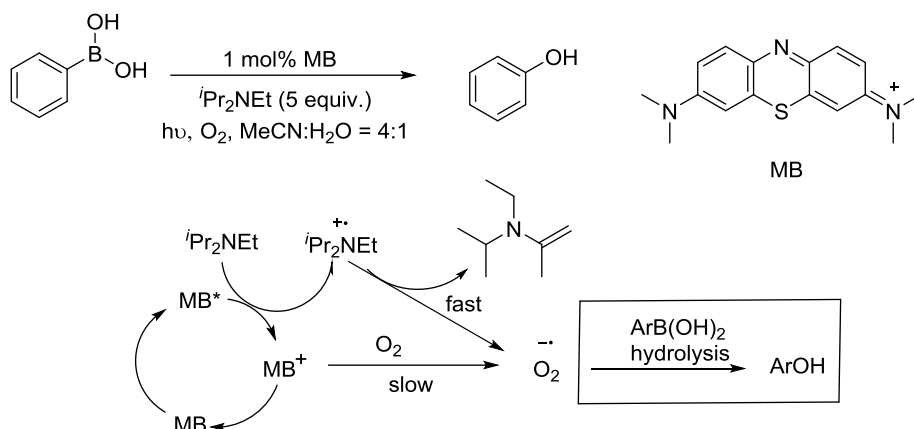
Scheme 3-9 铜纳米粒子催化的芳基硼酸氧化反应

2016 年, Bora^[19]以稻壳为原料, 用纳米二氧化硅固定 Ru(III)亚胺配合物催化芳基硼酸的好氧化羟化反应, 该反应可在室温下无碱条件下进行, 反应时间短, 反应介质水相, 产物产率高(Scheme 3-10)。这种多相催化剂可重复使用到第六个循环, 而不丧失活性。



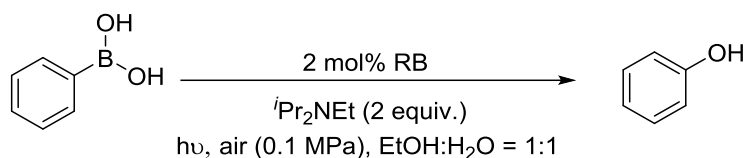
Scheme 3-10 钌负载材料催化的芳基硼酸氧化反应

使用过渡金属催化的光反应往往不需要加热, 且反应条件比较温和。不足之处在于催化剂通常还是贵金属, 这样就使得催化剂成本比较高。近十年来, 硼酸的光氧化羟化反应引起了人们的广泛关注。化学家们不断寻找和发展新的高效的无金属催化剂^[30-34]。2013 年, Scaiano^[30]用有机染料亚甲基蓝(Methylene Blue, MB)作为光催化剂, 催化芳基硼酸的氧化反应(Scheme 3-11)。与过渡金属相比, 该材料对环境无害且低成本。该反应可以获得非常高的产率。



Scheme 3-11 MB 催化的芳基硼酸氧化反应

2014 年, George^[33]用有机染料玫瑰红(Rose Bengal, RB)做催化剂催化该类反应(Scheme 3-12)。使用空气代替氧气反应也能顺利进行。



Scheme 3-12 RB 催化的芳基硼酸氧化反应

在前面一章中,用 4-苯基硫杂蒽酮作为可见光催化剂,在 23 W 台灯照射下,经历了光氧化还原中的能量转移过程实现了有机三价磷到有机五价磷氧化物的转化。而根据上面这些文献报道,在可见光催化剂催化下,对硼酸的有氧光氧化是经历电子转移过程实现了到酚或醇的转化。于是,在这一章中研究硫杂蒽酮作为可见光催化剂,经历电子转移过程实现可见光诱导的有氧光氧化反应。于是将硫杂蒽酮衍生物作为硼酸有氧光氧化反应的可见光催化剂。在这个过程中,光催化剂可能涉及电子转移过程。它有可能激活氧气经历超氧阴离子自由基从而实现氧化反应。基于这一设想,进行了如下研究工作。

3.2 硼酸氧化为苯酚反应

为了验证这一想法的可行性,以 4-氟苯硼酸(**2aa**)作为模型底物进行了尝试:向干燥的 25 mL Schlenk 瓶中依次加入 **2aa** (70 mg, 0.5 mmol), 硫杂蒽酮(**1aa**) (5 mg, 5 mol%), $i\text{Pr}_2\text{NEt}$ (165 μL , 1 mmol)和 DMC (5 mL)。在氧气中,用紫光 LED 对混合物进行照射。TLC 监测反应进程,待反应结束后,用水泵旋出溶剂,硅胶干法上样,用硅胶快速柱层析(淋洗剂: PE:EA = 8:1 \rightarrow 5:1),得到 **3aa** 固体(54 mg, 96%);

对氟苯酚(**3aa**), $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 6.96-6.88 (m, 2 H), 6.80-6.73 (m,

2 H), 5.18 (brs, 1 H)。

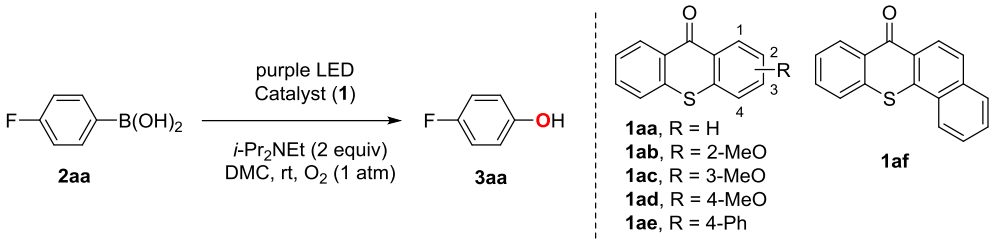
3.3 结果与讨论

3.3.1 反应条件优化

3.3.1.1 催化剂对反应的影响

首先,选取 0.5 mmol 对氟苯硼酸(**2aa**)做为该反应的标准底物,硫杂蒽酮(**1aa**)作为催化剂,DMC (5 mL)作溶剂, $i\text{-Pr}_2\text{NEt}$ (2 equiv.)作为电子给体,在氧气氛中,采用紫色 LED 光源进行实验。光照 8 小时后,利用 ^{19}F NMR 对反应混合物进行分析,发现反应以 84%的核磁产率得到对氟苯酚(**3aa**) (Entry 1, Table 3-1)。在此基础上,对催化剂的结构进行改造以期提高反应的催化效率(Entries 1-6, Table 3-1)。在硫杂蒽酮不同位置上引入一个甲氧基基团(Entries 2-4, Table 3-1),其中只有当 4-甲氧基硫杂蒽酮作为催化剂时,核磁收率达到 91% (Entry 4, Table 3-1)。

Table 3-1. 催化剂对反应的影响 ^a

			
Entry	1 (mol%)	Time (h)	Yield (%) ^b
1	1aa (5)	8	84
2	1ab (5)	12	70 (8) ^c
3	1ac (5)	12	41 (56) ^c
4	1ad (5)	5	91
5	1ae (5)	6	94
6	1af (5)	3.5	>99

^a The reactions were carried out using **2aa** (0.5 mmol) in DCM (5 mL), irradiated by purple LED under O_2 (1 atm) atmosphere at rt. ^b Yield determined by ^{19}F NMR analysis using trifluoromethylbenzene as internal standard. ^c Recovered yield of **2aa** determined by ^{19}F NMR analysis using trifluoromethylbenzene as internal standard.

而当在 4 位上引入一个苯基基团时,核磁收率又略有提高(Entry 5, Table 3-1)。接着,又尝试用萘环代替了一个苯基来扩展共轭体系,在 3.5 h 内完全转化,核磁产率超过 99% (Entry 6, Table 3-1)。因此,选择苯并硫杂蒽酮(**1af**)作为进一步优化的最佳催化剂。

3.3.1.2 溶剂对反应的影响

在确定最佳催化剂后,接下来考察溶剂对反应的影响。分别筛选了一些绿色溶剂进行了优化(Table 3-2)。当选用甲基叔丁基醚(MTBE)作为溶剂时,反应的产率为 85%(Entry 2, Table 3-2),远远低于碳酸二甲酯(DMC)的产率;而当选用甲醇或丙酮作为溶剂时,两者的产率相差不大 (Entries 3 and 4, Table 3-2),但是反应时间相对 DMC 的要延长一些;当用乙酸乙酯作溶剂时,该反应的产率为 97% (Entry 5, Table 3-2)。综合考虑反应时间和产率,最终,选取 DMC 为最佳的反应溶剂。

Table 3-2. 溶剂对反应的影响 ^a

Entry	Solvent	Time (h)	Yield (%) ^b
1	DMC	3.5	>99
2	MTBE	4.5	85
3	MeOH	6	93
4	Acetone	4.5	94
5	EtOAc	5	97

^a The reactions were carried out using **2aa** (0.5 mmol) in solvent (5 mL), irradiated by purple LED under O₂ (1 atm) atmosphere at rt. ^b Yield determined by ¹⁹F NMR analysis using trifluoromethylbenzene as internal standard.

3.3.1.3 给电子体对反应的影响

在确定最佳催化剂是 **1af**, 最佳溶剂是 DMC 后, 又对给电子体对反应的影响进行了考察。当用 ^tPr₂NEt 作电子给体时, 反应产率大于 99% (Entry 1, Table 3-3);

而当选用另一种叔胺 NEt_3 时, 反应产率也有 97% (Entry 2, Table 3-3); 当选用二级胺 $i\text{Pr}_2\text{NH}$ 时, 反应产率大幅降低(Entry 3, Table 3-3); 当选用氨水时, 反应得到一个更低的产率, 反应 8 h 后, 回收到 76% 的原料(Entry 4, Table 3-3)。于是, 最终选择 $i\text{Pr}_2\text{NEt}$ 作为反应的最优电子给体。接下来, 尝试降低 $i\text{Pr}_2\text{NEt}$ 的用量, 考察对反应的影响。从实验结果可以看出, 降低 $i\text{Pr}_2\text{NEt}$ 的量, 反应可以进行, 但反应时间会明显延长(Entries 5-6, Table 3-3)。最后, 确定 $i\text{Pr}_2\text{NEt}$ 的用量的为 2 当量。

Table 3-3. 给电子体对反应的影响^a

Entry	e-donor (equiv.)	Time (h)	Yield (%) ^b
1	$i\text{Pr}_2\text{NEt}$ (2)	3.5	>99
2	NEt_3 (2)	5	97
3	$i\text{Pr}_2\text{NH}$ (2)	8	59 (33) ^c
4	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2 mL)	8	22 (76) ^c
5	$i\text{Pr}_2\text{NEt}$ (1)	8	87 (10) ^c
6	$i\text{Pr}_2\text{NEt}$ (0.5)	8	67 (29) ^c

^a The reactions were carried out using **2aa** (0.5 mmol) in solvent (5 mL), irradiated by purple LED under O_2 (1 atm) atmosphere at rt. ^b Yield determined by ^{19}F NMR analysis using trifluoromethylbenzene as internal standard. ^c Recovered yield of **2aa** determined by ^{19}F NMR analysis using trifluoromethylbenzene as internal standard.

3.3.1.4 催化剂添加量对反应的影响

实验结果表明, 即使催化剂用量降低到 1 mol%, 该反应也可以以优秀的产率得到目标产物(Entry 3, Table 3-4)。于是, 最终选取 1 mol% 作为最佳催化剂用量。而当该反应不再采用氧气氛, 而是直接敞口放置空气中时, 反应同样以非常优秀的产率得到 **3aa**, 但是反应时间略有延长 (Entry 4, Table 3-4)。最后又做了两个重要的控制实验。当反应体系中不添加催化剂时, 该反应不能进行(Entry 5,

Table 3-4); 而当将该反应放置于黑暗环境中时, 反应也不能进行(Entry 6, Table 3-4)。说明该反应是一个可见光诱导的催化氧化反应。同时将这种方法与用传统的 Brown 氧化^[35]做了一个对比, 发现在相同的反应时间内 Brown 氧化反应, 只得到了 71%的产率(Entry 7, Table 3-4), 远低于苯并硫杂蒽酮作为催化剂时的有氧光氧化反应的最优产率(Entry 4, Table 3-4)。这表明该方法, 反应效率高, 反应条件也温和。

最终确定了该反应的最佳条件 Condition A: 1 mol%的 **1af**, 2 当量的 $i\text{-Pr}_2\text{NEt}$, DMC, 空气氛, 紫色 LED 光照, 反应温度为室温。

Table 3-4. 催化剂用量对反应的影响 ^a

Entry	1af (mol%)	e-donor (equiv.)	Time (h)	Yield (%) ^b
1	1af (5)	$i\text{-Pr}_2\text{NEt}$ (2)	3.5	>99
2	1af (3)	$i\text{-Pr}_2\text{NEt}$ (2)	5.5	99
3	1af (1)	$i\text{-Pr}_2\text{NEt}$ (2)	6.5	96
4 ^d	1af (1)	$i\text{-Pr}_2\text{NEt}$ (2)	8.5	96 (96) ^e
5 ^d	--	$i\text{-Pr}_2\text{NEt}$ (2)	10	0 (96) ^c
6 ^{d,f}	1af (1)	$i\text{-Pr}_2\text{NEt}$ (2)	16	0 (99) ^c
7 ^g	--	--	8.5	71

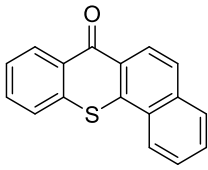
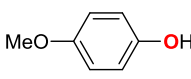
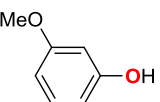
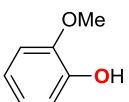
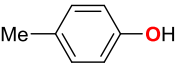
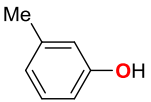
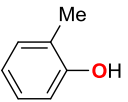
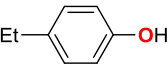
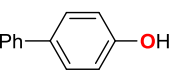
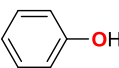
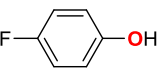
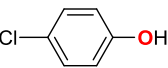
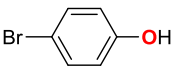
^a The reactions were carried out using **2aa** (0.5 mmol) in solvent (5 mL), irradiated by purple LED under O₂ (1 atm) atmosphere at rt. ^b Yield determined by ¹⁹F NMR analysis using trifluoromethylbenzene as internal standard. ^c Recovered yield of **2aa** determined by ¹⁹F NMR analysis using trifluoromethylbenzene as internal standard. ^d The reaction was carried out in the open air. ^e Isolated yield of **3aa**. ^f The reaction was carried out without light. ^g The reaction was carried out using 30% H₂O₂ aq. (1.2 equiv.) and 3M NaOH aq. (3 equiv.).

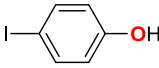
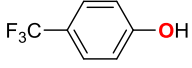
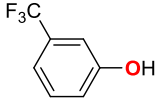
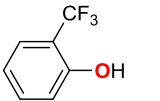
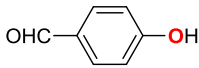
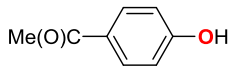
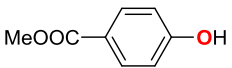
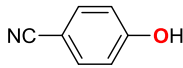
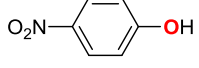
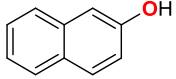
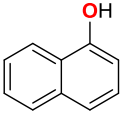
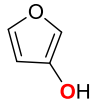
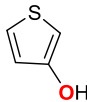
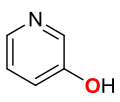
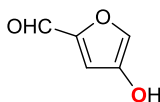
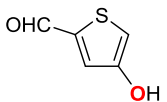
3.3.2 底物普适性研究

首先, 在苯环的不同位置引入强给电子基团甲氧基, 不论甲氧基处于对位、

间位还是邻位时,反应都能以同样优秀的产率得到目标产物(**3ab-3ad**, Table 3-5),实验数据表明甲氧基的位置对反应产率没有影响。当苯环上连有弱的给电子基团时,反应也同样以优秀的产率得到目标产物(**3ae-3ai**, Table 3-5)。苯环上没有取代基(**3aj**, Table 3-5)或连有弱拉电子基团卤素原子时,反应同样也以优秀的产率得到目标产物(**3aa, 3ak-m**, Table 3-5)。当苯环上连有强拉电子基团三氟甲基(**3an-3ap**, Table 3-5),甲酰基(**3aq**, Table 3-5),乙酰基(**3ar**, Table 3-5),甲氧羰基(**3as**, Table 3-5),腈基(**3at**, Table 3-5),硝基(**3au**, Table 3-5)时,反应同样以优秀的产率得到目标产物。实验结果表明,该反应无明显的电子效应,同时也说明该反应官能团兼容性非常好。而用传统的芳基卤代物亲核取代合成苯酚的方法,底物的普适性并不高,一般仅限于缺电子化合物。所以,相比于传统的方法,这个反应可以将底物范围扩展到富电子的芳环上,这无疑是对合成苯酚类化合物方法的一个重要补充。同时,这个氧化反应对于类似卤素、醛基、羰基、腈基、硝基等官能团在该条件下都表现出很好的兼容性,而这些基团又是非常容易参与各种化学转换,为化合物的进一步衍生化提供了一个契机。接下来,进一步将苯环体系扩展到萘基, α -和 β -萘酚(**3av-3aw**, Table 3-5)的产率都很高。令人遗憾的是,此反应不适用于呋喃(**3ax, 3ba**, Table 3-5),噻吩(**3ay, 3bb**, Table 3-5),吡啶(**3az**, Table 3-5)体系。

Table 3-5. 硼酸 **2** 的光反应.^a

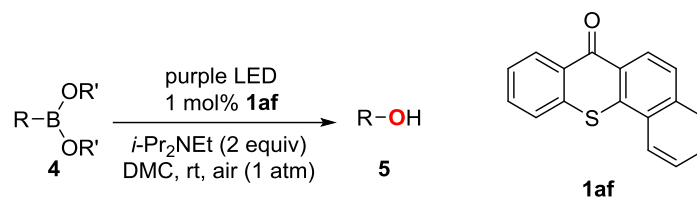
$\text{Ar}-\text{B}(\text{OH})_2 \xrightarrow[\text{DMC, rt, air (1 atm)}]{\text{purple LED, 5 mol \% } \mathbf{1af}, i\text{-Pr}_2\text{NEt (2 equiv.)}} \text{Ar}-\text{OH} \quad \mathbf{3}$			
			
1af			
 3ab 4 h, 95%	 3ac 4 h, 94%	 3ad 4.5 h, 92%	 3ae 5.5 h, 94%
 3af 5.5 h, 91%	 3ag 6 h, 93%	 3ah 5 h, 93%	 3ai 4 h, 95%
 3aj 4 h, 94%	 3aa 8.5 h, 96%	 3ak 7 h, 95%	 3al 6.5 h, 96%

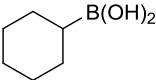
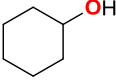
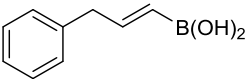
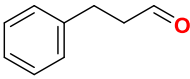
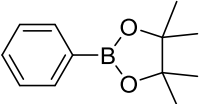
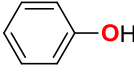
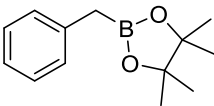
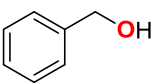
 3am 4 h, 96%	 3an 4 h, 98%	 3ao 5 h, 93%	 3ap 5 h, 91%
 3aq 4 h, 92%	 3ar 4 h, 97%	 3as 5.5 h, 97%	 3at 4 h, 96%
 3au 4.5 h, 95%	 3av 4 h, 96%	 3aw 4 h, 91%	 3ax 5 h, not detected
 3ay 4 h, not detected	 3az 5 h, not detected	 3ba 4.5 h, not detected	 3bb 4 h, not detected

^aAll reactions were carried out using **2** (0.5 mmol), **1af** (1 mol%), and ^tPr₂NEt (2 equiv.) in DMC (5 mL) under purple LED irradiation at rt under air atmosphere (1 atm). Isolated yield was reported.

为了进一步拓宽底物普适性范围, 又对其它硼试剂进行尝试 (Table 3-6)。首先, 考察了环己基硼酸(**4aa**)。 **4aa** 可以顺利发生氧化反应, 并以 64% 的分离产率得到目标产物环己醇 **5aa**。产率之所以这么低, 主要是由于得到的环己醇的沸点相对较低, 在分离过程中, 特别是在旋转蒸发和真空干燥过程中可能会发生损失。在反应结束后用 ¹H NMR 监测反应, **5aa** 的核磁产率为 81%。这一数据也验证了分离产率低的主要原因是纯化过程中的损失。除了脂肪硼酸外, 也对(3-苯基丙烯-1-基)硼酸(**4ab**)以及芳基硼酸酯(**4ac**, **4ad**)进行了尝试, 在最优的反应条件下, **4ab**、**4ac** 和 **4ad** 都能够很好地应用于该反应。

Table 3-6. 其他硼酸 **4** 的光反应.^a

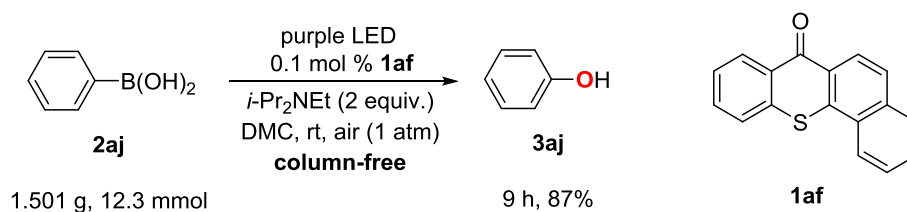


Substrate	Product
 4aa	 5aa , 4 h, 64% (81%) ^b
 4ab	 5ab , 6 h, 58% (82%) ^b
 4ac	 3aj , 4 h, 91%
 4ad	 5ad , 9 h, 96%

^a All reactions were carried out using **4** (0.5 mmol), **1af** (1 mol%), and *i*-Pr₂NEt (2 equiv) in DMC (5 mL) under purple LED irradiation at rt under air atmosphere (1 atm). Isolated yield was reported. ^b NMR yield determined by ¹H NMR (400 MHz) analysis of the crude reaction mixture using CH₂Br₂ (0.5 mmol) as internal standard.

3.3.3 克级反应的研究

为了验证该反应在合成上的实用性，将反应扩大到克级规模(Scheme 3-13)。在标准条件下，用 1.501 克苯硼酸进行反应，同时将催化剂的用量降至 0.1 mol%(原来的催化剂用量是 1 mol%)，反应依然可以顺利得到目标产物苯酚，同时产率也没有受到很大的影响(87% vs 94%)。这说明该反应在合成化学上有很强的实用性。



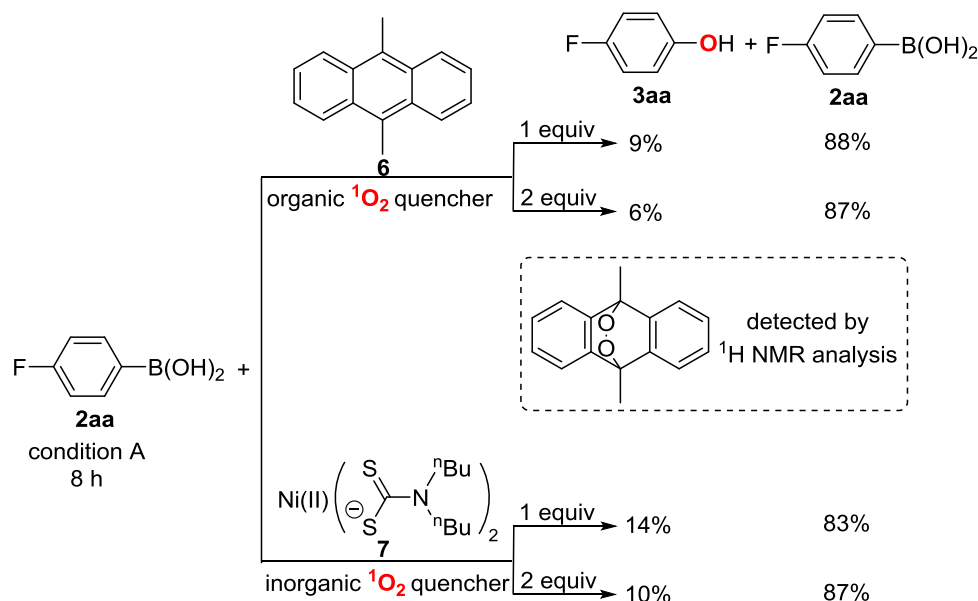
Scheme 3-13 克级反应实验

3.3.4 反应机理研究

用 **2aa** 做为反应原料，在标准反应体系中加入 9, 10-二甲基蒽(**6**)作为有机单线态氧抑制剂(Scheme 3-14)^[36, 37]。利用 ^1H NMR 分析反应混合物，可以观察到[4+2]-捕获产物(9, 10-二甲基-9, 10-二氢-9, 10-对二氧蒽)。同时也可以看到当加入 1 当量的 **6** 后，反应 8 小时，反应明显被抑制，只得到了 9% 的目标产物，而 88% 的原料被回收。而当加入 2 当量的 **6** 后，反应进一步被抑制，在反应 8 小时后，只得到了 6% 的目标产物，有 87% 的原料被回收。这一实验结果表明：单线态氧是该反应过程中的一种关键中间体。

接下来，向体系中加入镍(II)(**7**)^[38]作为无机的单线态氧抑制剂(Scheme 3-14)。加入 1 当量的 **7** 后，反应明显被抑制，仅有 14% 的目标产物生成，而有 83% 的原料被回收。当进一步提高单线态氧抑制剂用量，加入 2 当量的时候，反应进一步被抑制，仅有 10% 的目标产物生成，而有 87% 的原料被回收。这一实验结果也证明了：单线态氧是该反应过程中的一种关键中间体。

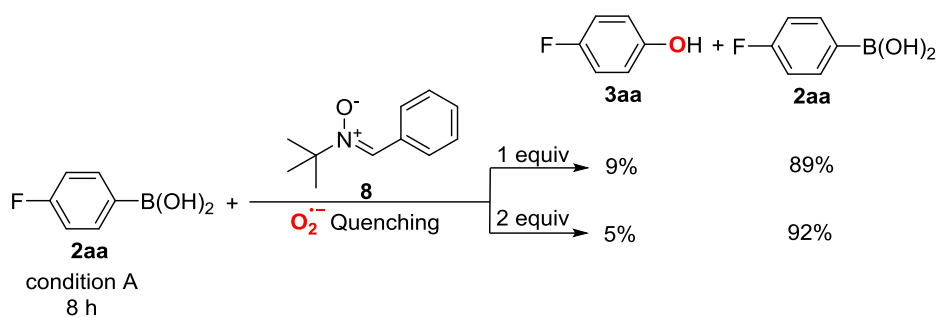
这两个实验结果都说明在加入单线态氧抑制剂后，该反应受到了明显抑制，整个过程中存在着单线态氧，即单线态的氧是这个反应的一个关键中间体。



Scheme 3-14 单线态氧抑制实验

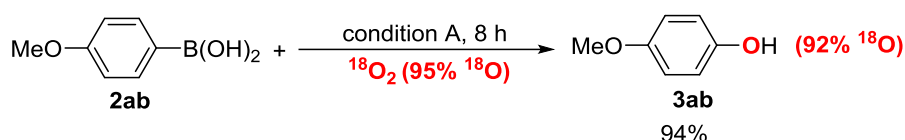
根据文献报道，*N*-叔丁基- α -苯基硝酮(**8**)被认为是超氧阴离子自由基的有效淬灭剂(Scheme 3-15)^[30-41]。于是，在反应体系中加入 1 当量的 **8**，反应 8 小时后，仅有 9 % 的目标产物生成，而有 89 % 的原料被回收；当加入 2 当量的 **8** 时，仅有 5 % 的目标产物生成，而有 92% 的原料被回收。这个实验结果说明该反应受到了明显抑制，整个过程中存在着超氧阴离子自由基，即超氧阴离子自由基是这个

反应的一个关键中间体。



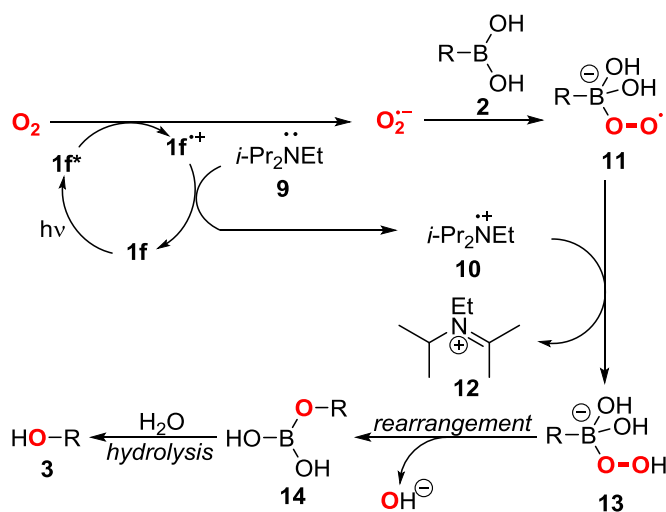
Scheme 3-15 超氧阴离子抑制实验

接下来, 在标准条件下对甲氧基苯硼酸(**2ab**)与 ^{18}O (95% ^{18}O)反应, 得到 ^{18}O 标记产物 **3ab** (92% ^{18}O), 分离产率为 94% (Scheme 3-16)。这一结果表明, 产物中的氧原子完全来自空气中的氧气。



Scheme 3-16 ^{18}O 标记实验

鉴于上述实验结果和相关文献报道^[21, 23, 30-34], 提出了如下一种可能的反应机理(Scheme 3-17)。首先, 在可见光的激发下, 光敏剂 **1f** 吸收光子后达到激发态(**1f***), 激发态的 **1f*** 能量非常高, 能够与氧气发生单电子转移, 生成超氧根自由基和 **1f** 正电荷自由基^[32, 42]。 **1f** 正电荷自由基攫取二异丙基乙基胺 **9** 上的电子而复原, 完成催化循环。超氧阴离子自由基和 **2** 进一步生成含硼氧键的中间体 **11**^[23]。中间体 **11** 从含氮的阳离子自由基 **10** 上得到一个氢原子生成中间体 **13**^[33], **13** 又进一步发生重排得到 **14**, **14** 经过水解得到最终产物 **3**^[32, 33, 43]。



Scheme 3-17 可能的反应机理

3.4 本章小结

在这一部分研究工作中,发展了一种新型可见光诱导的硼酸衍生物有氧光氧化反应。该方法以苯并硫杂蒽酮为非金属催化剂,碳酸二甲酯为绿色溶剂。该反应具有良好的产率和广泛的底物兼容性。不需要柱层析,可以很容易地进行克级反应。这些特点很好地满足了绿色化学的要求。

同时,通过实验证明了单线态氧和超氧阴离子自由基都是反应的关键中间体,根据实验结果和相关文献报道,推测了一个可能的单线态氧和超氧阴离子自由基参与反应机理。

这部分工作所获得的研究结果,为后续研究工作奠定了基础。

3.5 参考文献

- [1] Kianmehr E, Yahyae M, Tabatabai K. A mild conversion of arylboronic acids and their pinacolyl boronate esters into phenols using hydroxylamine [J]. *Tetrahedron Lett.*, **2007**, 48: 2713-2715.
- [2] Jiang H, Lykke L, Pedersen S U, Xiao W J, Jørgensen K A. A practical electromediated *ipso*-hydroxylation of aryl and alkyl boronic acids under an air atmosphere [J]. *Chem. Commun.*, **2012**, 48: 7203-7205.
- [3] Ding W, Chen J R, Zou Y Q, Duan S W, Lu L Q, Xiao W J. Aerobic oxidative C-B bond cleavage of arylboronic acids mediated by methylhydrazines [J]. *Org. Chem. Front.*, **2014**, 1: 151-154.
- [4] Kotoučová H, Strnadová I, Kovandová M, Chudoba J, Dvořáková H, Cibulka R. Biomimetic aerobic oxidative hydroxylation of arylboronic acids to phenols catalysed by a flavin derivative [J]. *Org. Biomol. Chem.*, **2014**, 12: 2137-2142.
- [5] Hosoi K, Kuriyama Y, Inagi S, Fuchigami T. Electrochemical hydroxylation of organoboron compounds [J]. *Chem. Commun.*, **2010**, 46: 1284-1286.
- [6] Qi H L, Chen D S, Ye J S, Huang J M. Electrochemical technique and copper-promoted transformations: selective hydroxylation and amination of arylboronic acids [J]. *J. Org. Chem.*, **2013**, 78: 7482-7487.
- [7] Bal R, Tada M, Sasaki T, Iwasawa Y. Direct phenol synthesis by selective oxidation of benzene with molecular oxygen on an interstitial-N/Re cluster/zeolite catalyst [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45: 448-452.
- [8] Tlili A, Xia N, Monnier F, Taillefer M. A very simple copper-catalyzed synthesis

- of phenols employing hydroxide salts [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48: 8725-8728.
- [9] Gogoi A, Bora U. An iodine-promoted, mild and efficient method for the synthesis of phenols from arylboronic acids [J]. *Synlett*, **2012**, 23: 1079-1081.
- [10] Chatterjee N, Chowdhury H, Sneha K, Goswami A. Hydroxylation of aryl- and alkylboronic acids/esters mediated by iodobenzene diacetate—an avenue for using organoboronic acids/esters as nucleophiles for hydroxylation reactions [J]. *Tetrahedron Lett.*, **2015**, 56: 172-174.
- [11] Gogoi P, Bezboruah P, Gogoi J, Boruah R C. *Ips*o-hydroxylation of arylboronic acids and boronate esters by using sodium chlorite as an oxidant in water [J]. *Eur. J. Org. Chem.*, **2013**, 7291-7294.
- [12] Gatenyo J, Vints I, Rozen S. The first general route for efficient synthesis of ^{18}O labelled alcohols using the $\text{HOF} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ complex [J]. *Chem. Commun.*, **2013**, 49: 7379-7381.
- [13] Gupta S, Chaudhary P, Srivastava V, Kandasamy J. A chemoselective *ip*so-hydroxylation of arylboronic acids using urea-hydrogen peroxide under catalyst free condition [J]. *Tetrahedron Lett.*, **2016**, 57: 2506-2510.
- [14] Dhakshinamoorthy A, Asiri A M, Garcia H. $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ as heterogeneous catalyst for the room temperature oxidative hydroxylation of arylboronic acids [J]. *Tetrahedron*, **2016**, 72: 2895-2899.
- [15] Wang L, Dai D Y, Chen Q, He M Y. Rapid, sustainable, and gram-scale synthesis of phenols catalyzed by a biodegradable deep eutectic mixture in water [J]. *Asian J. Org. Chem.*, **2013**, 2: 1040-1043.
- [16] Prakash G K S, Chacko S, Panja C, Thomas T E, Gurung L, Rasul G, Mathew T, Olah G A. Regioselective synthesis of phenols and halophenols from arylboronic acids using solid poly(*N*-vinylpyrrolidone)/hydrogen peroxide and poly(4-vinylpyridine)/hydrogen peroxide complexes [J]. *Adv. Synth. Catal.*, **2009**, 351: 1567-1574.
- [17] Bommegowda Y K, Mallesha N, Vinayaka A C, Sadashiva M P. *Ips*o-hydroxylation of boronic acid via ozonolysis: a metal-, ligand-, and base-free method [J]. *Chem. Lett.*, **2016**, 45: 268-270.
- [18] Zhu C, Wang R, Falck J R. Mild and rapid hydroxylation of aryl/heteroaryl boronic acids and boronate esters with *N*-oxides [J]. *Org. Lett.*, **2012**, 43: 3494-3497.
- [19] Gogoi N, Gogoi P K, Borah G, Bora U. Grafting of Ru(III) complex onto

- nanosilica and its implication as heterogeneous catalyst for aerobic oxidative hydroxylation of arylboronic acids [J]. *Tetrahedron Lett.*, **2016**, 57: 4050-4052.
- [20] Tyagi D, Binnani C, Rai R K, Dwivedi A D, Gupta K, Li P Z, Zhao Y, Singh S K. Ruthenium-catalyzed oxidative homocoupling of arylboronic acids in water: ligand tuned reactivity and mechanistic study [J]. *Inorg. Chem.*, **2016**, 55: 6332-6343.
- [21] Zou Y Q, Chen J R, Liu X P, Lu L Q, Davis R L, Jørgensen K A, Xiao W J. Highly efficient aerobic oxidative hydroxylation of arylboronic acids: photoredox catalysis using visible light [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51: 784-788.
- [22] Chowdhury A D, Mobin S M, Mukherjee S, Bhaduri S, Lahiri G K. [Pd(L)Cl₂]-catalyzed selective hydroxylation of arylboronic acids to phenols [J]. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 3232-3239.
- [23] Sawant S D, Hudwekar A D, Kumar K A A, Venkateswarlu V, Singh P P, Vishwakarma R A. Ligand- and base-free synthesis of phenols by rapid oxidation of arylboronic acids using iron(III) oxide [J]. *Tetrahedron Lett.*, **2014**, 55: 811-814.
- [23] Chatterjee S, Paine T K. Oxygenation of organoboronic acids by a nonheme iron (II) complex: mimicking boronic acid monooxygenase activity [J]. *Inorg. Chem.*, **2015**, 25: 9727-9732.
- [24] Yang H, Li Y, Jiang M, Wang J, Fu H. General copper-catalyzed transformations of functional groups from arylboronic acids in water [J]. *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17: 5652-5660.
- [25] Xu J, Wang X, Shao C, Su D, Cheng G, Hu Y. Highly efficient synthesis of phenols by copper-catalyzed oxidative hydroxylation of arylboronic acids at room temperature in water [J]. *Org. Lett.*, **2010**, 12: 1964-1967.
- [26] Inamoto K, Nozawa K, Yonemoto M, Kondo Y. Micellar system in copper-catalysed hydroxylation of arylboronic acids: facile access to phenols [J]. *Chem. Commun.*, **2011**, 47: 11775-11777.
- [27] Affrose A, Azath I A, Dhakshinamoorthy A, Pitchumani K. Oxidative hydroxylation of arylboronic acids to phenols catalyzed by copper nanoparticles ellagic acid composite [J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2014**, 395: 500-505.
- [28] Yang D, An B, Wei W, Jiang M, You J, Wang H. A novel sustainable strategy for the synthesis of phenols by magnetic CuFe₂O₄-catalyzed oxidative hydroxylation of arylboronic acids under mild conditions in water [J]. *Tetrahedron*, **2014**, 70: 3630-3634.
- [29] Liu C H, Lin C Y, Chen J L, Lai N C, Yang C M, Chen J M, Lu K T. Metal

oxide-containing SBA-15-supported gold catalysts for base-free aerobic homocoupling of phenylboronic acid in water [J]. *J. Catal.*, **2016**, 336: 49-57.

[30] Pitre S P, McTiernan C D, Ismaili H, Scaiano J C. Mechanistic insights and kinetic analysis for the oxidative hydroxylation of arylboronic acids by visible light photoredox catalysis: a metal-free alternative [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135: 13286-13289.

[31] Huang L, Cui X, Therrien B, Zhao J. Energy-funneling-based broadband visible-light-absorbing bodipy-C₆₀ triads and tetrads as dual functional heavy-atom-free organic triplet photosensitizers for photocatalytic organic reactions [J]. *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19: 17472-17482.

[32] Luo J, Zhang X, Zhang J. Carbazolic Porous organic framework as an efficient, metal-free visible-light photocatalyst for organic synthesis [J]. *ACS Catal.*, **2015**, 5: 2250-2254.

[33] Penders I G T M, Amara Z, Horvath R, Rossen K, Poliakov M, George M. Photocatalytic hydroxylation of arylboronic acids using continuous flow reactors [J]. *RSC Adv.*, **2014**, 5: 6501-6504.

[34] Rimböck K H, Pöthig A, Bach T. Photocycloaddition and rearrangement reactions in a putative route to the skeleton of plicamine-type alkaloids [J]. *Synthesis*, **2015**, 47: 2869-2884.

[35] Lee C Y, Ahn S J, Cheon C H. Protodeboronation of ortho- and para-phenol boronic acids and application to ortho and meta functionalization of phenols using boronic acids as blocking and directing groups [J]. *J. Org. Chem.*, **2013**, 78: 12154-12160.

[35] Kanth J V B, Brown H C. Hydroboration. 97. synthesis of new exceptional chloroborane-lewis base adducts for hydroboration. Dioxane-monochloroborane as a superior reagent for the selective hydroboration of terminal alkenes [J]. *J. Org. Chem.*, **2001**, 66: 5359-5365.

[36] Carney J M, Hammer R J, Hulce M, Lomas C M, D. Miyashiro. High-efficiency microphotooxidation using milliwatt LED sources [J]. *Tetrahedron Lett.*, **2011**, 52: 352-355.

[37] Carney J M, Hammer R J, Hulce M, Lomas C M, D. Miyashiro. Microphotochemistry using 5-mm light-emitting diodes: energy-efficient photooxidations [J]. *Synthesis*, **2012**, 44: 2560-2566.

[38] Carlsson D J, Suprunchuk T, Wiles D M. The quenching of singlet oxygen (¹Δ_g)

- by transition metal chelatesl [J]. *Can. J. Chem.*, **1974**, 52: 3728-3737.
- [39] Chaliier F, Hardy M, Ouari O, Rockenbauer A, Tordo P. Design of new derivatives of nitrono DEPMPO functionalized at C-4 for further specific applications in superoxide radical detection [J]. *J. Org. Chem.*, **2007**, 72: 7886-7892.
- [40] Liu Y P, Wang L F, Nie Z, Ji Y Q, Liu Y, Liu K J, Tian Q. Effect of the phosphoryl substituent in the linear nitrono on the spin trapping of superoxide radical and the stability of the superoxide adduct: combined experimental and theoretical studies [J]. *J. Org. Chem.*, **2006**, 71: 7753-7762.
- [41] Kim S, Liu Y, Nash K M, Zweier J L, Rockenbauer A, Villamena F A. Fast reactivity of a cyclic nitrono-calix[4]pyrrole conjugate with superoxide radical anion: theoretical and experimental studies [J]. *J. Am.Chem. Soc.*, **2010**, 132: 7157-17173.
- [42] Yates S F, Schuster G B. Photoreduction of triplet thioxanthone by amines: charge transfer generates radicals that initiate polymerization of olefins [J]. *J. Org. Chem.*, **1984**, 49: 3349-3356.
- [43] Noreen M, Rasool N, Gull Y, Nasim F, Zahoor A F, Yaqoob A, Kousar S, Zubair M, Bukhari I H, Rana U A. A facile synthesis of new 5-aryl-thiophenesbearing sulfonamide moiety via Pd(0)-catalyzedSuzuki–Miyaura cross coupling reactions and 5-bromothiophene-2-acetamide: As potent urease inhibitor, antibacterial agent and hemolytically active compounds [J]. *J. Saudi Chem. Soc.*, **2017**, 21: S403-S414.

第四章 纳米二氧化硅负载可见光催化材料的制备及应用研究

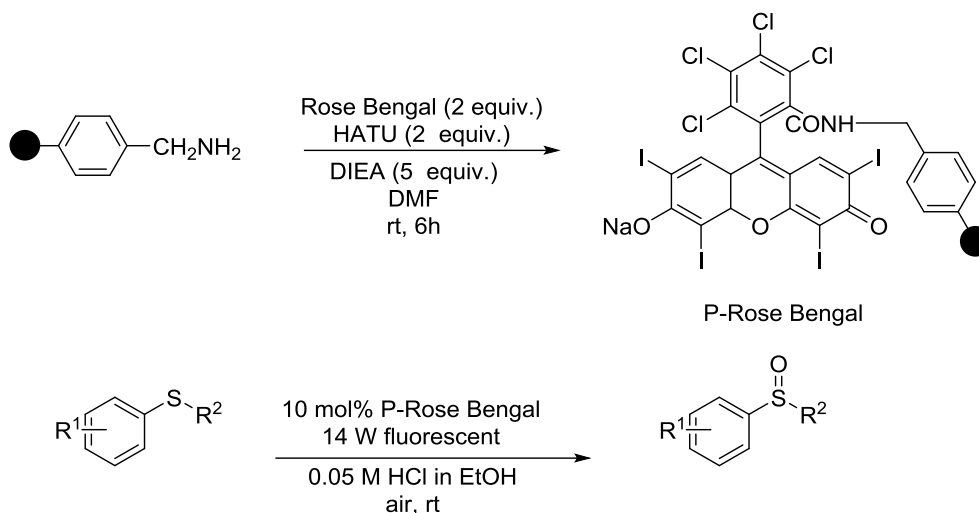
4.1 前言

绿色化学一直是学术界和工业界研究的热点^[1]。绿色化学是设计减少或消除有害物质的使用和产生的化学产品和工艺。一个完美的化学反应应该具备以下这样一个特性：100%选择性和100%的收率得到目标产物^[2]。另外，反应过程还兼备环境友好，节能，高的原子经济性等特点。发展绿色化学，可以从以下几个方面改进：使用清洁能源，如太阳能、风能、海洋能、核能等；使用一些环境友好的原材料^[3]；采用温和的溶剂^[4, 5]，开发可循环使用的清洁的催化剂^[6-10]。

可见光催化技术是近几年来，在温和反应条件下开发新颖、绿色、可持续的合成方法学，并已经引起人们广泛关注的一种光催化技术。 Ru 和 Ir 等过渡金属光催化剂和有机染料如曙红，玫瑰红，甲基蓝等^[11]已经成功应用在有机合成化学中。它们都是作为小分子催化剂^[12, 13]参与反应的，反应最明显的优势是高的选择性和高的催化活性。而缺点是反应结束后，催化剂难以回收和重复使用。如果是重金属参与的，还会有重金属污染等，造成催化剂成本很高，这样不利于扩大生产。

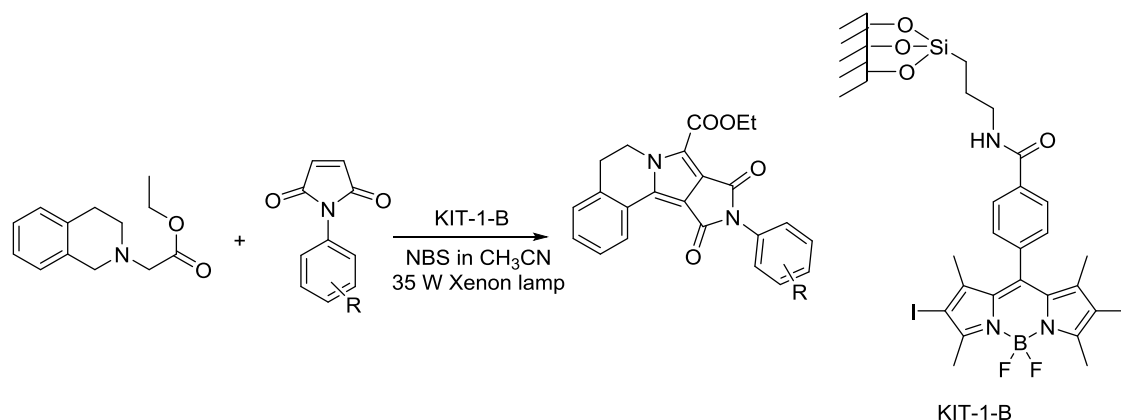
负载催化剂是将均相催化剂负载到载体上的一种催化材料^[14]。它们是通过物理或化学的方法将两者结合起来。负载催化使催化剂易于分离和循环利用。大多数载体一般不具有催化性质，只是将催化剂固定，从而具有一定的物理性状，可以防止催化剂流失从而能够实现催化剂的循环利用。常用的载体材料包括，碳材料^[15, 16]，高分子材料^[17-20]及硅材料^[21, 22]等。

2013 年，Yao^[23]报道了玫瑰红通过胺基连接到树脂上，得到一种新型的负载光催化剂 P-Rose Bengal (Scheme 4-1)。并用这种新型的催化剂实现了将硫醚高效选择性氧化成亚砷。研究发现，用 P-Rose Bengal 作为光催化剂时不论脂肪硫醚或芳香硫醚都能以优秀的产率得到目标产物。和没有修饰的玫瑰红催化剂相比，反应时间相对延长一些。但由于使用负载催化剂，工作程序有了很大改进。反应液只需要过滤回收催化剂，然后蒸发回收溶剂，就可以得到纯产物。对负载催化剂进行重复使用，重复十次仍然保持较高的催化性能。



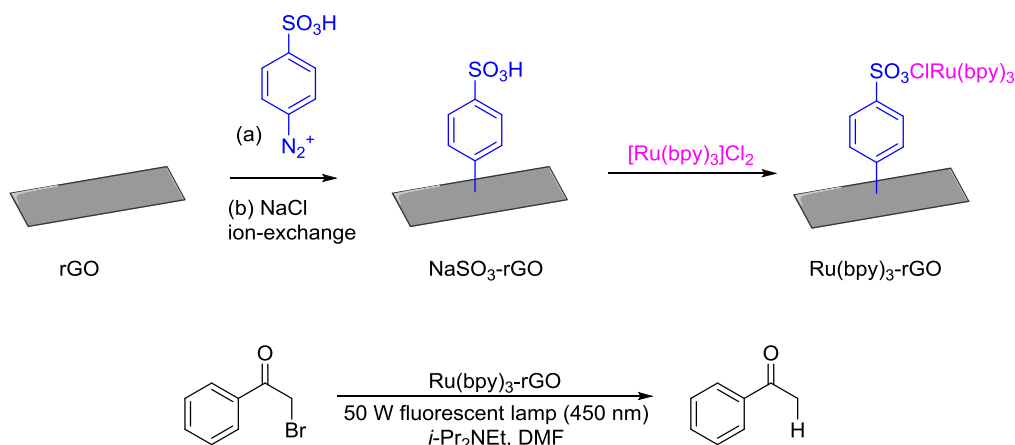
Scheme 4-1 负载催化剂 P-Rose Bengal 催化的硫醚氧化反应

2013 年, Zhao^[24]将具有较强可见光吸收能力的有机单体 iodo-Bodipy 负载到多孔二氧化硅材料上, 得到 KIT-1-B 负载光催化剂(Scheme 4-2), 测得其最大吸收波长为 531 nm。研究结果表明这种负载光催化剂对四氢异喹啉与 *N*-苯基马来酰亚胺环的[3+2]-环加成反应具有比较好的催化效果。

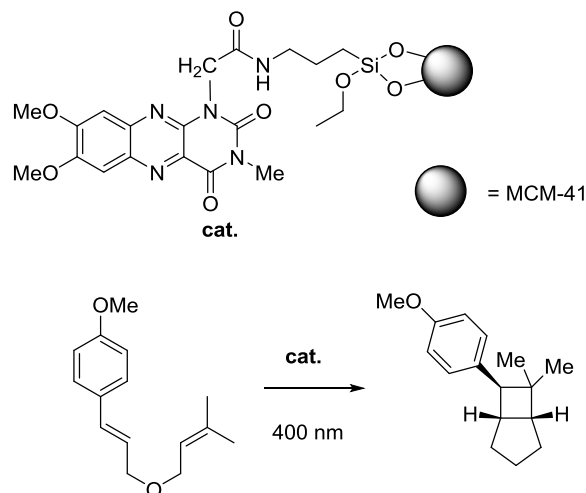


Scheme 4-2 负载催化剂 KIT-1-B 催化的[3+2]-环加成反应

2016 年, Li^[25]以苯磺酸钠为官能团, 通过两步芳基重氮偶联反应和 NaCl 离子交换反应合成了功能化的氧化石墨烯(NaSO₃-rGO), 并以此为载体, 通过配位反应将可见光催化剂 Ru(bpy)₃Cl₂ 负载到功能化的石墨烯表面, 得到负载光催化剂 Ru(bpy)₃-rGO (Scheme 4-3)。他们将该催化剂应用在有机脱卤反应中, 和 Ru(bpy)₃Cl₂ 的催化性能相当, 得到了较高的转化率和收率, 催化剂可以重复循环使用五次。

Scheme 4-3 负载催化剂 $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{-rGO}$ 催化的有机脱卤反应

2017 年, Cibulka^[26]将 7,8-二甲氧基-3-甲基四氧嘧啶固定在介孔二氧化硅 (MCM-41) 上, 制备了一种杂化的 Flavin 光催化剂 (Scheme 4-4)。这种负载的光催化剂可使不同类型的双烯发生可见光诱导的 [2+2]-光环化反应从而以高产率和高非选择性生成环丁烷。负载催化剂的使用, 对反应是有利的, 因为操作简单, 不需要添加剂, 并减少废物的产生。



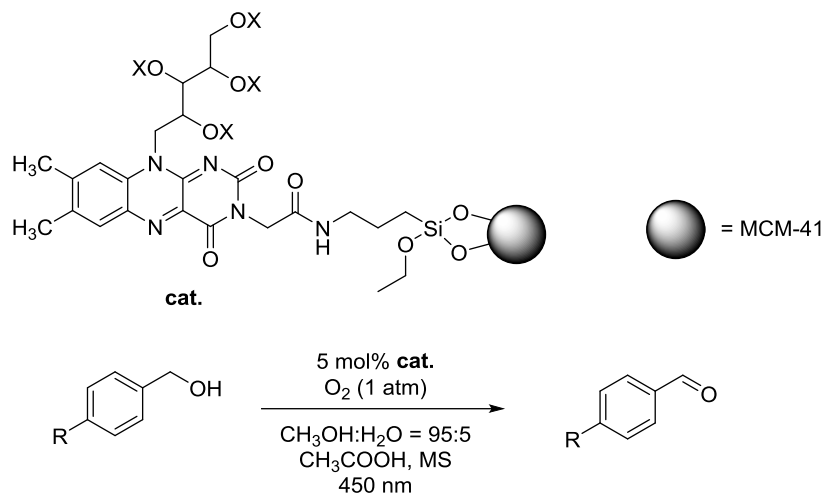
Scheme 4-4 负载催化剂催化的 [2+2]-光环化反应

2017 年, Zhang^[27]通过表面修饰技术对 PDMS 海绵进行改性, 成功将玫瑰红负载到上面 (Scheme 4-5), 开发出了一种简便、高效的制备新型有机海绵光催化剂 PDMS-RB sponge 的方法。这种新型海绵光催化剂在可见光照射下的交叉脱氢偶联反应中表现出良好的光催化活性。海绵状光催化剂可在不影响催化活性的情况下, 回收并重复使用 15 次。通过简易的连续流反应器, 可以方便地扩大光催化反应的规模。这些结果表明, PDMS 海绵是有机光催化剂固定化的一种很有前途的载体。



Scheme 4-5 PDMS-RB sponge 催化的 Aza-Henry 反应

2018 年, Cibulka^[28] 又将负载催化剂材料扩展到黄酮类化合物合成出了一种新的负载材料(Scheme 4-6), 它们可用于亚砷氧化、苺醇氧化和光酯化反应。迄今为止, 这是第一例四氧嘧啶光催化剂在氧化还原反应中应用的报道。



Scheme 4-6 负载催化剂催化的苺醇氧化反应

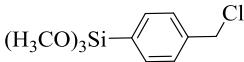
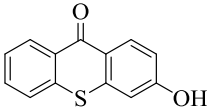
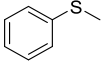
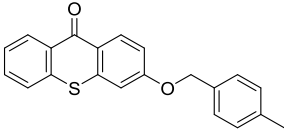
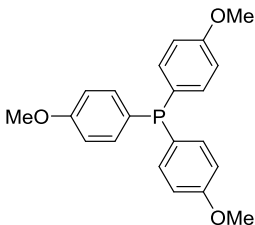
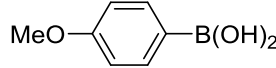
在各种载体材料中, 纳米结构被认为是最有希望的载体, 因为它们比块状载体具有更高的比表面积、高负载量等优点。于是设想, 将前面具有高催化活性的硫杂蒽酮可见光催化剂负载到纳米材料上面, 催化氧化反应的发生, 并得以重复循环利用。如果该催化剂的反应性能很好的保持, 将来也将具有非常大的应用价值。



基于前面已经获得的关于硫杂蒽酮类衍生物催化有机三价磷光氧化及芳基硼酸光氧化的实验结果,我们计划通过化学方法,将硫杂蒽酮连接到纳米二氧化硅上,从而制备相应的负载催化材料。我们计划利用硅烷偶联试剂与纳米二氧化硅表面的羟基发生反应,将偶联剂连接到纳米材料上,然后利用硅烷偶联剂另一端的官能团与硫杂蒽酮衍生物发生反应,这样就可以得到硫杂蒽酮负载的催化材料。而这样一种新型催化材料,将极有可能具有优秀的光催化活性,有可能可以催化多种光化学反应。且该催化材料还可以方便快捷地回收,从而被循环使用。基于这一设想,开始了下面的研究工作。

4.2 实验部分

4.2.1 实验仪器与试剂

Table 4-1 本章所用试剂

试剂	结构式	供应商
纳米二氧化硅	NanoSiO ₂	Sigma-Aldrich
4-(氯甲基)苯基三甲氧基硅烷		Alfa Aesar
3-羟基硫杂蒽酮		实验室合成
苯甲硫醚		J&K
3-(4-甲基苯)甲氧基硫杂蒽酮		实验室合成
三(4-甲氧苯基)磷		上海麦克林生化科技有限公司
对甲氧基苯硼酸		J&K
碳酸钾	K ₂ CO ₃	国药集团
二异丙基乙基胺	^t Pr ₂ NEt	国药集团

DMF		国药集团
DMC		国药集团

所有试剂均未做进一步纯化。

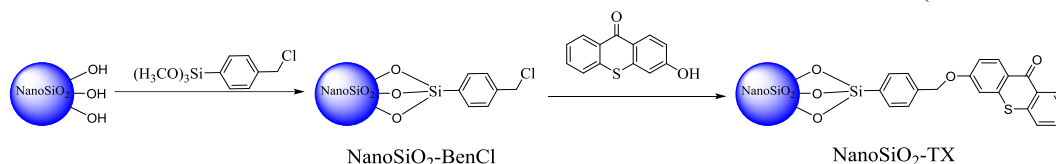
Table 4-2 本章所用仪器

实验仪器	规格型号
核磁共振仪	AVANCE III 400
傅里叶变换红外光谱仪	NEXUS470
荧光光谱仪	Shimadzu FLS-920
紫外-可见分光光度仪	Shimadzu UV-2550
热重分析仪	Perkin-Elmer TGA7
荧光光谱仪	Shimadzu FLS-920
扫描电子显微镜	PHILIPS XL30

光反应中所用到的 23 W 台灯，距离反应 3-5 cm 处照射下进行。光反应中所用到的 Purple LED 为长度为 8-10 cm 的发光二极管(1 m strip × 2, Greethink 5050, 12 V/m)。

4.2.2 NanoSiO₂-TX 的制备

3-羟基硫杂蒽酮在 NanoSiO₂ 表面的修饰过程分为以下二个步骤(Scheme 4-7):



Scheme 4-7 NanoSiO₂-TX 的合成

第一步：NanoSiO₂ 交联反应制备 NanoSiO₂-BenCl。具体实验操作步骤如下：向 250 mL 单口瓶中依次加入 10 g NanoSiO₂ (40% in water)、1.5 g 4-(氯甲基)苯基三甲氧基硅烷、50 mL 甲醇、50 mL DMF，在 60 °C 条件下搅拌 48 小时。然后通过离心分离产物，固体产物依次反复用甲醇、DMF 洗涤，离心分离，真空干燥，得到 NanoSiO₂-BenCl。

第二步：NanoSiO₂-BenCl 与 3-羟基硫杂蒽酮 (TXOH) 发生取代反应，制备硫杂蒽酮化 NanoSiO₂，即 NanoSiO₂-TX。具体实验步骤如下：向 250 mL 单口瓶中依次加入 2.0 g NanoSiO₂-BenCl, 110 mg TXOH, 52 mg K₂CO₃ 粉末, 50 mL DMF，然后在室温条件下搅拌 48 小时。最后通过离心分离产物，固体产物依次反复用 DMF、甲醇洗涤，离心分离，真空干燥后得到 NanoSiO₂-TX 粉末。

4.3 结果与讨论

在本章中, 首先利用光谱法和电镜法对 NanoSiO₂-TX 材料进行了详细的表征, 证明 3-羟基硫杂蒽酮成功通过化学键修饰负载到了纳米二氧化硅材料表面。并利用紫外-可见吸收光谱测定了 TX 的浓度-吸收峰值标准曲线, 并据此计算出了该材料的硫杂蒽酮负载量达到 0.72%。该结果与热重分析所得结果保持一致。之后, 又研究了该材料在硫醚光氧化, 有机磷光氧化, 硼酸光氧化反应中的催化活性。

4.3.1 NanoSiO₂-TX 荧光现象

具有荧光现象的物质分子中必须含有共轭基团, 才能在吸收紫外-可见光后发出荧光, 且共轭体系越大, π 电子的离域性越强, 越容易被激发产生荧光。硫杂蒽酮类衍生物的结构中, 由于硫原子上具有孤对电子, 所以可以被看成电子的给予体, 硫杂蒽酮结构中的羰基则可以被看成是电子的接受体, 电子从硫原子出发, 经过苯环上的双键进行传递, 从而形成了一个完整的共轭体系(Figure 4-1)。因为其结构具有刚性的平面和较大的共轭体系, 所以硫杂蒽酮类衍生物具有很明显的荧光现象。

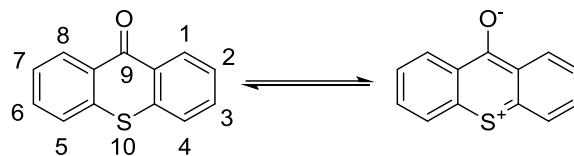


Figure 4-1 硫杂蒽酮的共振体系

为了验证 NanoSiO₂-TX 材料是通过化学键将载体与硫杂蒽酮连在一起, 还是通过物理吸附的方式使二者聚在一起, 我们通过物质本身的荧光现象对其进行研究。制备如下两个样品: (1) NanoSiO₂-TX 溶液: 15 mg NanoSiO₂-TX 超声分散于 4 mL 甲醇中; (2) 3-羟基硫杂蒽酮溶液(TXOH): 2 mg TXOH 溶解于 4 mL 甲醇。如 Figure 4-2 (a)所示, 离心分离之前两个样品都具有明显的荧光现象。然后将样品进行离心分离, 可以发现 Figure 4-2 (b), TXOH 溶液仍然有明显的荧光现象; 而 NanoSiO₂-TX 溶液, 已经没有明显的荧光现象, 这说明溶液部分没有游离的 TXOH, 从而不能显示出荧光现象; 而在离心管底部, 即固体部分有明显的荧光现象。由此可以推断出, TXOH 不是物理吸附在 NanoSiO₂ 上, 而是通过化学键将 TXOH 中的 TX 部分与 NanoSiO₂ 连接在一起, 所以才使得经过 TX 修饰过后的 NanoSiO₂ 具有明显的荧光现象。

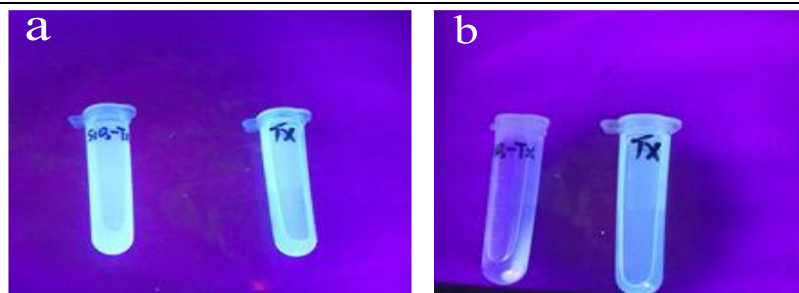
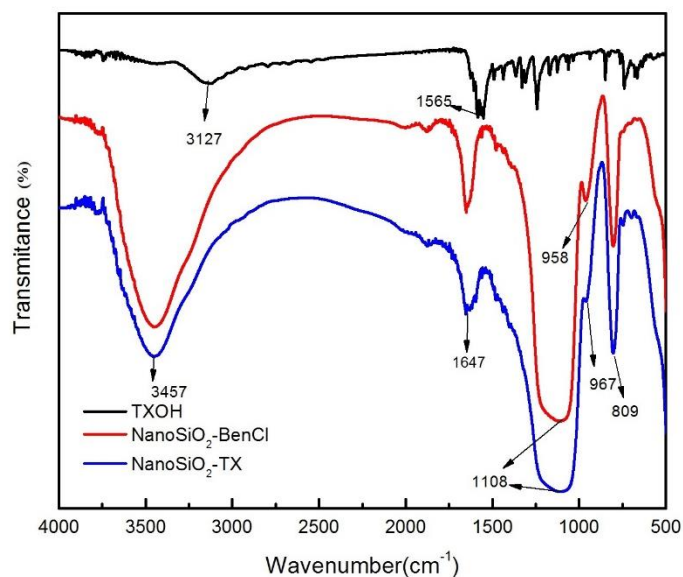


Figure 4-2 a:离心前荧光现象, b:离心后荧光现象

4.3.2 NanoSiO₂-TX 红外吸收光谱分析

傅里叶变换红外光谱可以反映化合物内部的官能团信息, Figure 4-3 显示了 TXOH, NanoSiO₂-BenCl, NanoSiO₂-TX 的 FTIR 光谱。

可以看出, NanoSiO₂-BenCl, NanoSiO₂-TX 的样品在 3457 cm⁻¹ 附近均出现了 NanoSiO₂ 表面羟基的伸缩振动产生的宽峰; 在 1108 cm⁻¹ 处均出现了 Si-O-Si 反对称伸缩振动引起的强吸收带, 958 cm⁻¹、967 cm⁻¹ 的特征吸收峰也是 Si-O-Si 反对称伸缩振动引起的; 在 809 cm⁻¹ 出现 Si-O 弯曲振动。说明 SiO₂ 表面存在羟基。被修饰的材料在 1647 cm⁻¹ 附近的特征峰归结于 TXOH 上的苯环伸缩振动峰。FTIR 光谱显示, NanoSiO₂-TX 中含有 TXOH 的特征官能团, 确认了 TX 通过化学键在纳米材料上修饰成功。

Figure 4-3 NanoSiO₂-BenCl, NanoSiO₂-TX, TXOH 的红外光谱

4.3.3 NanoSiO₂-TX 的紫外-可见吸收光谱分析

为了计算 NanoSiO₂-TX 中有效硫杂蒽酮含量, 采用紫外-可见分光光度计对 NanoSiO₂-TX 材料进行了检测(Figure 4-4)。

具体步骤如下: 分别测定 NanoSiO₂-BenCl、NanoSiO₂-TX、3-(4-甲基苯基)甲氧基硫杂蒽酮(TX)在 DMF 溶剂中的紫外-可见吸收光谱曲线。NanoSiO₂-TX, 3-(4-甲基苯基)甲氧基硫杂蒽酮在 309 nm 处都有很强的吸收峰, 而 NanoSiO₂-BenCl 在此处没有强的吸收峰。因此选用 3-(4-甲基苯基)甲氧基硫杂蒽酮做标准曲线, 然后根据 3-(4-甲基苯基)氧基硫杂蒽酮的标准曲线, 测算 NanoSiO₂-TX 中硫杂蒽酮的有效含量。

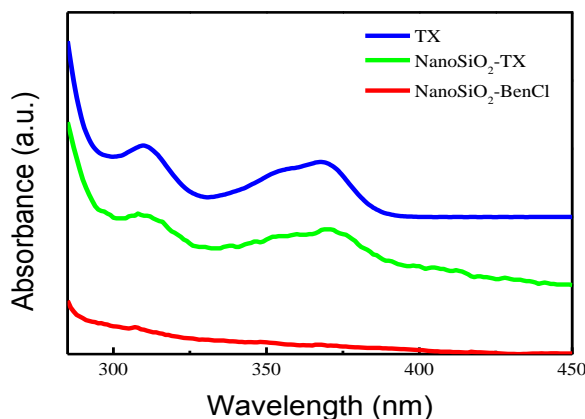


Figure 4-4 紫外-可见吸收光谱

将不同质量的 3-(4-甲基苯基)甲氧基硫杂蒽酮溶于 DMF 中配制 25 mL 溶液, 在波长为 309 nm 处测其在紫外-可见光谱中吸收峰值, 根据浓度和吸收峰值 (Table 4-3)绘制标准曲线(Figure 4-5)。

Table 4-3 浓度-吸收峰值

质量 (g / in 25 mL DMF)	浓度(mg/mL)	吸收峰值 (309 nm)
0.00027	0.0108	0.337
0.00031	0.0124	0.359
0.00060	0.024	0.671
0.00085	0.034	0.823
0.01140	0.056	1.322

然后将 32 mg NanoSiO₂-TX 分散于 DMF 中配置 25 mL 溶液, 通过紫外-可

见光谱测其有效成分的浓度。在波长为 309 nm 处吸收峰的值为 0.438。根据 $y = 21.723x + 0.1063$, 可知该溶液中 3-(4-甲基苯基)甲氧基硫杂蒽酮的浓度为 0.01526 mg/mL。在 25 mL 溶液中含有 0.38 mg 的 3-(4-甲基苯基)甲氧基硫杂蒽酮, 因此, NanoSiO₂-TX 中的 3-(4-甲基苯基)氧基硫杂蒽酮成分为 1.12%, 经计算得出硫杂蒽酮含量为 0.72%。

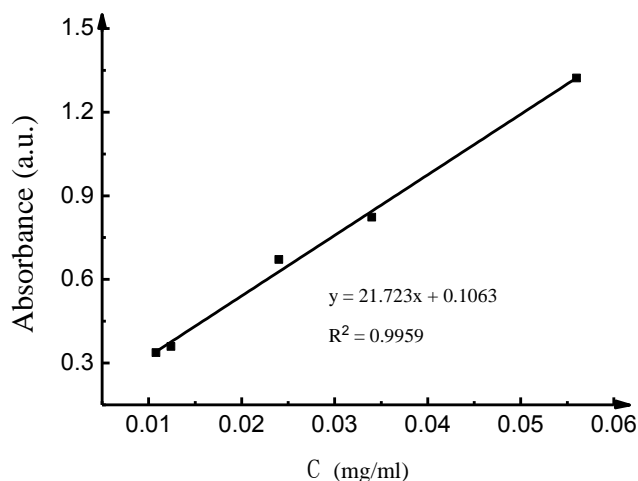


Figure 4-5 浓度-吸收峰值标准曲线

4.3.4 NanoSiO₂-TX 的热重分析

Figure 4-6 为 NanoSiO₂-BenCl 和 NanoSiO₂-TX 从室温到 800 °C 之间的热重曲线。从图中可以看出, 从室温程序升温到 100 °C 时, 两种材料都因为其表面物理吸附的水份蒸发^[29]而导致质量降低。两种材料质量损失的量随 NanoSiO₂-BenCl 和 NanoSiO₂-TX 的顺序稍有增加, 是因为修饰后比表面积增加导致水份吸附量增加。

NanoSiO₂-BenCl 在 100-680 °C 之间有一个缓慢的质量降低过程。这一方面是苄氯的热分解所导致, 另一方面是脱水反应生成固体二氧化硅所导致。温度 > 680 °C 时, 质量恒定, 此时为固体二氧化硅粉末, 占总质量的 88%。

NanoSiO₂-TX 的热分解明显分为两个部分。第一部分的质量损失发生在 100~200 °C 之间, 这部分的质量损失, 一方面是由于最外层的硫杂蒽酮热分解, 另一方面是脱水生成固体二氧化硅, 质量损失一起约 5%; 200-680 °C 之间的失重对应纳米二氧化硅表面的苄氯的分解, 约占总质量的 10%, 剩余二氧化硅固体粉末约 85%。其中苄氯基团与二氧化硅的质量比 (10%:85% = 1:8.5) 与 NanoSiO₂-BenCl 热重分析所得的数据 (10%:88% = 1:8.8) 基本相符。因为第一部分中质量损失包括了两部分, 所以无法得到准确的有效催化剂成份含量, 大致为 <

5%。与前面根据紫外-可见吸收峰计算结果接近。

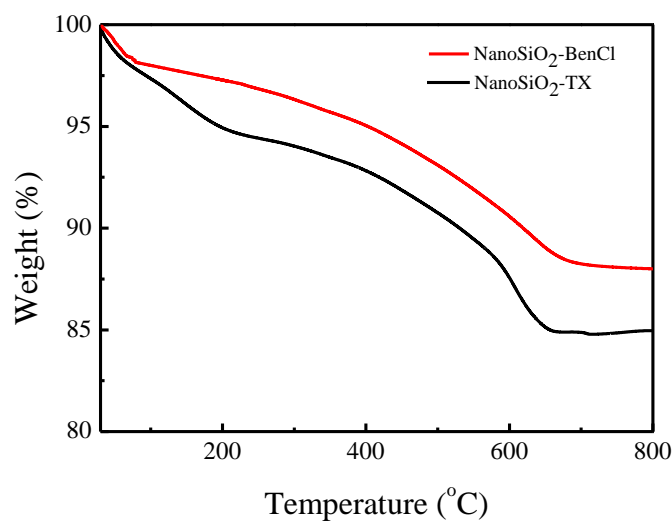


Figure 4-6 热重曲线

4.3.5 NanoSiO₂-TX 的 TEM

将两个样品超分散在甲醇溶液中，滴在超薄微栅膜上用于电镜观察。从 Figure 4-7 中可以看出 NanoSiO₂-BenCl、NanoSiO₂-TX 的纳米二氧化硅颗粒分散度较好并且可以清晰地观测到粒子边界的轮廓。另外 NanoSiO₂-BenCl、NanoSiO₂-TX 的直径大约为 10-16 nm，粒子大小与未经修饰的纳米二氧化硅颗粒直径 12 nm 左右（Sigma-Aldrich 供应商提供），基本吻合。

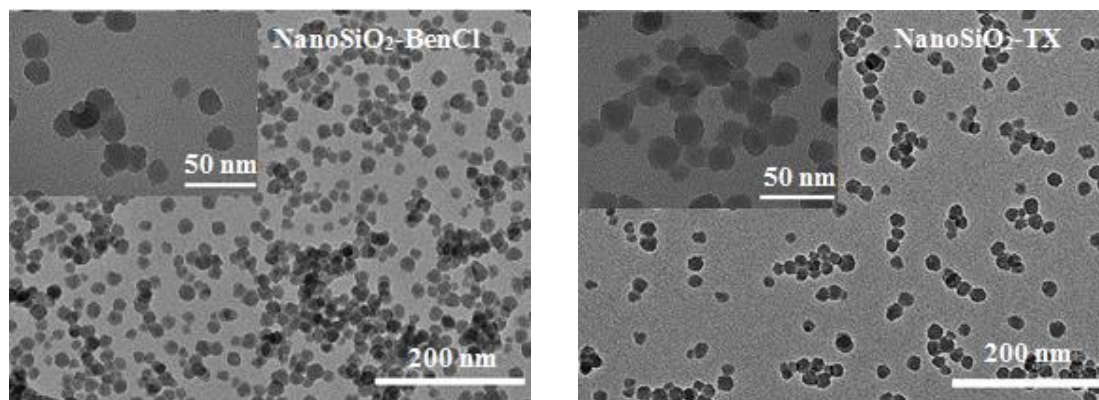


Figure 4-7 NanoSiO₂-BenCl 和 NanoSiO₂-TX 的 TEM 照片

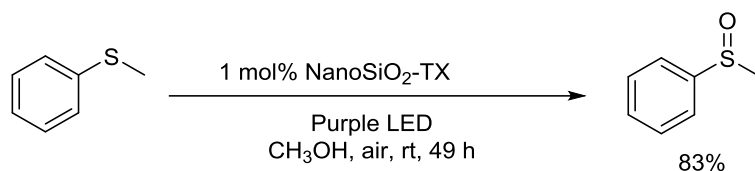
4.4 NanoSiO₂-TX 材料可见光催化活性研究

在制备了 NanoSiO₂-TX 催化材料以后，根据之前的研究计划，对该材料在

可见光诱导条件下可能的一些催化反应进行了详细的研究。基于 Guo^[30]以前的报道, 硫杂蒽酮类化合物催化剂可以在可见光的诱导下高效催化硫醚类化合物的有氧光氧化反应, 高选择性高收率地生成相应的亚砷产物; 前面从事的硫杂蒽酮类化合物分别催化可见光诱导条件下的三芳基磷的有氧光氧化以及芳基硼酸的有氧光氧化这些研究结果。对这种新型的 NanoSiO₂-TX 催化材料, 在可见光诱导下催化硫醚的氧化, 三芳基磷的氧化以及芳基硼酸的氧化这样三个反应进行了详细研究。

4.4.1 可见光诱导下 NanoSiO₂-TX 催化硫醚有氧光氧化反应研究

首先选择研究的是可见光诱导条件下 NanoSiO₂-TX 催化硫醚的有氧光氧化反应。根据文献报道^[30], 模拟文献的最佳反应条件, 直接应用所制备的这种新型催化材料 NanoSiO₂-TX 来催化苯甲硫醚的有氧光氧化反应(Scheme 4-8)。实验结果表明, NanoSiO₂-TX 催化材料中的硫杂蒽酮有效成分含量不能低于 1 mol%, 而即使在 1 mol%有效催化剂用量条件下, 也需要 49 h 才能完成这样一个转化, 分离产率也只有 83%。这样的实验结果与文献报道数值相比(催化剂: 0.1 mol% 的 4-苯基硫杂蒽酮, 反应时间 5 h, 分离产率 93%), 显然这个催化材料, 在这样一个光反应过程中, 无论是催化活性, 还是催化效率都是低于文献报道的小分子催化剂的。所以, 我们放弃了继续深入研究该催化材料催化这样一个光反应的初始想法。

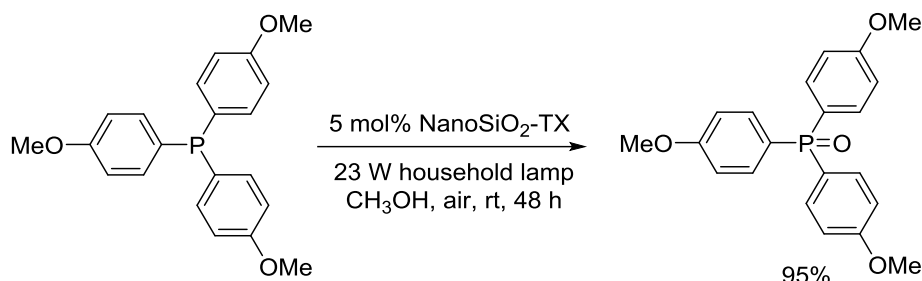


Scheme 4-8 NanoSiO₂-TX 催化硫醚的光氧化反应

4.4.2 可见光诱导下 NanoSiO₂-TX 催化三芳基磷有氧光氧化反应研究

接下来研究的是可见光诱导条件下 NanoSiO₂-TX 催化材料催化三芳基磷的有氧光氧化反应。在第二章中, 已经详细研究了 4-苯基硫杂蒽酮催化三芳基磷的有氧光氧化反应。在三(4-甲氧基苯基)磷有氧光氧化的最佳反应条件下, 应用 NanoSiO₂-TX 来催化三(4-甲氧基苯基)磷的有氧光氧化反应(Scheme 4-9)。实验结

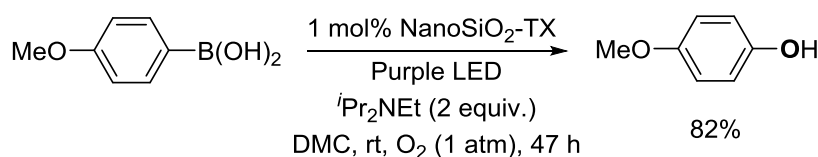
果表明,在相同有效催化剂量条件下,分离产率与小分子催化剂的结果差不多,都以优秀的产率得到目标产物,但是使用 NanoSiO₂-TX 的反应时间需要 48 h 才能完成这样一个转化。显然 NanoSiO₂-TX 这个催化材料,在这样一个光反应过程中,催化活性还是远远低于小分子催化剂的。所以,放弃了继续深入研究该催化材料催化三芳基磷的有氧光氧化反应的初始想法。



Scheme 4-9 NanoSiO₂-TX 催化三芳基磷的光氧化反应

4.4.3 可见光诱导下 NanoSiO₂-TX 催化芳基硼酸有氧光氧化反应研究

最后,研究的是可见光诱导条件下 NanoSiO₂-TX 催化材料催化芳基硼酸的有氧光氧化反应。在第三章中,已经详细研究了硫杂蒽酮衍生物催化芳基硼酸的有氧光氧化反应。在芳基硼酸有氧光氧化的最佳反应条件下,应用 NanoSiO₂-TX 来催化对甲氧基苯硼酸的有氧光氧化反应(Scheme 4-10)。实验结果表明,在相同有效催化剂量条件下,该反应需要 47 h 才能完成,分离产率也只有 82%。这与第三章的研究结果相比(1 mol%的硫杂蒽酮衍生物,反应时间 4 h,分离产率 95%),显然这个催化材料,在这样一个光反应过程中,无论是催化活性还是催化效率都是低于小分子催化剂的。所以,放弃了继续深入研究该催化材料催化芳基硼酸的有氧光氧化反应的初始想法。



Scheme 4-10 NanoSiO₂-TX 催化芳基硼酸的光氧化反应

4.5 本章小结

在这一章的工作中,制备了 NanoSiO₂-TX 催化材料,对其结构进行了表征,也对有效负载量进行了测定。然后,又利用这种 NanoSiO₂-TX 新型催化材料分别对苯甲基硫醚,三苯基磷,对甲氧基苯硼酸的有氧光氧化反应的催化活性进行

了研究。非常遗憾的是，新制备的这种催化材料，虽然能够催化这样三个目标反应，但是它的催化活性远低于相应的小分子催化剂，并没有得到一个催化性能更加优异的催化材料。据分析可能是由于这种催化材料负载于 NanoSiO₂，从而大大降低了该材料的分散性，因而使得其催化性能没有达到预期效果。

4.6 参考文献

- [1] Anastas P T, Warner J C. Green chemistry, theory and practice [M]. Oxford: Oxford University Press, **1998**.
- [2] Hjeresen D L, Kirchhof M M, Lankey R L. Green Chemistry: Environment, Economics, and Competitiveness [J]. *Corporate Environmental Strategy*, **2002**, 9: 259-266.
- [3] 李世英. 浅议绿色化学工程与工艺对化学工业节能的促进作用 [J]. *科技与企业*, **2015**, 6: 81.
- [4] 刘冠辰. 浅析绿色化学工程与工艺对化学工业节能减排的促进作用 [J]. *科技创新与应用*, **2015**, 34: 107-108.
- [5] 刘娜娜, 王丹, 宋立仙. 绿色化学工程工艺对化学工程节能的促进作用分析 [J]. *建筑工程技术与设计*, **2016**, 18: 39-40.
- [6] Taylor R P, Vatz J B. Polymer-based sensitizers for photooxidations [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95: 5820-5822.
- [7] Schaap A P, Thayer A L, Blossey E C, Neckers D C. Polymer-based sensitizers for photooxidations [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97: 3741-3745.
- [8] Arzoumanian E, Ronzani F, Trivella A, Oliveros E, Sarakha M, Richard C, Blanc S, Pigot T, Lacombe S. Transparent organosilica photocatalysts activated by visible light: photophysical and oxidative properties at the gas-solid interface [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6: 275-288.
- [9] Heydari-turkmani A, Zakavi S. The first solid state porphyrin-weak acid molecular complex: A novel metal free, nanosized and porous photocatalyst for large scale aerobic oxidations in water [J]. *Journal of Catalysis*, **2018**, 364: 394-405.
- [10] Huang L, Zhao J. Iodo-Bodipys as visible-light-absorbing dual-functional photoredox catalysts for preparation of highly functionalized organic compounds by formation of C-C bonds via reductive and oxidative quenching catalytic mechanisms [J]. *Rsc Advances*, **2013**, 3: 23377-23388.
- [11] Marzo L, Pagire S K, Reiser O, Kçnig B. Visible-light photocatalysis: does it make a difference in organic synthesis? [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57:

10034-10072.

[12] Santen V R A, Neurock M. Molecular heterogeneous catalysis: a conceptual and computational approach. John Wiley & Sons, **2009**.

[13] Somorjai G. Modern concepts in surface science and heterogeneous catalysis [J]. *Journal of Physical Chemistry*, **1990**, 94: 1013-1023.

[14] Huang L, Zhao J. C(60)-Bodipy dyad triplet photosensitizers as organic photocatalysts for photocatalytic tandem oxidation/[3+2] cycloaddition reactions to prepare pyrrolo[2,1-a]isoquinoline [J]. *Chem. Commun.*, **2013**, 49: 3751-3753.

[15] Robertson J, O'reilly E. Electronic and atomic structure of amorphous carbon [J]. *Physical Review B*, **1987**, 35: 2946.

[16] Cowland F C, Lewis J C. Vitreous carbon — A new form of carbon [J]. *J. Mater. Sci.*, **1967**, 2: 507-512.

[17] Uozumi Y, Tanaka H, Shibatomi K. Asymmetric allylic amination in water catalyzed by an amphiphilic resin-supported chiral palladium complex [J]. *Org. Lett.*, **2004**, 6: 281-283.

[18] Limura S, Manabe K, Kobayashi S. Hydrophobic polymer-supported scandium catalyst for carbon-carbon bond-forming reactions in water [J]. *Tetrahedron*, **2004**, 60: 7673-7678.

[19] Akat H, Gacal B, Balta D K, Arsu N, Yagci Y. Poly(ethylene glycol)-thioxanthone prepared by Diels–Alder click chemistry as one-component polymeric photoinitiator for aqueous free-radical polymerization [J]. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2010**, 48: 2109-2114.

[20] Kreutzer J, Kaya K, Yagci Y. Poly(propylene oxide)-thioxanthone as one-component Type II polymeric photoinitiator for free radical polymerization with low migration behavior [J]. *European Polymer Journal*, **2017**, 95: 71-81.

[21] Sreekanth P, Kim S W, Hyeon T, Kim B M. A novel mesoporous silica-supported Lewis Acid catalyst for C-C Bond formation reactions in water [J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2003**, 345: 936-938.

[22] Yuan B, He X, Chen Y, Wang K. Preparation of nanosilica/polynorbornene nanocomposite by covalently immobilized silica-supported acetylacetonate palladium(II) dichloride catalyst [J]. *Macromol. Chem. Phys.*, **2011**, 212: 2378-2388.

[23] Gu X, Li X, Chai Y, Yang Q, Li P, Yao Y. A simple metal-free catalytic sulfoxidation under visible light and air [J]. *Green Chem.*, **2013**, 15: 357-361.

[24] Guo S, Zhang H, Huang L, Guo Z, Xiong G, Zhao J. Porous

material-immobilized iodo-Bodipy as an efficient photocatalyst for photoredox catalytic organic reaction to prepare pyrrolo[2,1-a]isoquinoline [J]. *Chem. Commun.*, **2013**, 49: 8689-8691.

[25] Li X, Hao Z, Zhang F, Li H. Reduced graphene oxide-immobilized tris(bipyridine)ruthenium(II) complex for efficient visible-light-driven reductive dehalogenation reaction [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8: 12141-12148.

[26] Špačková J, Svoboda E, Hartman T, Stibor I, Kopecká J, Cibulková J, Chudoba J, Cibulka R. Visible light [2+2] photocycloaddition mediated by flavin derivative immobilized on mesoporous silica [J]. *Chem. Cat. Chem.*, **2017**, 9: 1177-1181.

[27] Li X, Li Y, Huang Y, Zhang T, Liu Y, Yang B, He C, Zhou X, Zhang J. Organic sponge photocatalysis [J]. *Green Chem.*, **2017**, 19: 2925-2930.

[28] Kurfířt M, Špačková J, Svoboda E, Cibulka R. Flavin derivatives immobilized on mesoporous silica: a versatile tool in visible-light photooxidation reactions [J]. *Monatsh Chem.*, **2018**, 149: 863-869.

[29] 何文莉, 陈萌, 钱东金. 配位键驱动的多卟啉阵列结构在纳米 SiO₂ 表面的组装及光电性能 [J]. *高等学校化学学报*, **2017**, 38: 1654-1662.

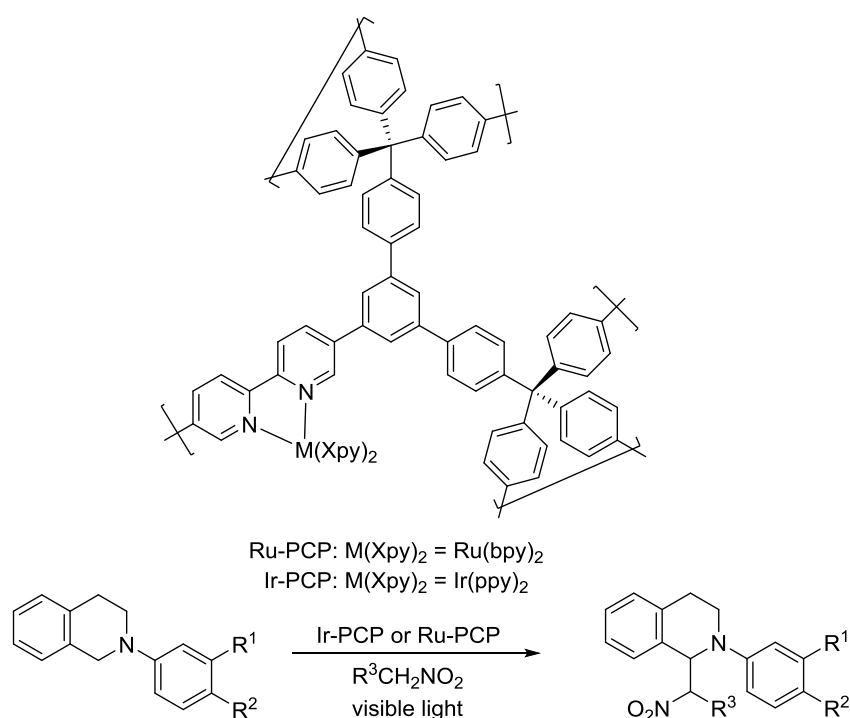
[30] Ye C, Zhang Y, Ding A, Hu Y, Guo H. Visible light sensitizer-catalyzed highly selective photo oxidation from thioethers into sulfoxides under aerobic condition [J]. *Sci. Rep.*, **2018**, 8: 2205.

第五章 PHEMA 负载可见光催化材料的制备及应用研究

5.1 前言

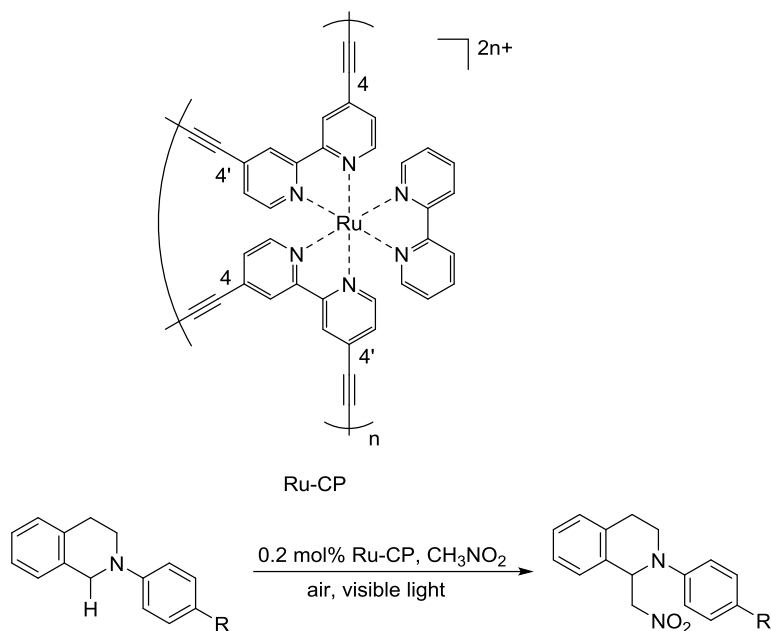
高分子负载的光催化剂是将小分子的光催化剂负载于高分子的主链或者侧链之上而得到一种复合型的光催化材料^[1, 2]。此类催化材料往往在保持高稳定性和高催化活性的基础上还能够方便地回收，且催化效率没有明显降低，往往可以重复利用很多次^[3-5]。这大幅提高了催化剂的利用效率，减少了对环境的伤害，同时节约了成本。因此，化学家们非常关注此领域的研究。不断有新的催化材料被开发出来。

2011 年，Lin^[3]合成了一类将 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 和 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ 嵌入其中的多孔交联高分子聚合物 Ru-/Ir-PCP (Scheme 5-1)。它们可以用于 Aza-Henry 反应，其催化活性可与小分子 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 和 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ 光催化剂相媲美。催化剂可回收，重复利用五次后仍能保持很高的催化活性。



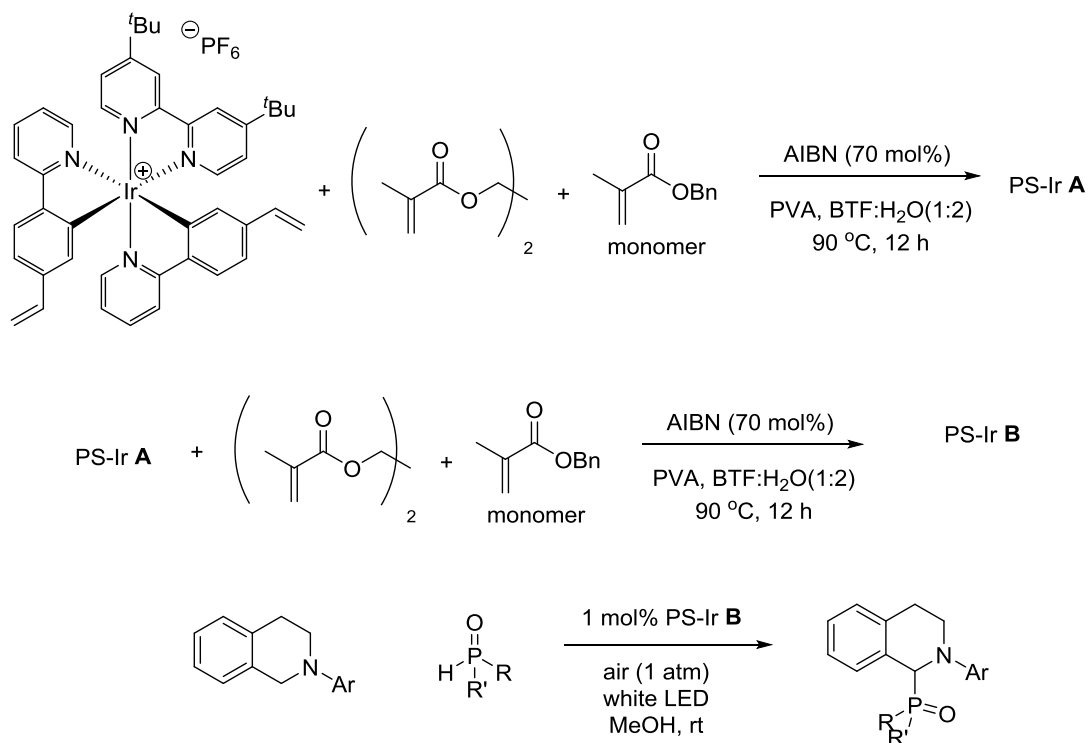
Scheme 5-1 高分子聚合物 Ru-/Ir-PCP 催化的 Aza-Henry 反应

2012 年，Lin^[4]又将 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 成功导入一种无空交联材料从而获得一种结构新颖的 Ru-CP (Scheme 5-2)，该负载的光催化剂在可见光照射下能够有效地催化一系列有机转变，如 Aza-Henry 反应、胺的好氧化偶联反应、还原脱卤反应等。



Scheme 5-2 Ru-CP 催化的 Aza-Henry 反应

2014 年, Kobayashi^[5]利用悬浮聚合方法将 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})\text{PF}_6$ 负载到聚丙烯酸酯上, 得到聚合物 PS-Ir **B**, 并将其作为催化剂高效催化了三级胺在可见光照射下的好氧脱氢交叉偶联反应(Scheme 5-3)。实验结果表明, 该催化剂可重复使用 4 次而不丧失活性。

Scheme 5-3 PS-Ir **B** 催化的三级胺脱氢交叉偶联反应

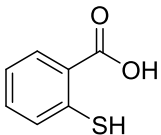
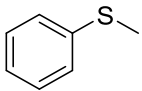
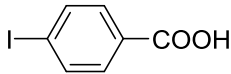
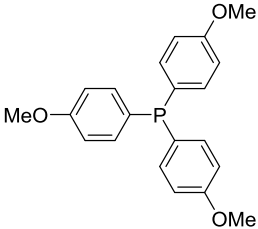
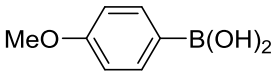
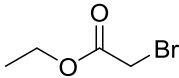
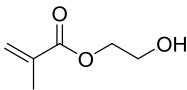
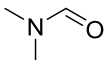
在经历了上一章的研究工作之后,又将研究方向转向将疏杂蒽酮接入到高分

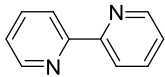
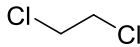
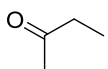
子聚合物上。之所以这么选择，主要是考虑到改性后的高分子材料将可以溶解于反应液中，从而避免像 NanoSiO₂-TX 材料那样，由于分散性不好而造成催化活性非常低。我们希望发展一种高效地将硫杂蒽酮负载到高分子主链或者侧链的方法，并利用这种新合成的光催化材料有效地发展一系列的光催化反应，实现这种光催化材料多次重复高效的循环利用，从而发展更加绿色的光催化反应。

5.2 实验部分

5.2.1 仪器与试剂

Table 5-1 本章所用试剂

试剂	结构式	供应商
硫代水杨酸		安耐吉化学
苯甲硫醚		J&K
4-碘苯甲酸		安耐吉化学
三(4-甲氧苯基)磷		上海麦克林生化科技有限公司
对甲氧基苯硼酸		J&K
碳酸钾	K ₂ CO ₃	国药集团
溴乙酸乙酯		安耐吉化学
甲基丙烯酸羟乙酯		安耐吉化学
DMF		国药集团

Bby		J&K
DCE		国药集团
2-丁酮		国药集团
溴化铜	CuBr ₂	J&K

所有试剂均未做进一步纯化。

Table 5-2 本章所用仪器

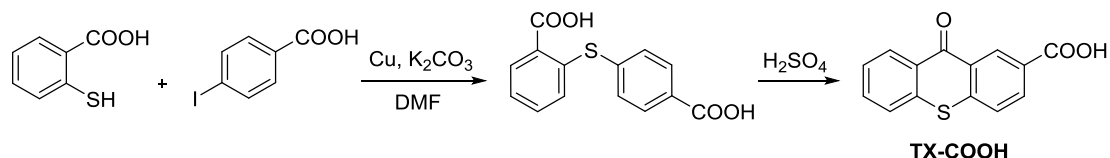
实验仪器	规格型号
核磁共振仪	AVANCE III 400
凝胶渗透色谱	AGILENT 1100

光反应中所用到的 23 W 台灯，距离反应 3-5 cm 处照射下进行。光反应中所用到的 Purple LED 为长度为 8-10 cm 的发光二极管(1 m strip × 2, Greethink 5050, 12 V/m)。

5.2.2 PHEMA-TX 的合成

5.2.2.1 TX-COOH 的合成

(1) 实验路线^[6]:



Scheme 5-4 合成 TX-COOH

(2) 实验步骤:

在装有球形冷凝管的 250 mL 三口烧瓶中依次加入硫代水杨酸(4.622 g, 29.9 mmol)，溶解于 DMF (100 mL)，然后依次加入 4-碘苯甲酸(7.443 g, 30.0 mmol)，K₂CO₃(12.494 g, 90.4 mmol)、铜粉(384 mg, 6.0 mmol)。加完后，回流反应 36 h。冷却至室温，加入 300 mL 水，过滤除去铜粉。滤液用浓盐酸(37%)调节至 pH < 1，产物沉淀出来。用水冲洗沉淀后，收集产品放置在表面皿上。在鼓风干燥箱里 100 °C 烘干，得到白色粉末状，粗产品 2, 4'-二羧酸二苯硫醚 (6.995 g, 85%)。无需进一步纯化，直接用来进行下一步反应。

将得到的 2, 4'-二羧酸二苯硫醚(4.002 g, 14.6 mmol)加入到干燥的 250 mL 三口烧瓶中，然后加入 76 mL 浓硫酸将其溶解。在室温下搅拌反应 33 h 后，加入

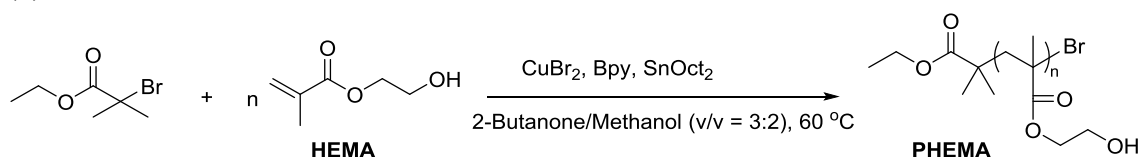
90 mL 沸水, 在 100 °C 的反应条件下再继续搅拌 1 h。最后将混合物冷却至室温。将反应混合物过滤, 用水洗三次(150 mL \times 3), 乙醇一次(120 mL \times 1), 得到粗 2-羧基硫杂蒽酮, 在鼓风干燥箱里 100 °C 干燥。将 2-羧基硫杂蒽酮加入到干净的 250 mL 的圆底烧瓶中, 加入 32 mL 的 2 M NaOH 溶液, 室温下搅拌 30 min, 接下来用 46 mL 的 2 M HCl 溶液缓慢酸化混合液。室温下搅拌 30 min 后, 固体部分经过滤分离, 水洗两次(150 mL \times 2), 乙醇洗一次(120 mL \times 1), 得到固体产品 2-羧基硫杂蒽酮(TX-COOH) (1.792 g, 48%)。

(3) 产物表征:

TX-COOH: ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 13.37 (s, 1 H), 8.96 (s, 1 H), 8.46 (d, J = 6.4 Hz, 1 H), 8.19 (d, J = 6.0 Hz, 1 H), 8.02-7.73 (m, 3 H), 7.61 (s, 1 H)。

5.2.2.2 聚合物 PHEMA 的合成

(1) 实验路线^[7-10]:



(2) 实验步骤:

用 2-溴异丁酸乙酯和甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)制备聚甲基丙烯酸羟乙酯(PHEMA)。实验步骤如下: 将 HEMA (40.0 mL, 330 mmol), 2-溴异丁酸乙酯 (0.1602 g, 0.8 mmol), 依次加入 250 mL Schlenk 烧瓶中, 并溶解在 2-丁酮(1 mL)和甲醇(1 mL)的混合溶剂中。然后加入 CuBr₂ (0.1682 g, 0.8 mmol), 2, 2'-联吡啶(Bby) (0.2587 g, 1.6 mmol), 2-丁酮(58 mL)溶于甲醇(38 mL)。氩气氛下, 将溶解于 2-丁酮(1 mL)和甲醇(1 mL)的混合溶剂中的还原剂 SnOct₂ (0.2844 g, 0.7 mmol) 注入 Schlenk 瓶中引发聚合反应, 在 60 °C 油浴中搅拌 40 h。粗产物从水中沉淀, 在 60 °C 真空烘箱中干燥至恒重。

(3) 产物表征

PHEMA: ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm, TMS): 0.78 (m, -CH₂C(CH₃)-), 1.23-2.13 (m, -CH₂C(CH₃)-), 3.42-4.05 (m, HOCH₂CH₂-); $M_{n, \text{GPC}}$ = 27,800, M_w/M_n = 1.55。

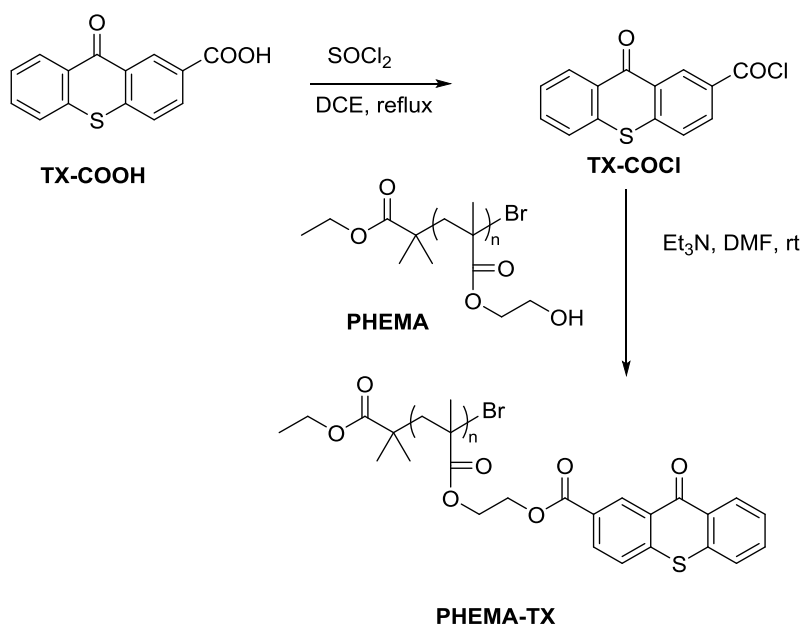
5.2.2.3 PHEMA-TX 催化材料的合成

通过 PHEMA 与硫杂蒽酮反应, 得到将硫杂蒽酮基团悬挂在高分子 PHEMA

侧链上的 PHEMA-TX。用以下两种方法制备 PHEMA-TX: 方法 A: 先将 TX-COOH 与 SOCl_2 反应, 制备 TX-COCl。之后, 再令其与 PHEMA 上的羟基发生反应, 从而制备出侧链上含有硫杂蒽酮基团的高分子材料 PHEMA-TX; 方法 B: 以 4-二甲氨基吡啶(DMAP)和二环己基碳二亚胺(DCC)为催化剂, 催化 PHEMA 与 TX-COOH 直接酯化反应得到 PHEMA-TX。

合成方法 A:

(1) 实验路线:



Scheme 5-6 PHEMA-TX 的合成路线 A

(2) 实验步骤:

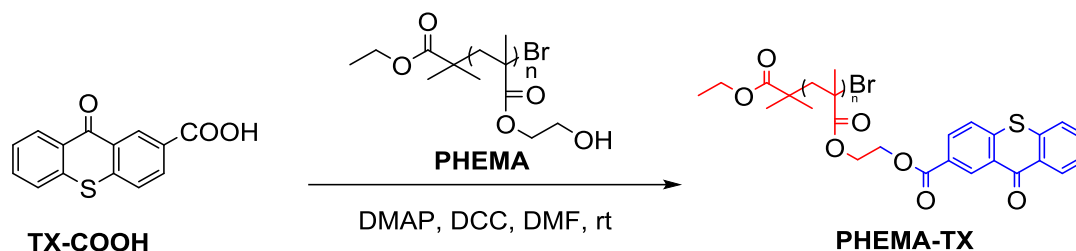
将 100 mL Schlenk 瓶在 120 °C 的鼓风烘箱中烘烤 2 h。在氮气氛围中, 依次向其加入 TX-COOH (0.343 g, 1.34 mmol)、无水二氯乙烷(10 mL)和 SOCl_2 (0.3 mL), 加完后加热回流搅拌 4 h。反应冷却至室温, 将混合物减压蒸馏除去多余的溶剂, 用无水二氯乙烷(10 mL)进行两次清洗。然后将固体部分溶于 DMF (5 mL)中, 转移到另一个含有 PHEMA (0.3487 g)的 100 mL Schlenk 瓶中, 用 30 mL 甲苯共沸蒸馏干燥。然后将无水三乙胺(2 mL)注入瓶中, 作为酸性结合剂。将该体系置于冰水浴(0 °C)中, 反应 60 h 后, 粗产物用水和甲醇混合溶剂沉淀出来, 所制得的 PHEMA-TX 在 60 °C 真空烘箱中干燥至恒重。

(3) 产物表征:

PHEMA-TX-1: ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ , ppm, TMS): 0.78 (m, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)-$), 1.23-2.13 (m, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)-$), 3.47-4.16 (m, $\text{TXOCH}_2\text{CH}_2-$), 7.58-9.01 (m, Ar-H); $M_{n,\text{GPC}} = 84,800$, $M_w/M_n = 1.47$.

合成方法 B:

(1) 实验路线:



Scheme 5-7 PHEMA-TX 的合成路线 B

(2) 实验步骤:

在干燥的 250 mL Schlenk 瓶中, 用甲苯(50 mL)和 PHEMA (0.3490 g)进行共沸除水, 反应完全后冷却到室温。向其中依次加入 TX-COOH (0.343 g, 1.34 mmol), 4-二甲基氨基吡啶(DMAP) (0.033 g, 0.3 mmol)和二环己基碳二亚胺(DCC) (1.117 g, 5.36 mmol)依次加入 Schlenk 瓶, 然后加入 20 mL *N,N*-二甲基甲酰胺溶解。混合液在室温下搅拌 36 h。减压蒸馏除去溶剂, 粗产物 PHMEA-TX 用大量的水和甲醇混合物沉淀, 在 60 °C 真空烘箱中干燥至恒重。

(3) 产物表征:

PHEMA-TX-2: ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ , ppm, TMS): 0.78 (m, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)-$), 1.23-2.13 (m, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)-$), 3.47-4.16 (m, $\text{TXOCH}_2\text{CH}_2-$), 7.58-9.01 (m, Ar-H); $M_{n,\text{GPC}} = 63,100$, $M_w/M_n = 1.52$.

5.3 结果与讨论

5.3.1 PHEMA-TX 的表征

根据文献^[6], 以硫代水杨酸和 4-碘苯甲酸为原料合成了 TX-COOH。 ^1H NMR 谱证实了 TX-COOH 的结构(Figure 5-1), 从核磁氢谱可以清晰地看到苯环上的 H 位于 6.96-9.10 ppm。根据文献^[7-9], 利用 CuBr_2/Bby 、 SnOct_2 和 HEMA 合成了 PHEMA。PHEMA 的表观分子量以 PMMA 为标定标准, 用 SEC 仪标定为 27800 g/mol (Figure 5-2)。从 PHEMA 的 ^1H NMR 谱图中可以清楚地看出, 在 3.42-4.05 ppm 范围内, 亚甲基($\text{HOCH}_2\text{CH}_2-$)上 H 的特征共振信号可被清晰地识别, 甲基($-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)-$)上 H 的峰位于 0.78 ppm。

在路线 A 中, PHEMA-TX 是由 PHEMA 与酰氯化的硫杂蒽酮反应制备的。酰氯化的硫杂蒽酮对羟基的高活性保证了高改性效率。与 PHEMA 的 GPC 曲线相比, PHEMA-TX 的 GPC 曲线明显向高分子量区(84800 g/mol)移动(Figure 5-2)。

通过对苯环区(8.18-8.22 ppm)和 3.58 ppm 处的积分面积进行比较, 计算出改性效率为 64%。

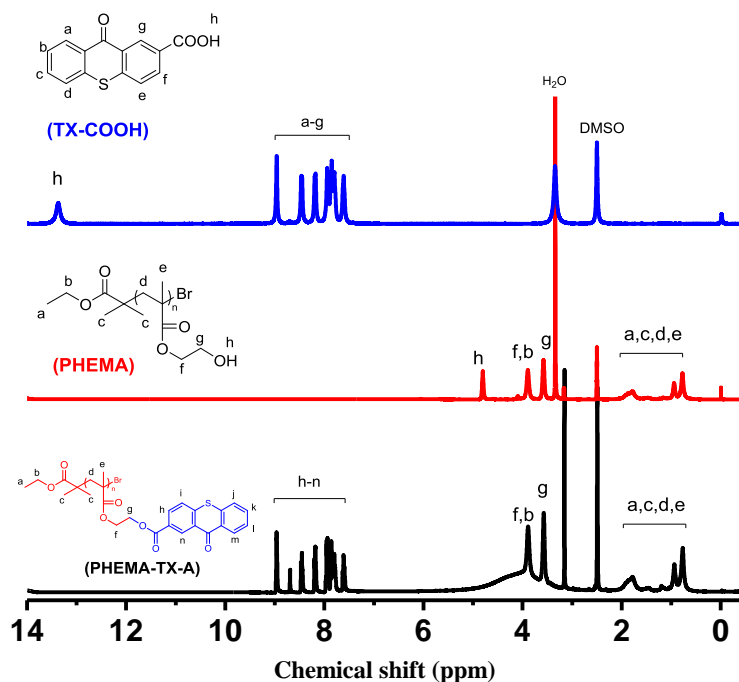


Figure 5-1 TX-COOH(DMSO- d_6)、PHEMA(DMSO- d_6)

和 PHEMA-TX(DMSO- d_6)的 ^1H NMR 谱图

由于硫杂蒽酮的酰氯化的制备比较复杂, 需要谨慎操作, 因此采用了另一路线 B, 采用 DMAP 和 DCC 作为催化剂, 制备 PHEMA-TX。用这种方法制备的 PHEMA-TX 的 GPC 曲线虽然向高分子量区(63100 g/mol)移动, 但改性效率较低, 只有 18.5%。是由于硫杂蒽酮的大位阻和羧基活性太低造成。因此, 在后续研究工作中, 采用合成方法 A 制备 PHEMA-TX 材料。

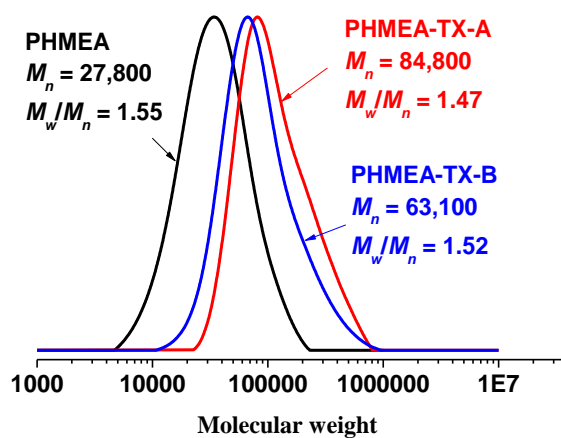


Figure 5-2 PHEMA 和 PHEMA-TX 的 GPC 图

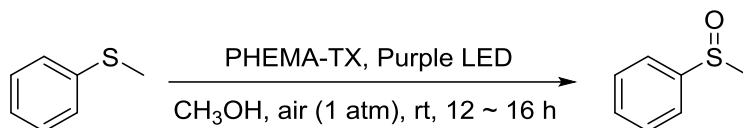
5.4 PHEMA-TX 材料可见光催化活性研究

在合成了 PHEMA-TX 催化材料以后,对该材料在可见光诱导条件下可能的一些催化反应进行了详细的研究。基于郭浩课题组以前的报道,硫杂蒽酮类催化剂可以在可见光的诱导下高效催化硫醚类化合物的有氧光氧化反应,高选择性高收率生成相应的亚砷产物;前面从事的硫杂蒽酮类化合物分别催化可见光诱导条件下的三芳基磷的有氧光氧化以及芳基硼酸的有氧光氧化这些研究结果。对这种新型的 PHEMA-TX 催化材料,在可见光诱导下催化硫醚的氧化,三芳基磷的氧化以及芳基硼酸的氧化这样三个反应进行了详细研究。

5.4.1 可见光诱导下 PHEMA-TX 催化硫醚有氧光氧化反应研究

首先研究的是可见光诱导条件下 PHEMA-TX 催化硫醚的有氧光氧化反应。根据文献报道^[10],模拟文献的最佳反应条件,直接应用所制备的这种新型催化材料 PHEMA-TX 来催化苯甲硫醚的有氧光氧化反应(Scheme 5-8)。实验结果表明,在相同有效催化剂量的条件下, PHEMA-TX 催化的反应时间比相应的小分子催化剂(催化剂: 0.1 mol% 的 4-苯基硫杂蒽酮,反应时间 5 h,分离产率 93%)反应时间延长了很多,反应时间为 12 h,但是都以优秀的产率得到了目标产物。由此可见这个催化材料,在这样一个光反应过程中,催化活性还是可以和与小分子催化剂的相媲美。所以,继续进行了催化剂的循环利用实验。具体实验操作如下:在 25 mL 圆底烧瓶 A 中,依次加入苯甲硫醚(124 mg, 1.0 mmol), PHEMA-TX (0.52 mg), CH₃OH (5 mL)。在气氛中,用紫光 LED 灯在室温条件下对反应进行照射。在 TLC 的监测下,光催化反应于 12 h 后结束。减压真空除去溶剂,混合液溶解于 1 mL 的乙酸乙酯中,在乙酸乙酯中沉淀了 PHEMA-TX,并将其留置于该 25 mL 圆底烧瓶 A 中,用于催化反应的下一个周期。溶解于乙酸乙酯的产品溶液转移到另一个 25 mL 圆形底烧瓶 B 中,测定产品的核磁产率。在 25 mL 圆底烧瓶 A 中再次加入苯甲硫醚 (124 mg, 1.0 mmol), CH₃OH (5 mL), DMF (0.2 mL)进行下一个催化循环。如此重复操作 7 次,催化效率略有下降(Figure 5-3)。

实验结果表明,该催化材料的催化活性是非常好的,能够高效地将硫醚氧化成亚砷,而不会进一步氧化成砷,该催化材料可以很方便的回收并重复利用,催化活性没有明显降低,而且该催化材料制备方便,成本低廉,是一种新型的绿色可见光催化材料。



Scheme 5-8 PHEMA-TX 催化硫醚的光氧化反应

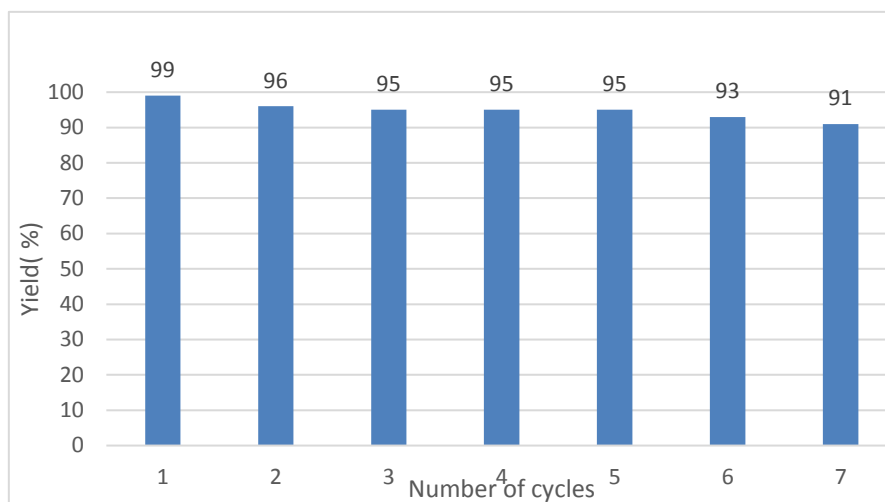
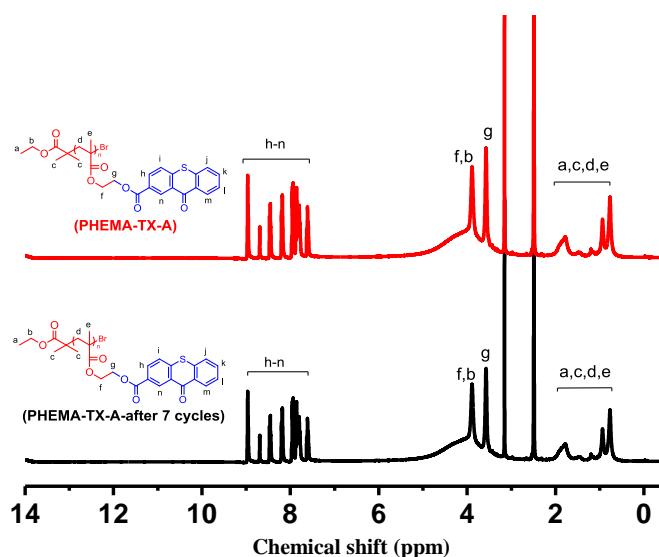


Figure 5-3 PHEMA-TX 循环催化硫醚光氧化反应

PHEMA-TX 催化材料催化循环 7 次后，对催化材料进行了核磁氢谱(Figure 5-4)和 GPC (Figure 5-5)表征。从核磁氢谱结果可以看出，所有的特征峰与原催化材料相一致；GPC 谱图中也没有任何变化。这说明催化过程中并没有影响到催化材料的结构，催化材料在经历多次循环过程中结构保持不变。

Figure 5-4 催化循环 7 次后 PHEMA-TX(DMSO-*d*₆)的 ¹H NMR 谱图

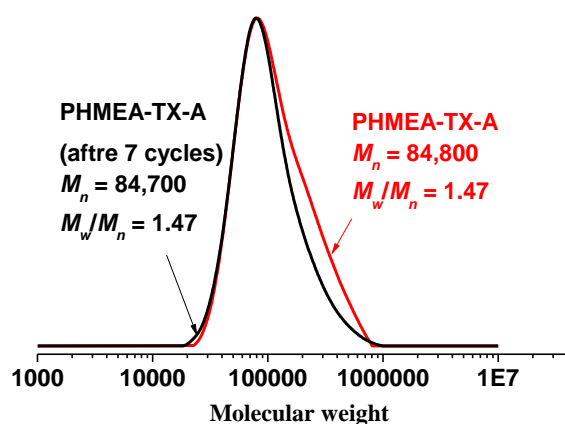
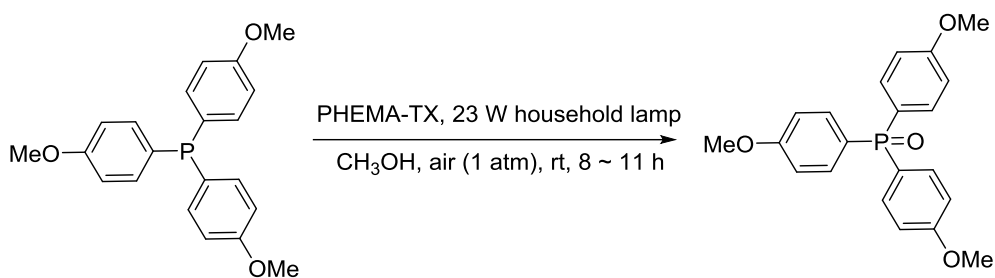


Figure 5-5 催化循环 7 次后 PHEMA-TX 的 GPC 图

5.4.2 可见光诱导下 PHEMA-TX 催化三芳基磷有氧光氧化反应研究

接下来, 研究的是可见光诱导条件下 PHEMA-TX 催化三芳基磷的有氧光氧化反应。在第二章中, 已经详细研究了 4-苯基硫杂蒽酮催化三芳基磷的有氧光氧化反应。在三芳基磷有氧光氧化的最佳反应条件下, 应用催化材料 PHEMA-TX 来催化三(4-甲氧基苯基)磷有氧光氧化反应(Scheme 5-9)。在 100 mL 圆形底瓶 A 中加入三(4-甲氧基苯基)磷(352 mg, 1.0 mmol), PHEMA-TX (0.52 mg), CH₃OH (30 mL)。在空气氛中, 用 23 W 白炽灯在室温下条件下对反应进行照射。在 TLC 的监测下, 该反应于 8 h 后结束。减压真空除去溶剂, 混合液溶解于 1 mL 的乙酸乙酯中, 在乙酸乙酯中沉淀了 PHEMA-TX, 并将其留置于该 100 mL 圆底烧瓶 A 中, 用于催化反应的下一个周期。溶解于乙酸乙酯的产品溶液转移到另一个 100 mL 圆形底烧瓶 B 中, 测定产品的核磁产率。在 100 mL 圆底烧瓶 A 中再次加入三(4-甲氧基苯基)磷(352 mg, 1.0 mmol), CH₃OH (30 mL), DMF (0.2 mL), 进行下一个催化。如此重复操作 7 次, 催化效率略有下降(Figure 5-6)。实验结果再次表明, 该催化材料的催化活性是非常好的, 能够高效地将芳基磷氧化成芳基氧磷, 该催化材料可以很方便地回收并重复利用, 催化活性没有明显降低, 而且该催化材料制备方便, 成本低廉, 是一种新型的绿色可见光催化材料。



Scheme 5-9 PHEMA-TX 催化的三(4-甲氧基苯基)磷有氧光氧化反应

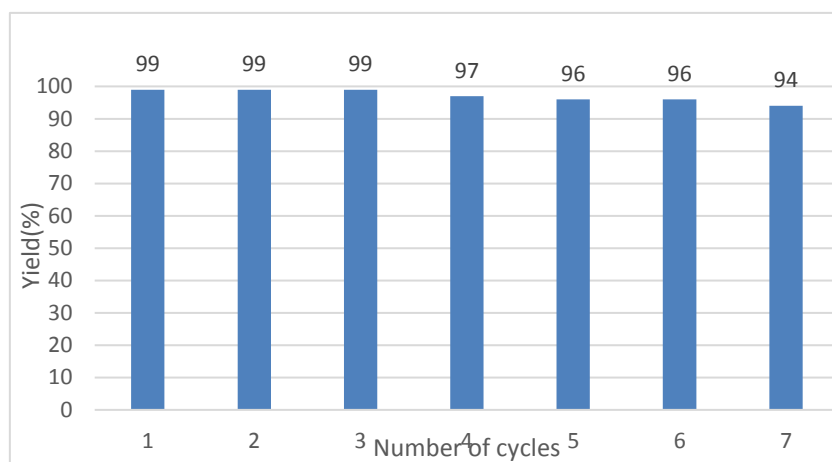
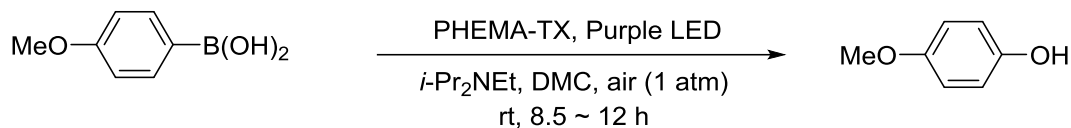


Figure 5-6 PHEMA-TX 循环催化三(4-甲氧基苯基)磷光氧化反应

5.4.3 可见光诱导下 PHEMA-TX 催化芳基硼酸有氧光氧化反应研究

最后, 研究的是可见光诱导条件下 PHEMA-TX 催化芳基硼酸的有氧光氧化反应。在第三章中, 已经详细研究了硫杂蒽酮衍生物催化的芳基硼酸的有氧光氧化反应。在芳基硼酸有氧光氧化的最佳反应条件下, 应用 PHEMA-TX 来催化对甲氧基苯硼酸的有氧光氧化反应(Scheme 5-10)。对甲氧基苯硼酸(152 mg, 1.0 mmol), PHEMA-TX (5.16 mg), ⁱPr₂NEt (330 μL, 2 mmol), 将碳酸二甲酯(5 mL)加入 25 mL 装有磁性搅拌器的圆形底瓶 A 中。在气氛中, 用紫光 LED 灯在室温条件下对反应进行照射。在 TLC 的监测下, 光催化反应于 12 h 后结束。减压真空除去溶剂, 混合液溶解于 1 mL 的乙酸乙酯中, 在乙酸乙酯中沉淀了 PHEMA-TX, 并将其留置于该 25 mL 圆底烧瓶 A 中, 用于催化反应的下一个周期。溶解于乙酸乙酯的产品溶液转移到另一个 25 mL 圆形底烧瓶 B 中, 测定产品的核磁产率。在 25 mL 圆底烧瓶 A 中再次加入对甲氧基苯硼酸(152 mg, 1.0 mmol), ⁱPr₂NEt (330 μL, 2 mmol), 碳酸二甲酯(5 mL), DMF (0.2 mL), 进行下一个催化循环。如此重复操作 7 次, 催化效率略有下降(Figure 5-7)。实验结果表明,

该催化材料的催化活性是非常好的，能够高效地将芳基硼酸氧化成苯酚，而不会进一步氧化成砷，该催化材料可以很方便的回收并重复利用，催化活性没有明显降低，而且该催化材料制备方便，成本低廉，是一种新型的绿色可见光催化材料。



Scheme 5-10 PHEMA-TX 催化的对甲氧基苯硼酸有氧光氧化反应

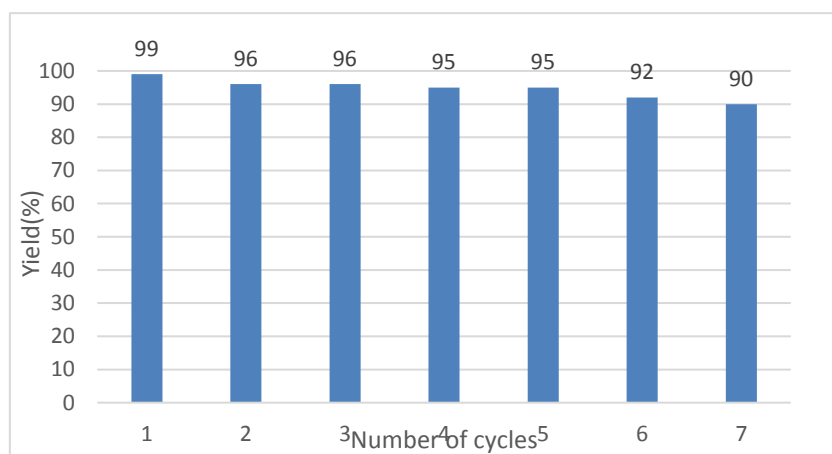


Figure 5-7 PHEMA-TX 循环催化对甲氧基苯硼酸光氧化反应

5.5 本章小结

综上所述，成功将硫杂蒽酮负载到高分子 PHEMA 上，制备了新型催化材料 PHEMA-TX。为了将硫杂蒽酮高效率地引入 PHEMA，尝试了两种改性路线。当使用酰氯化的硫杂蒽酮时，改性效率较高，可达 64%。而以 DMAP 和 DCC 为催化剂的替代路线时，改性效率较低，只有 18.5%。利用第一种方法制备了 PHEMA-TX 材料，并作为催化剂分别研究了其对苯甲硫醚、三芳基磷和芳基硼酸的有氧光氧化反应的催化活性。实验结果表明，该催化材料的催化活性是非常好的，能够高效地将苯甲硫醚氧化成亚砷，而不会进一步氧化成砷；将三苯基磷氧化成三苯基氧磷；将对甲氧基苯硼酸氧化成对甲氧基苯酚。同时，PHEMA-TX 还能够通过简单的沉淀加以回收，并重复使用 7 次以上，且催化效率没有明显降低。这些结果表明，PHEMA-TX 易于制备，便于回收，可重复使用，且催化效率很高，是一种非常好的光催化材料。

5.6 参考文献

- [1] Zhao Y, Lu Z, Dai X, Wei X, Yu Y, Chen X, Zhang X, Li C. Glycomimetic-conjugated photosensitizer for specific pseudomonas aeruginosa recognition and targeted photodynamic therapy [J]. *Bioconjugate Chem.*, **2018**, 29: 3222-3230.
- [2] Cefruga C, Marotte S, Daoud E B, Favier A, Lanoë P H, Monnereau C, Baldeck P, Andraud C, Marvel J, Charreyre M T, Leverrier Y. Two-photon photosensitizer-polymer conjugates for combined cancer cell death induction and two-photon fluorescence imaging: structure/photodynamic therapy efficiency relationship [J]. *Biomacromolecules*, **2017**, 18: 4022-4033.
- [3] Xie Z, Wang C, deKrafft K E, Lin W. Highly stable and porous cross-linked polymers for efficient photocatalysis [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133: 2056-2059.
- [4] Wang J, Wang C, deKrafft K E, Lin W. Cross-linked polymers with exceptionally high $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ loadings for efficient heterogeneous photocatalysis [J]. *ACS Catal.*, **2012**, 2: 417-424.
- [5] Yoo W J, Kobayashi S. Efficient visible light-mediated crossdehydrogenative coupling reactions of tertiary amines catalyzed by a polymer-immobilized iridium-based photocatalyst. *Green Chem.*, **2014**, 16: 2438-2442.
- [6] Geertsema E M, Schoevaars A M, Meetsma A, Feringa B L. Bisthioxanthylidene biscrown ethers as potential stereodivergent chiral ligands [J]. *Org. Biomol. Chem.*, **2006**, 4: 4101-4112.
- [7] Beers K L, Boo S, Gaynor S G, Matyjaszewski K. Atom transfer radical polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate [J]. *Macromolecules*, **1999**, 32: 5772-5776.
- [8] Li D, Wang S S, Zheng J, Chen H. Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) modified gold surfaces as bio-detection substrates [J]. *Acta Polym. Sin.*, **2011**, (10): 1188-1194.
- [9] Oh J K, Matyjaszewski K. Synthesis of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) in protic media through atom transfer radical polymerization using activators generated by electron transfer [J]. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **2006**, 44: 3787-3796.
- [10] Ye C, Zhang Y, Ding A, Hu Y, Guo H. Visible light sensitizer-catalyzed highly selective photo oxidation from thioethers into sulfoxides under aerobic condition [J]. *Sci. Rep.*, **2018**, 8: 2205.

第六章 实验部分

6.1 第二章实验部分

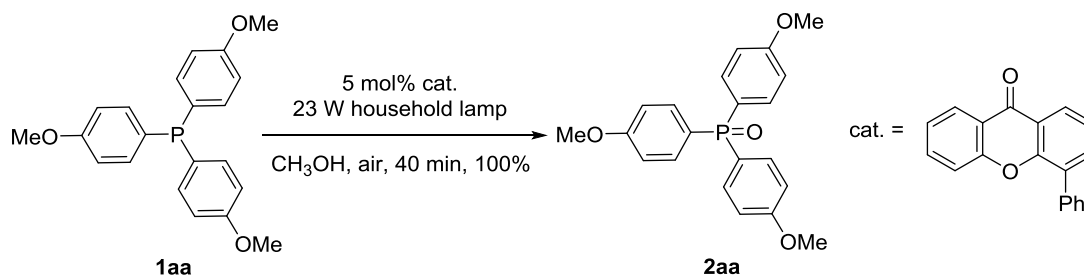
6.1.1 实验通则

所有光化学反应均用 23 W 台灯, 距离反应瓶 3-5 cm 处照射。所有的 ^1H NMR (400 MHz) 均是以 CDCl_3 作为氘代试剂在 AVANCE III 400 核磁共振波谱仪上测定的。

所有溶剂均未进行纯化。

6.1.2 实验操作及表征

步骤一、合成 Tris(4-methoxyphenyl)phosphine oxide (2aa) 及其衍生物

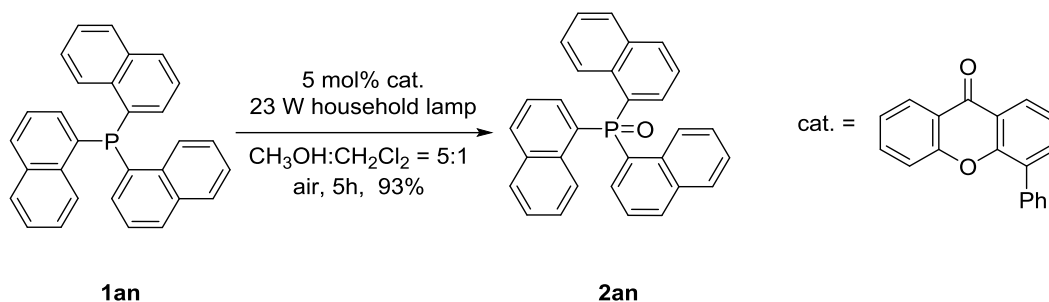


将三(4-甲氧苯基) (70.5 mg, 0.2 mmol), 4-苯基硫杂蒽酮(3 mg, 0.01 mmol), 甲醇(30 mL)依次加入带搅拌磁子的 100 mL 的 Schlenk 瓶中, 室温条件下, 连通大气, 将反应置于 23 W 家用灯泡下进行光照, 使用 TLC 检测反应, 40 min 后反应结束。减压蒸馏, 蒸干溶剂, 柱层析(石油醚:乙酸乙酯 = 10:1→EA)分离纯化。得到固体产品 **2aa** (74 mg, 100%)。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.56 (dd, $J = 11.6, 8.8$ Hz, 6 H), 6.95 (dd, $J = 8.8, 2.0$ Hz, 6 H), 3.83 (s, 9 H).

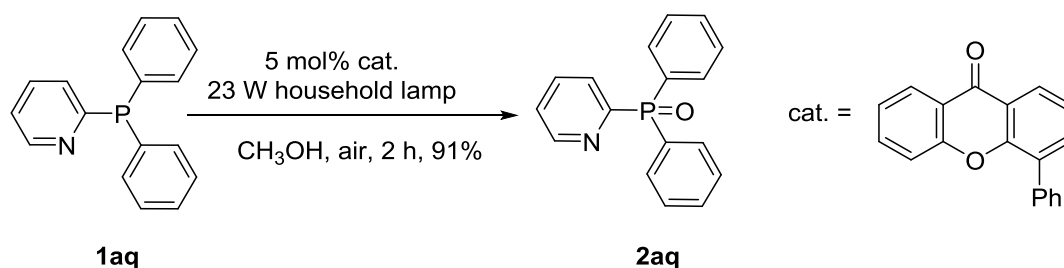
下面产物均是按照步骤一的方法来合成的。

1) Tris(naphthalen-1-yl)phosphine oxide (2an)



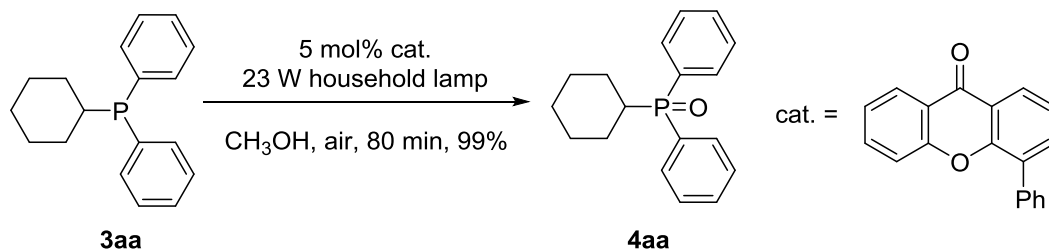
2an (80 mg, 93%): ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.90 (d, $J = 8.8$ Hz, 3 H), 8.08 (d, $J = 8.4$ Hz, 3 H), 7.99 (d, $J = 8.0$ Hz, 3 H), 7.60-7.42 (m, 6 H), 7.35-7.18 (m, 6 H).

2) Diphenyl(pyridin-2-yl)phosphine oxide (**2aq**)



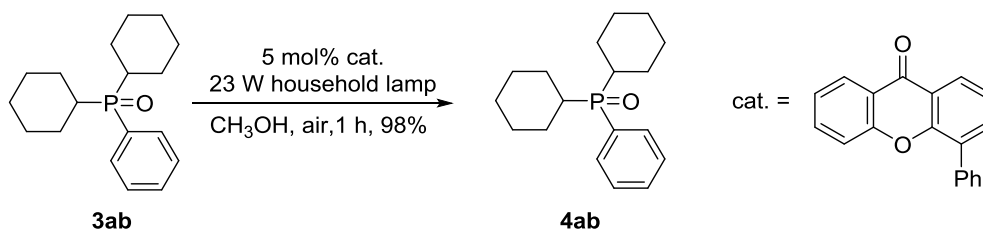
2aq (51 mg, 91%): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.78 (d, $J = 4.8$ Hz, 1 H), 8.37-8.25 (m, 1 H), 7.95-7.76 (m, 5 H), 7.54-7.27 (m, 7 H).

3) Cyclohexyldiphenylphosphine oxide (**4aa**)



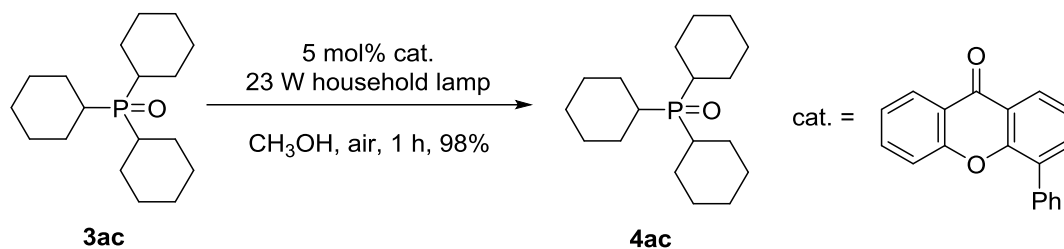
4aa (56 mg, 99%): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.82-7.55 (m, 4 H), 7.50-7.44 (m, 6 H), 2.29-2.19 (m, 1 H), 1.82-1.69 (m, 5 H), 1.61-1.51 (m, 2 H), 1.35-1.22 (m, 3 H).

4) Dicyclohexyl(phenyl)phosphine oxide (**4ab**)



4ab (57 mg, 98%): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.67 (t, $J = 8.4$ Hz, 2 H), 7.54-7.45 (m, 3 H), 2.17-1.98 (m, 4 H), 1.84-1.58 (m, 8 H), 1.33-1.10 (m, 10 H).

5) Tricyclohexylphosphine oxide (**4ac**)



2at (58 mg, 98%): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.03-1.68 (m, 18 H), 1.55-1.22 (m, 15 H).

6.1.3 产物谱图

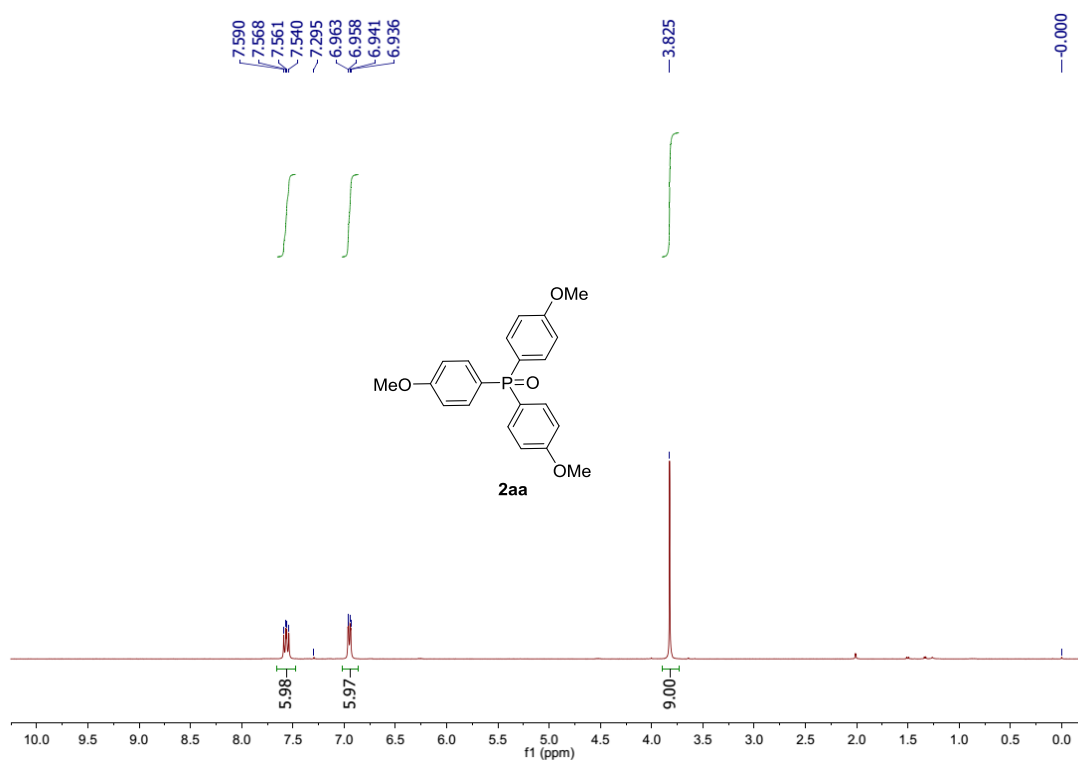
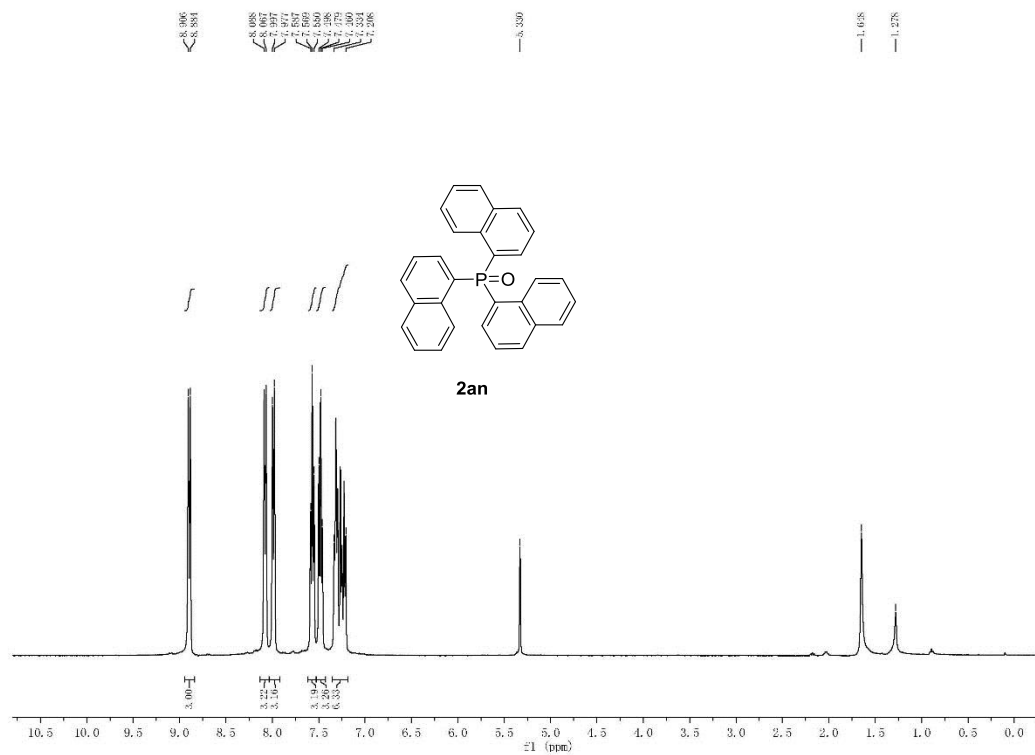
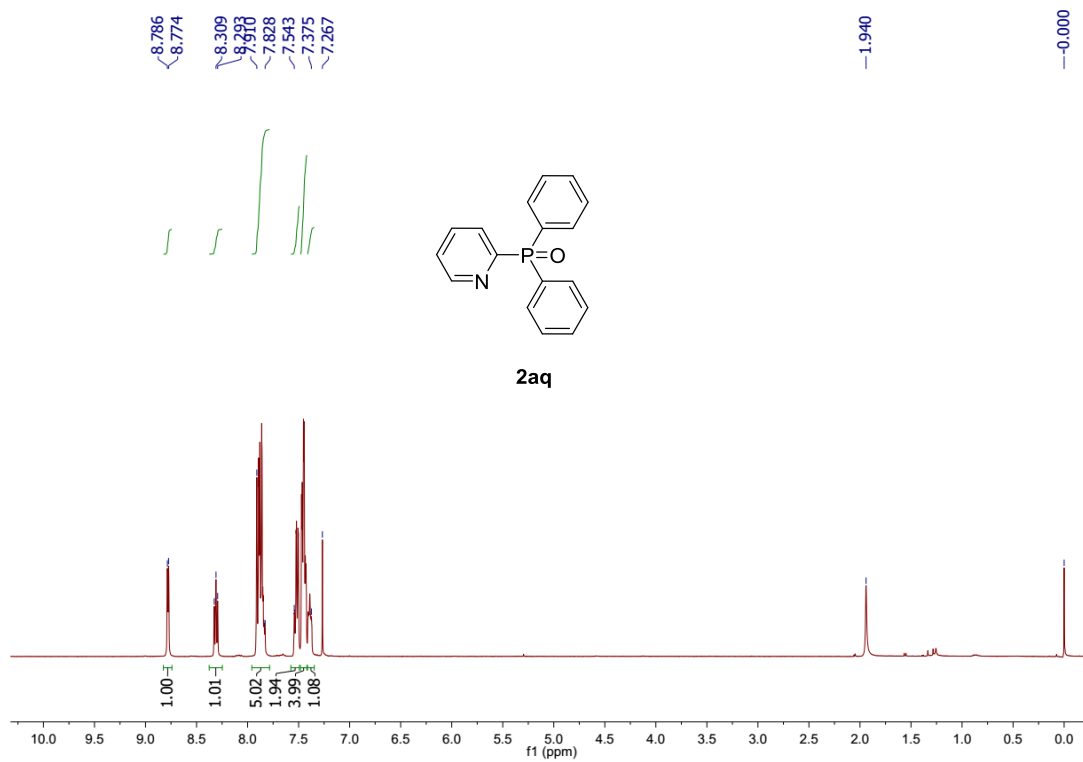
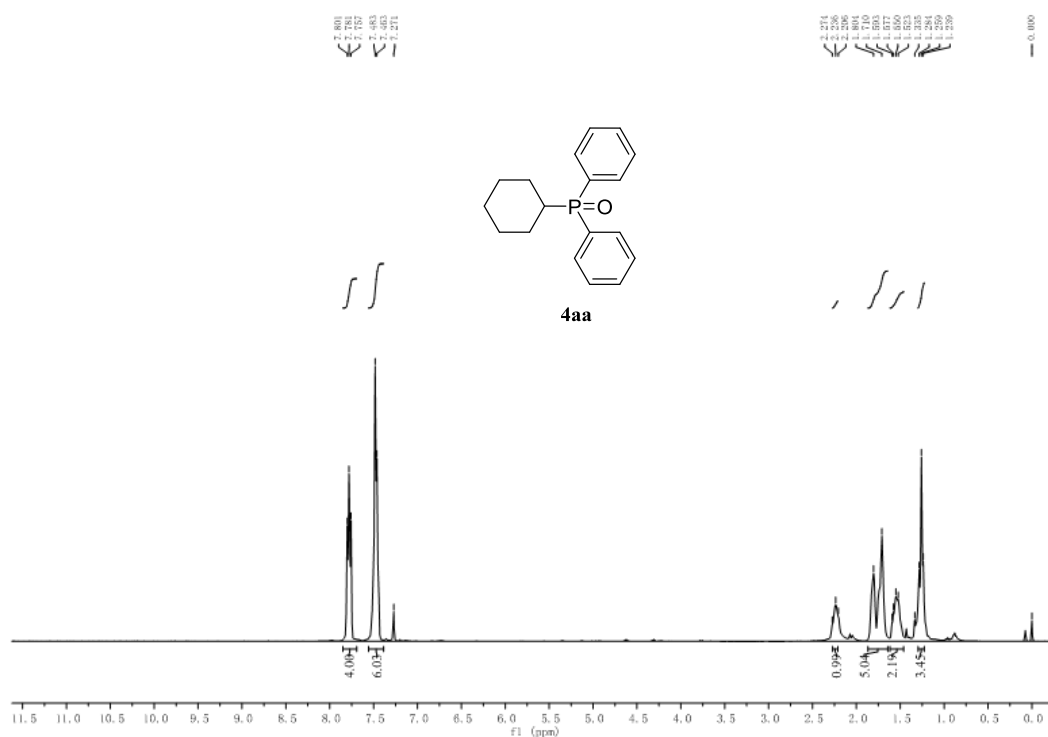
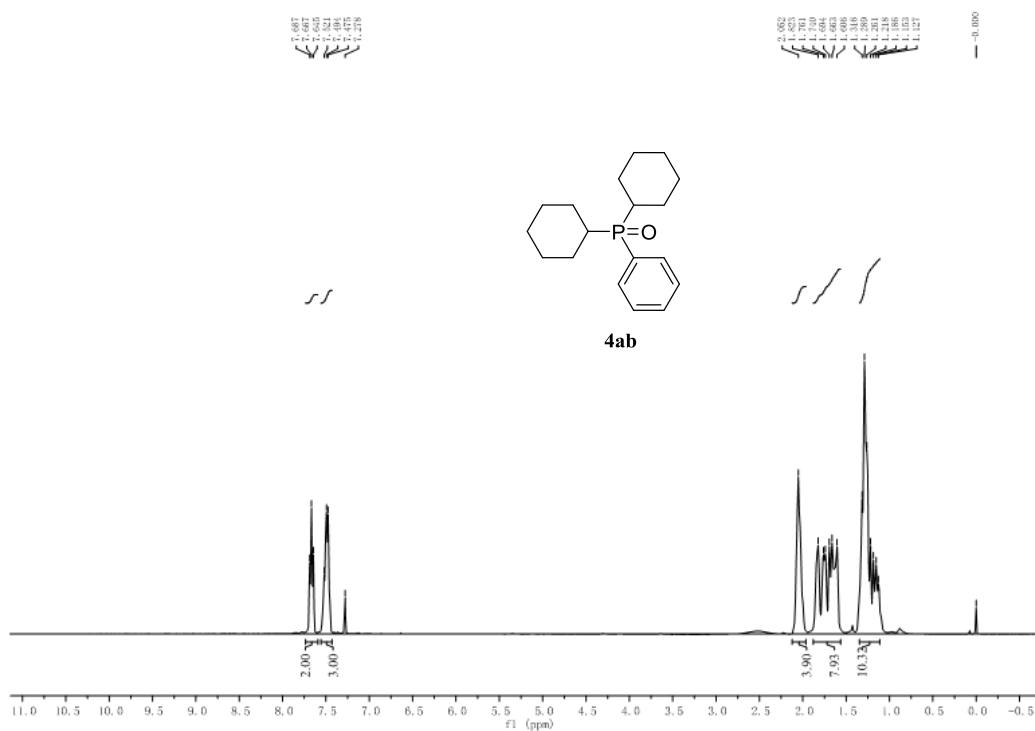
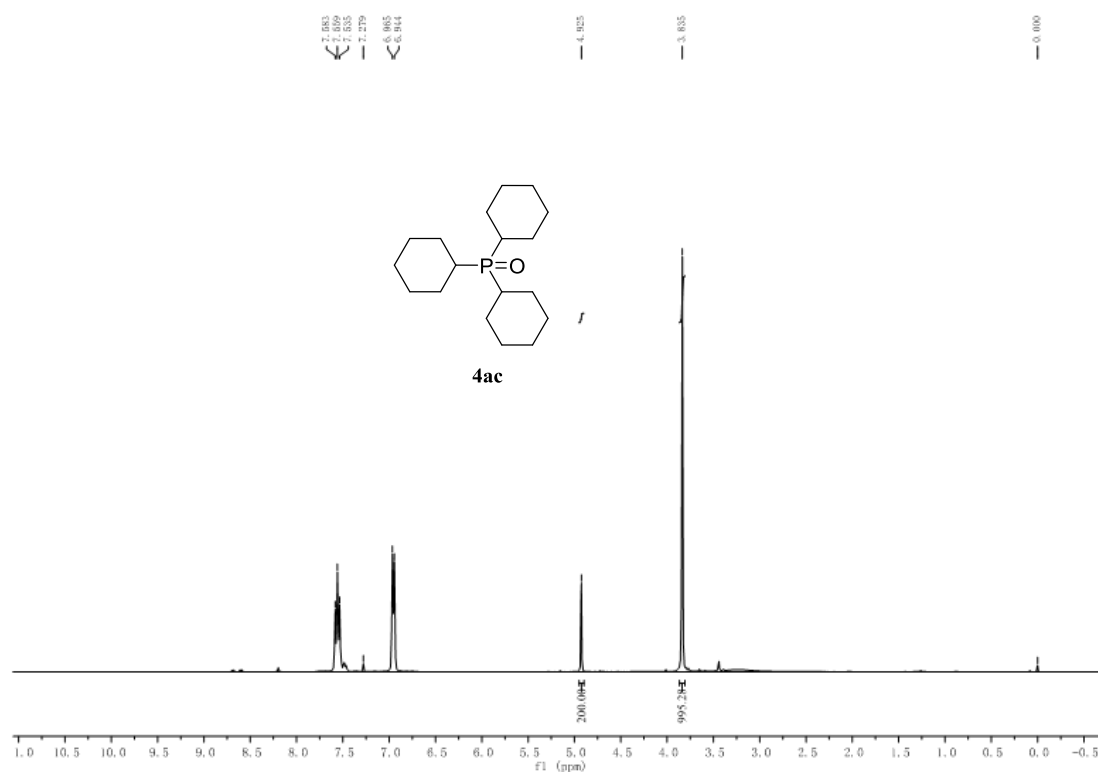


图 6-1 **2aa** 的 ^1H NMR

图 6-2 **2an** 的 ¹H NMR图 6-3 **2aq** 的 ¹H NMR

图 6-4 4aa 的 ¹H NMR图 6-5 4ab 的 ¹H NMR

图 6-6 **4ac** 的 ^1H NMR

6.2 第三章实验部分

6.2.1 实验通则

所有的光反应中所用到的光源为长度为 8-10 cm 的发光二极管(1 m strip \times 2, Greethink 5050, 12 V/m)。

所有的 ^1H NMR (400 MHz)和 ^{19}F NMR(376 MHz)均是以 CDCl_3 作为氘代试剂在 AVANCE III 400 核磁共振波谱仪上测定的。

原料**1ab**, **1ac**, **1ad**, **1ae**, **1af** 实验室合成。

光源谱线如下：

在第三章实验部分中，所有的光反应均是紫色 LED（发光二极管）灯为光源进行的。以下是紫色 LED（发光二极管）灯的光源谱线：

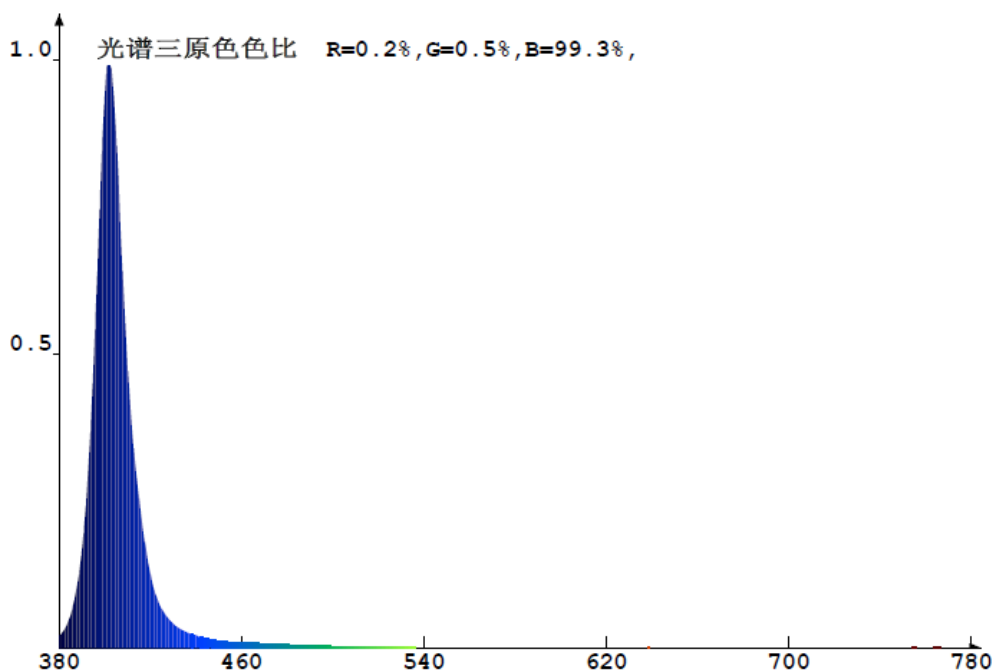
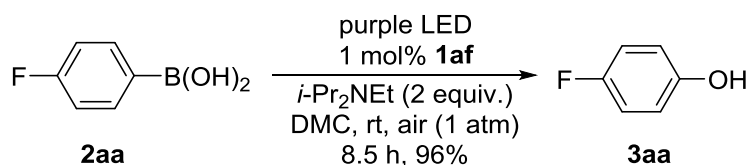


图 6-7 紫色 LED（发光二极管）灯光源谱线

6.2.2 实验操作及表征

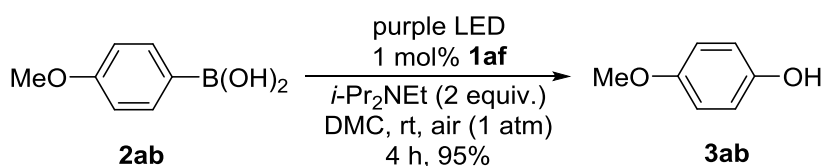
步骤一、合成 4-fluorophenol (**3aa**)及其衍生物



将对氟苯硼酸(70 mg, 0.5 mmol), **1af** (1 mg, 0.005 mmol), $i\text{-Pr}_2\text{NEt}$ (165 μL , 1 mmol), DMC(5 mL)依次加入带搅拌磁子的 100 mL 的 Schlenk 瓶中, 室温条件下, 连同大气, 将反应置于紫色 LED 灯下进行光照, 使用 TLC 检测反应, 8.5 h 后反应结束。减压蒸馏, 蒸干溶剂, 柱层析(石油醚:乙酸乙酯 =8:1 \rightarrow 5:1)分离纯化。得到固体产品 **3aa** (54 mg, 96%)。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.96-6.88 (m, 2 H), 6.80-6.73 (m, 2 H), 5.18 (brs, 1 H).

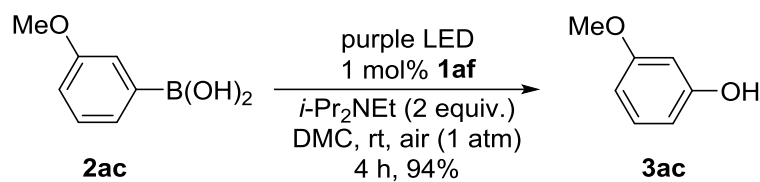
下面产物均是按照步骤一的方法来合成的。

1) 4-Methoxyphenol (**3ab**)



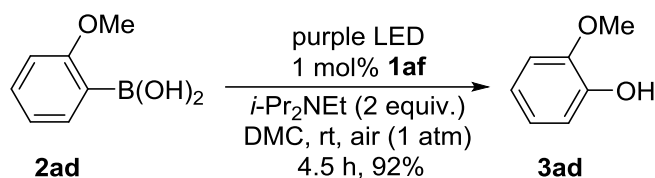
3ab (59 mg, 95%): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.81-6.72 (m, 4 H), 5.44 (brs, 1 H), 3.76 (s, 3 H).

2) 3-Methoxyphenol (**3ac**)



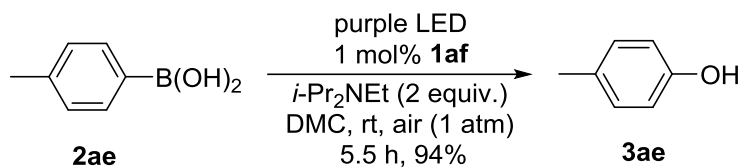
3ac (58 mg, 94%): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.11 (t, $J = 8.2$ Hz, 1 H), 6.53-6.36 (m, 3 H), 3.74 (s, 3 H).

3) 2-Methoxyphenol (**3ad**)



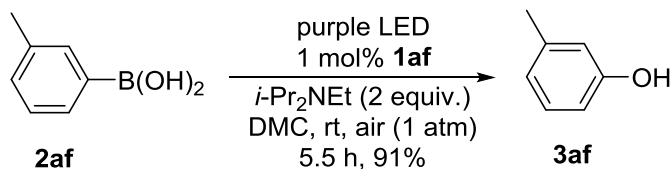
3ad (57 mg, 92%): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.97-6.82 (m, 4 H), 5.65 (brs, 1 H), 3.88 (s, 3 H).

4) *p*-Cresol (**3ae**)



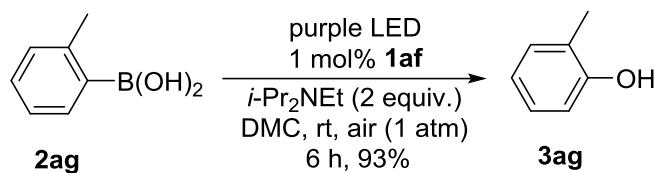
3ae (51 mg, 94%): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.02 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H), 6.73 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H), 2.26 (s, 3 H).

5) *m*-Cresol (**3af**)



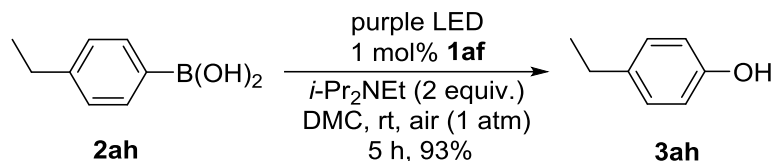
3af (49 mg, 91%): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.11 (t, $J = 7.6$ Hz, 1 H), 6.74 (d, $J = 7.6$ Hz, 1 H), 6.68-6.60 (m, 2 H), 5.49 (brs, 1 H), 2.29 (s, 3 H).

6) *o*-Cresol (**3ag**)



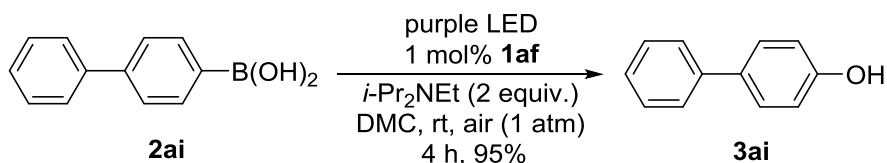
3ag (50 mg, 93%): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.15-7.04 (m, 2 H), 6.85 (t, $J = 7.4$ Hz, 1 H), 6.77 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H), 4.79 (brs, 1 H), 2.25 (s, 3 H).

7) 4-Ethylphenol (**3ah**)



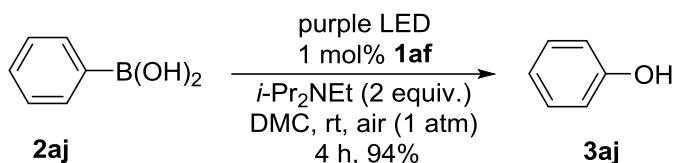
3ah (57 mg, 93%): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.05 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H), 6.75 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H), 2.57 (q, $J = 7.6$ Hz, 2 H), 1.19 (t, $J = 7.6$ Hz, 3 H).

8) [1,1'-Biphenyl]-4-ol (**3ai**)



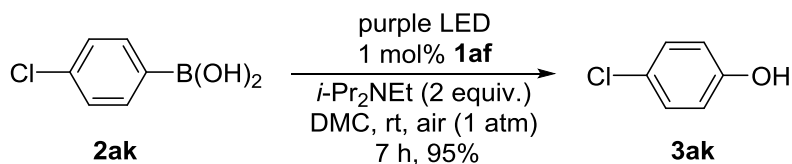
3ai (81 mg, 95%): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.53 (d, $J = 7.6$ Hz, 2 H), 7.47 (d, $J = 8.8$ Hz, 2 H), 7.41 (t, $J = 7.6$ Hz, 2 H), 7.30 (t, $J = 7.4$ Hz, 1 H), 6.90 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H), 5.00 (brs, 1 H).

9) Phenol (**3aj**)



3aj (44 mg, 94%): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.28-7.19 (m, 2 H), 6.93 (t, $J = 7.2$ Hz, 1 H), 6.83 (d, $J = 7.6$ Hz, 2 H), 4.99 (brs, 1 H).

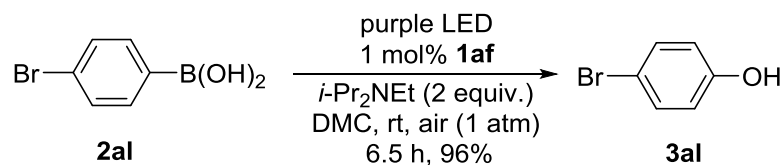
10) 4-Chlorophenol (**3ak**)



3ak (61 mg, 95%): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.18 (d, $J = 8.8$ Hz, 2 H), 6.76

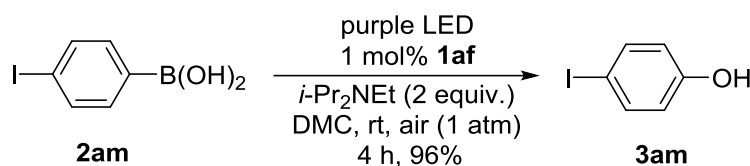
(d, $J = 8.8$ Hz, 2 H), 5.68 (brs, 1 H).

11) 4-Bromophenol (**3al**)



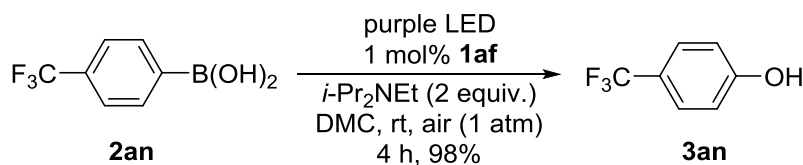
3al (83 mg, 96%): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.31 (d, $J = 8.8$ Hz, 2 H), 6.71 (d, $J = 8.8$ Hz, 2 H), 5.83 (brs, 1 H).

12) 4-Iodophenol (**3am**)



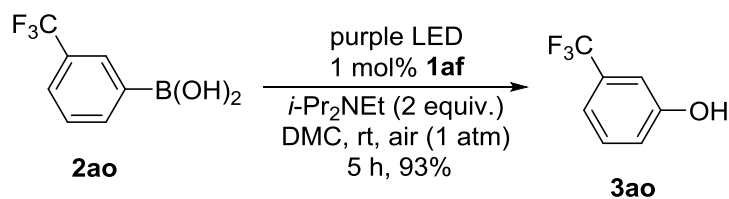
3am (106 mg, 96%): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.49 (d, $J = 8.8$ Hz, 2 H), 6.61 (d, $J = 8.8$ Hz, 2 H), 5.60 (brs, 1 H).

13) 4-(Trifluoromethyl)phenol (**3an**)



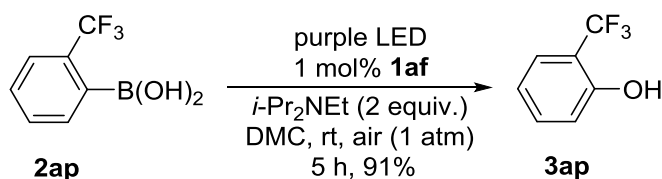
3an (79 mg, 98%): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.51 (d, $J = 8.8$ Hz, 2 H), 6.90 (d, $J = 8.8$ Hz, 2 H), 5.46 (brs, 1 H).

14) 3-(Trifluoromethyl)phenol (**3ao**)



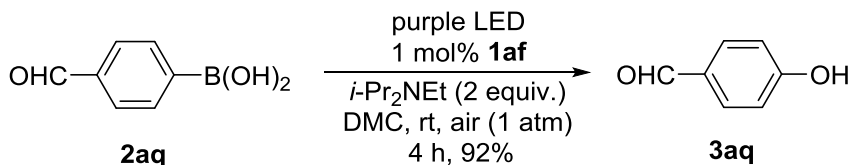
3ao (75 mg, 93%): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.35 (t, $J = 7.8$ Hz, 1 H), 7.20 (d, $J = 7.8$ Hz, 1 H), 7.08 (s, 1 H), 7.01 (dd, $J = 8.4, 2.2$ Hz, 1 H), 5.40 (brs, 1 H).

15) 2-(Trifluoromethyl)phenol (**3ap**)



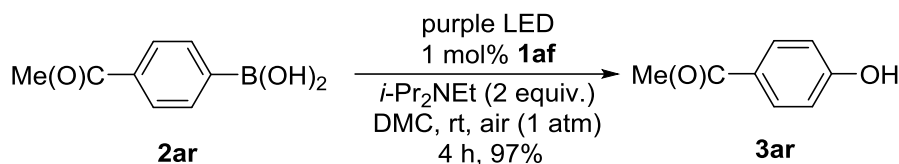
3ap(74 mg, 91%): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.52 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H), 7.46-7.37 (m, 1 H), 7.01 (t, $J = 7.6$ Hz, 1 H), 6.95 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H), 5.59 (brs, 1 H).

16) 4-Hydroxybenzaldehyde (**3aq**)



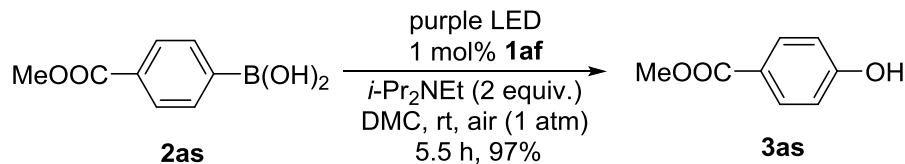
3aq(56 mg, 92%): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.84 (s, 1 H), 7.83 (d, $J = 8.8$ Hz, 2 H), 7.51 (brs, 1 H), 7.01 (d, $J = 8.8$ Hz, 2 H).

17) 1-(4-Hydroxyphenyl)ethan-1-one (**3ar**)



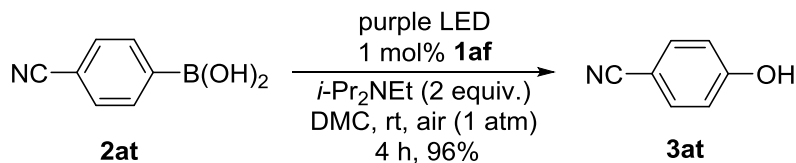
3ar(66 mg, 97%): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.04 (brs, 1 H), 7.92 (d, $J = 8.8$ Hz, 2 H), 6.96 (d, $J = 8.8$ Hz, 2 H), 2.59 (s, 3 H).

18) Methyl 4-hydroxybenzoate (**3as**)



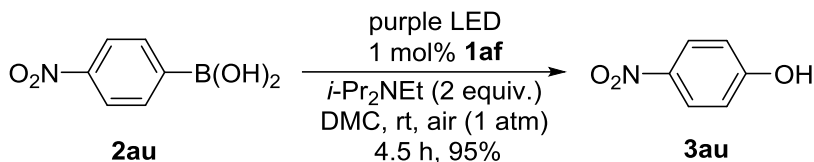
3as (74 mg, 97%): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.95 (d, $J = 8.8$ Hz, 2 H), 6.89 (d, $J = 8.8$ Hz, 2 H), 6.48 (brs, 1 H), 3.90 (s, 3 H).

19) 4-Hydroxybenzonitrile (**3at**)



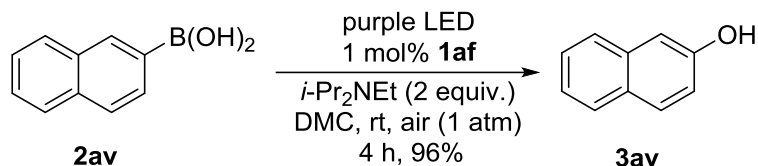
3at (57 mg, 96%): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.55 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H), 6.94 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H).

20) 4-Nitrophenol (**3au**)



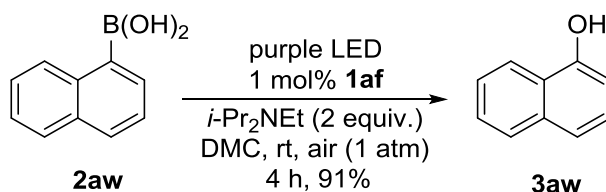
3au (66 mg, 95%): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.17 (d, $J = 8.8$ Hz, 2 H), 6.93 (d, $J = 8.8$ Hz, 2 H).

21) Naphthalen-2-ol (**3av**)



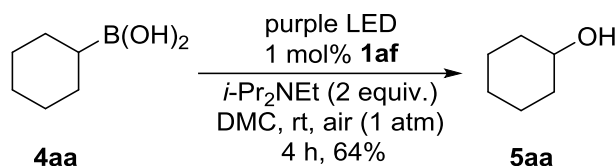
3av (69 mg, 96%): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.76 (t, $J = 8.0$ Hz, 2 H), 7.67 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H), 7.42 (t, $J = 8.0$ Hz, 1 H), 7.32 (t, $J = 8.0$ Hz, 1 H), 7.16-7.05 (m, 2 H), 5.13 (s, 1 H).

22) Naphthalen-1-ol (**3aw**)



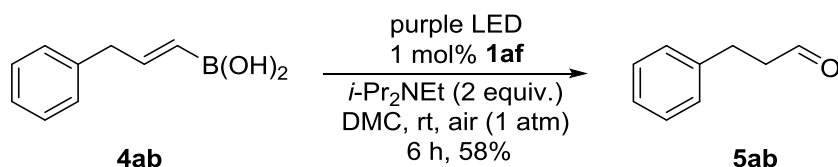
3aw (66 mg, 91%): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.20-8.14 (m, 1 H), 7.83-7.76 (m, 1 H), 7.51-7.40 (m, 3 H), 7.29 (t, $J = 7.8$ Hz, 1 H), 6.79 (d, $J = 7.2$ Hz, 1 H), 5.49 (s, 1 H).

23) Cyclohexanol (**5aa**)



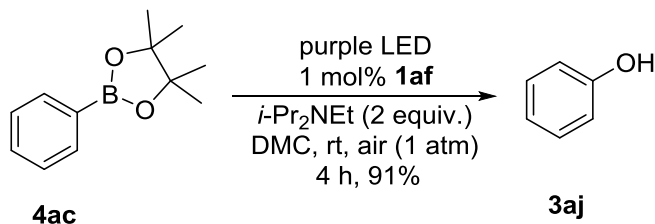
5aa (32 mg, 64%): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 3.65-3.56 (m, 1 H), 1.90-1.83 (m, 3 H), 1.76-1.71 (m, 2 H), 1.58-1.50 (m, 1 H), 1.32-1.12 (m, 5 H).

24) 3-Phenylpropanal (**5ab**)



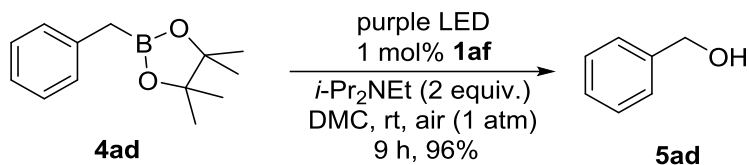
5ab (39 mg, 58%): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.79 (s, 1 H), 7.32-7.24 (m, 2 H), 7.23-7.15 (m, 3 H), 2.94 (t, $J = 7.6$ Hz, 2 H), 2.76 (t, $J = 7.4$ Hz, 2 H).

25) Phenol (**3aj**)



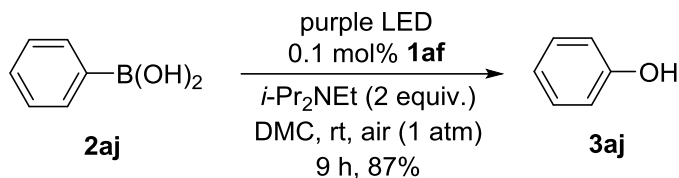
3aj (43 mg, 91%): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.28-7.20 (m, 2 H), 6.93 (t, $J = 7.4$ Hz, 1 H), 6.83 (d, $J = 7.6$ Hz, 2 H), 4.94 (brs, 1 H).

26) Benzyl alcohol (**5ad**)



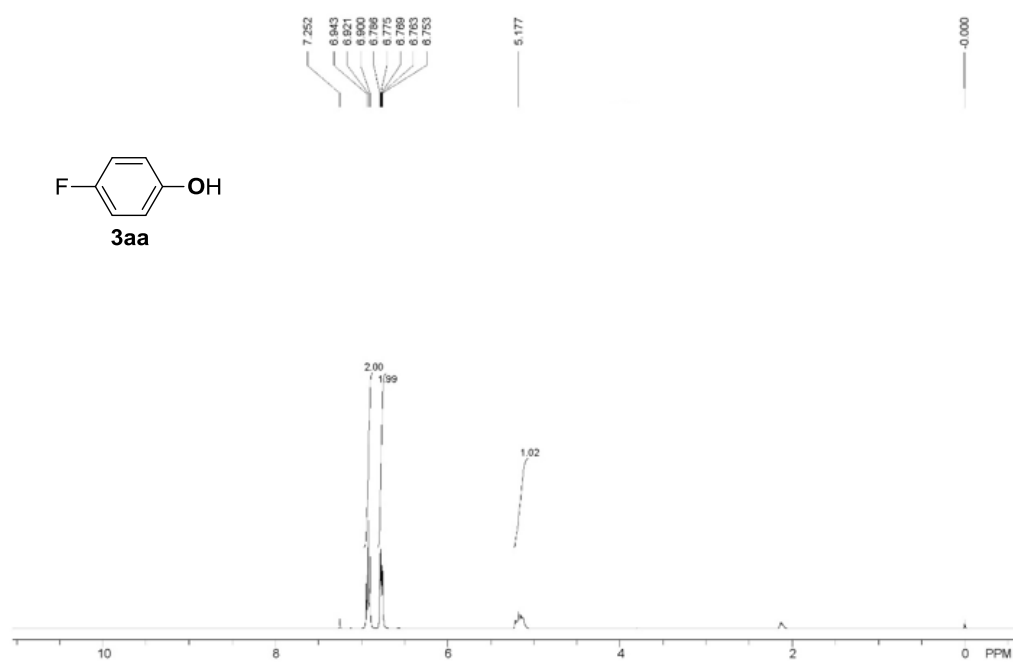
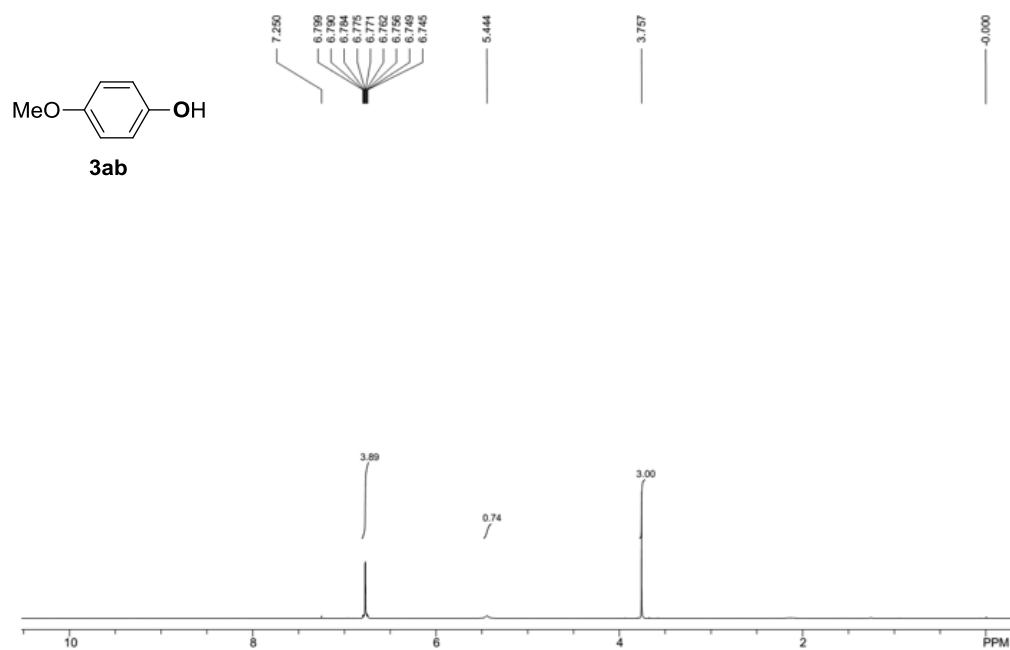
5ad (52 mg, 96%): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.29-7.16 (m, 5 H), 4.43 (d, $J = 5.5$ Hz, 2 H), 3.83 (t, $J = 5.0$ Hz, 1 H).

步骤二、合成 **3aj** 的克级反应



将苯硼酸(1.501 g, 12.3 mmol), **1af** (3 mg, 0.1 mol%), $i\text{-Pr}_2\text{NEt}$ (4.1 mL, 24.6 mmol), DMC(100 mL)依次加入带搅拌磁子干燥的 250 mL 的三口烧瓶中, 室温条件下, 连同大气, 将反应置于紫色 LED 灯下进行光照, 使用 TLC 检测反应, 9 h 后反应结束。减压蒸馏, 蒸干溶剂, 将其溶解在 20 mL 的乙酸乙酯, 然后用 1 N 氢氧化钠萃取 (20 mL \times 3), 加入 1 M 盐酸调节 PH 至 1-2, 加入乙酸乙酯萃取 (20 mL \times 3)。合并有机相, 用无水硫酸镁干燥, 除去溶剂, 重结晶(EA/PE)分离纯化。得到固体产品 **3aj**(1.012 g, 87%)。

6.2.3 产物谱图

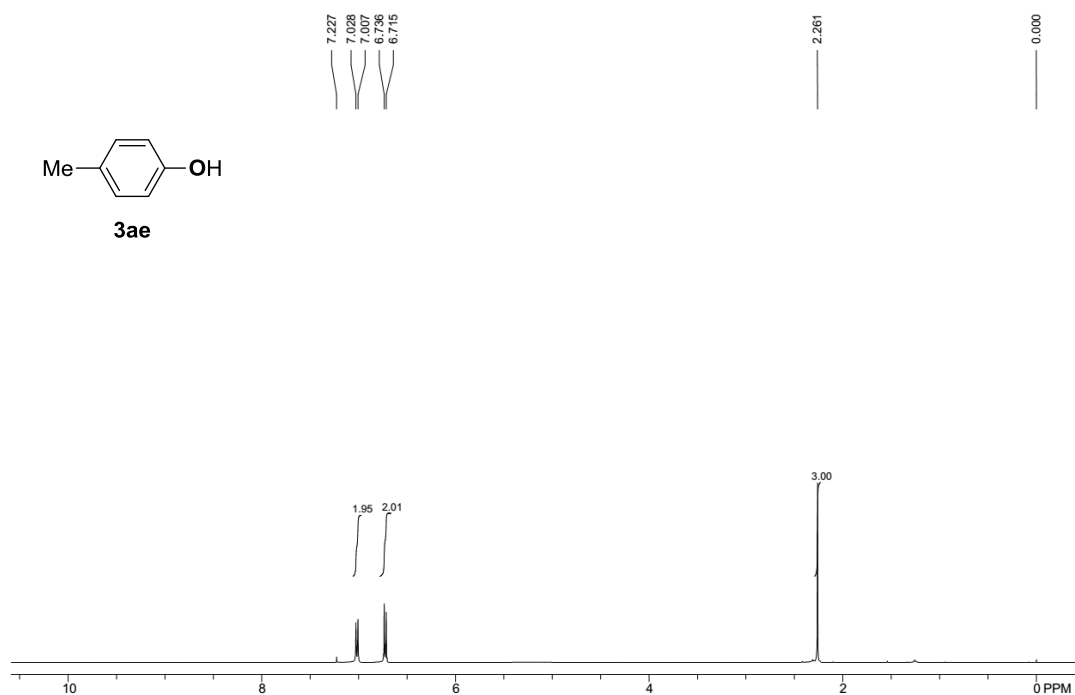
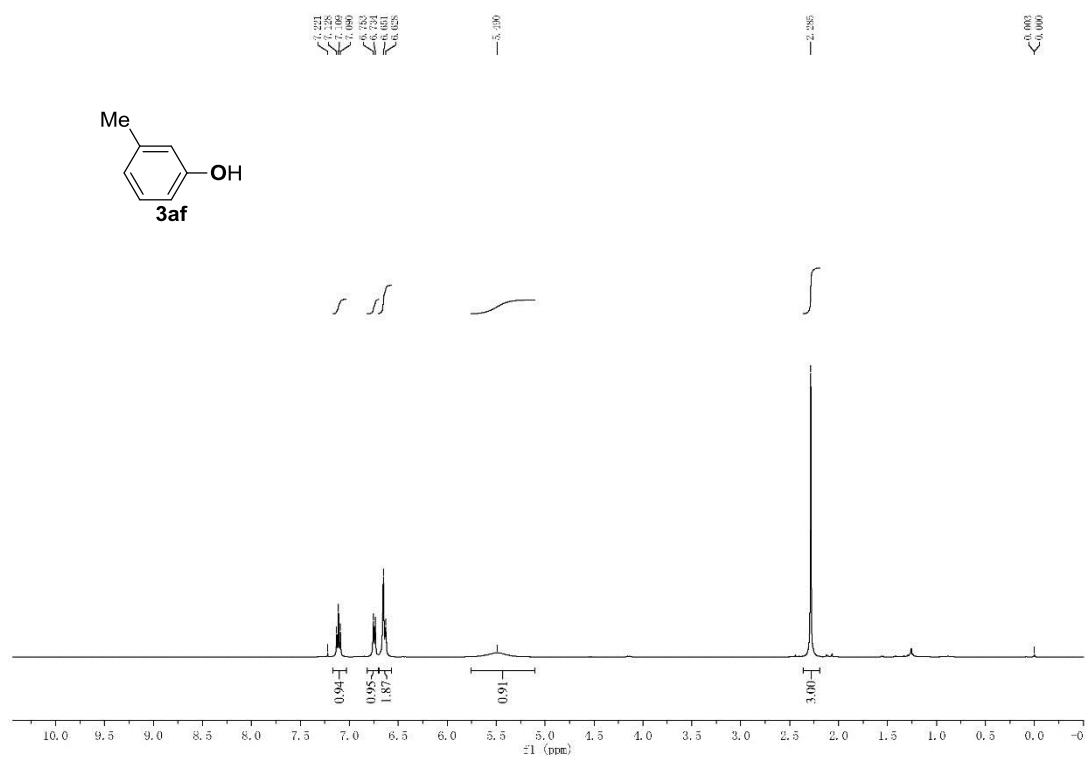
图 6-8 3aa 的 ¹H NMR图 6-9 3ab 的 ¹H NMR

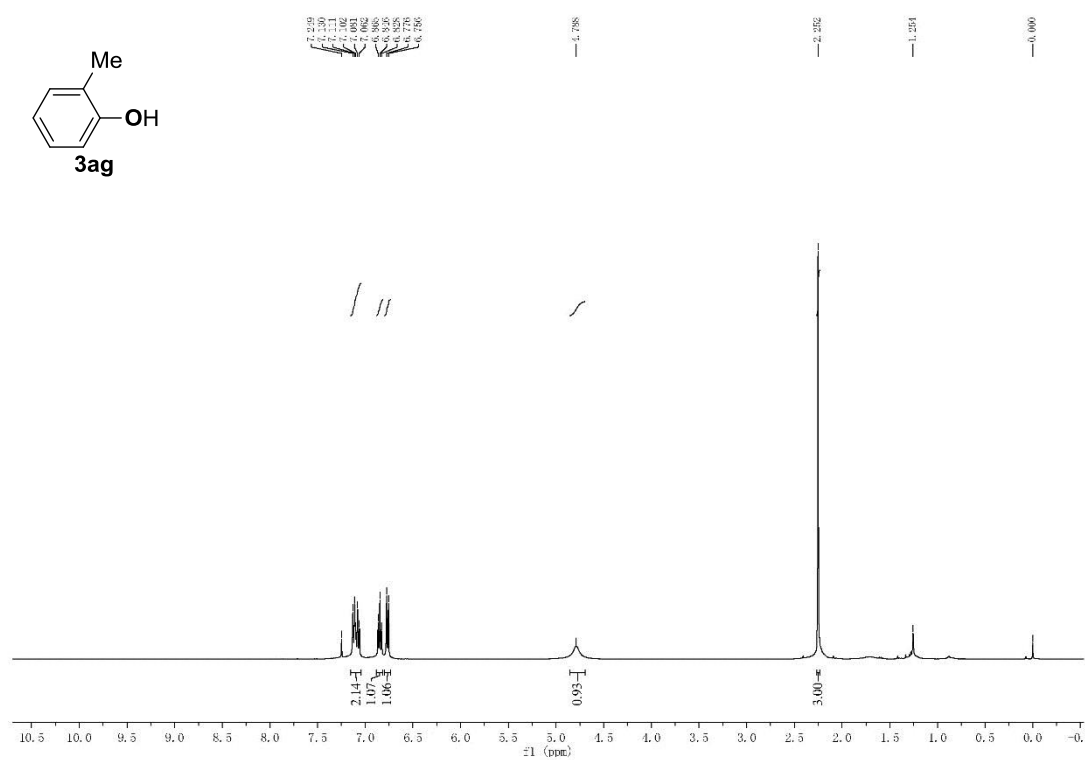
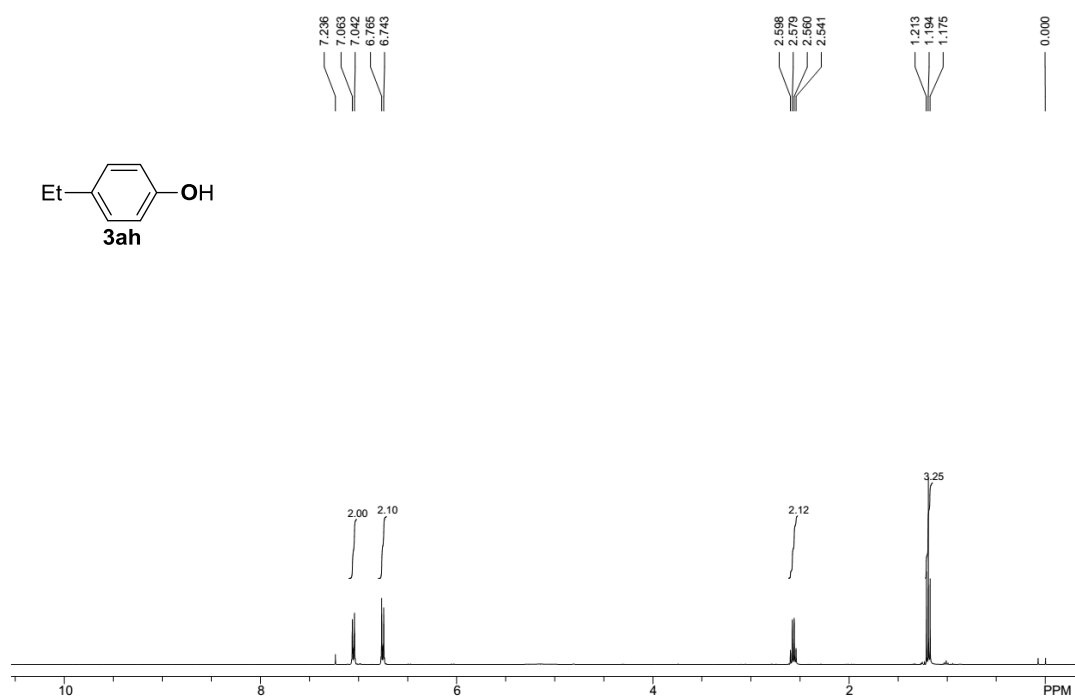
3ad

Chemical structure of **3ad** (2-methoxyphenol) is shown above the spectrum.

¹H NMR spectrum (CDCl₃) of **3ad** showing peaks at 7.214, 6.933, 6.921, 6.899, 6.877, 6.867, 6.856, 6.835, 5.651, 3.877, 1.635, 1.285, and 0.000 ppm. Integration values are 0.99, 3.00, 0.91, and 3.00.

114

图 6-12 3ae 的 ^1H NMR图 6-13 3af 的 ^1H NMR

图 6-14 3ag 的 ¹H NMR图 6-15 3ah 的 ¹H NMR

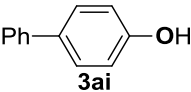


图 6-16 **3ai** 的 ^1H NMR

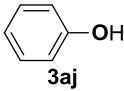
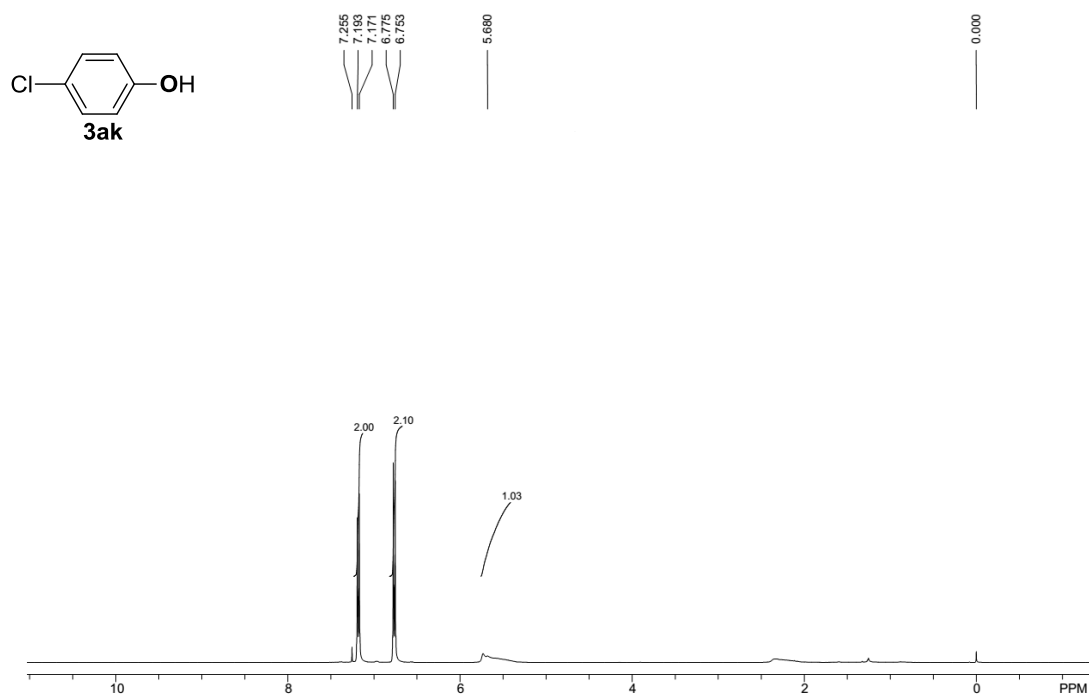
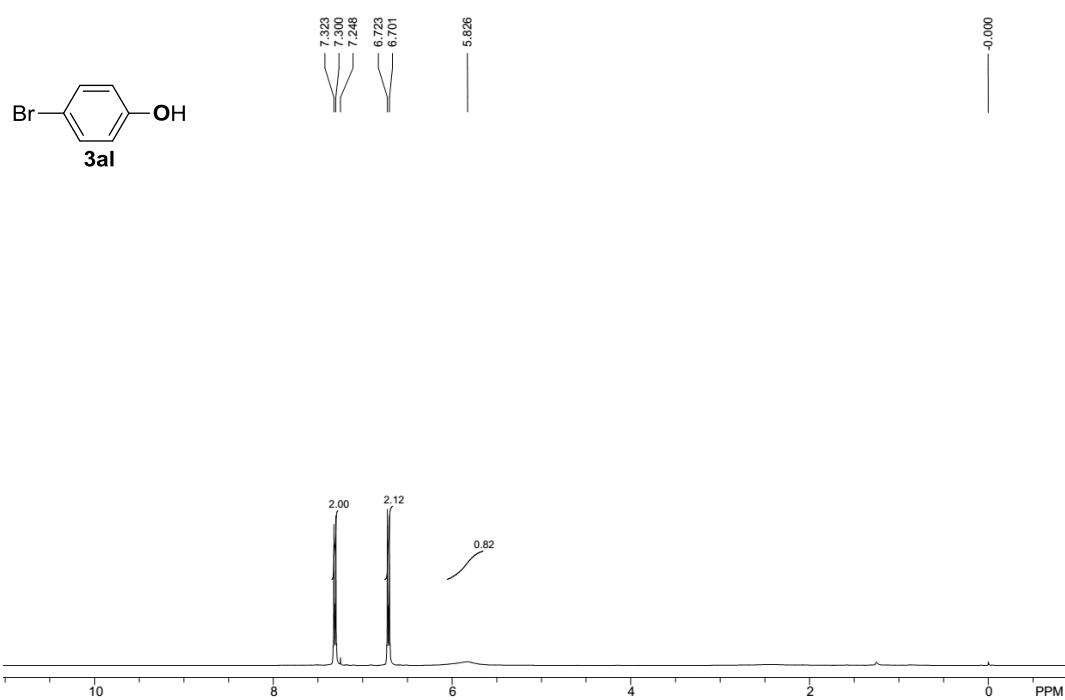
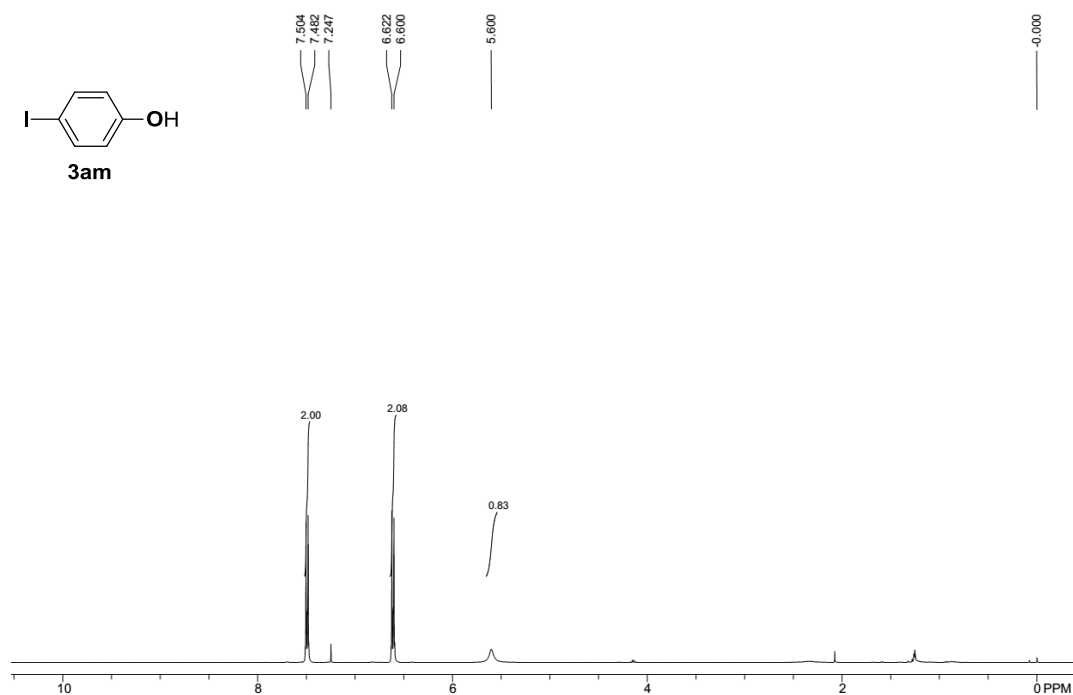
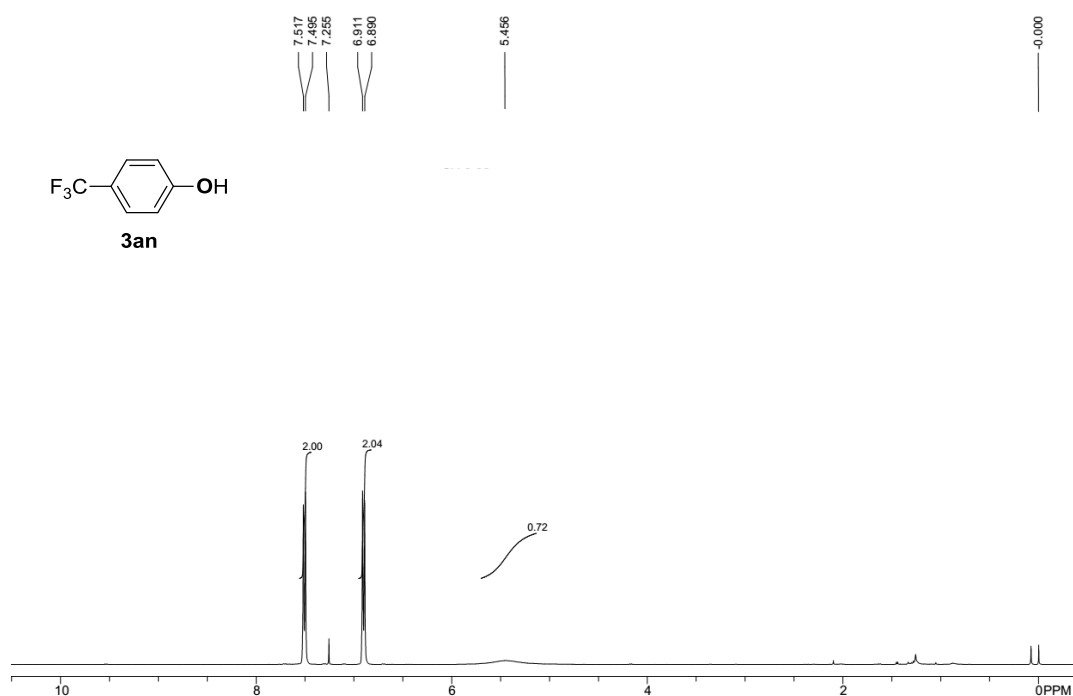
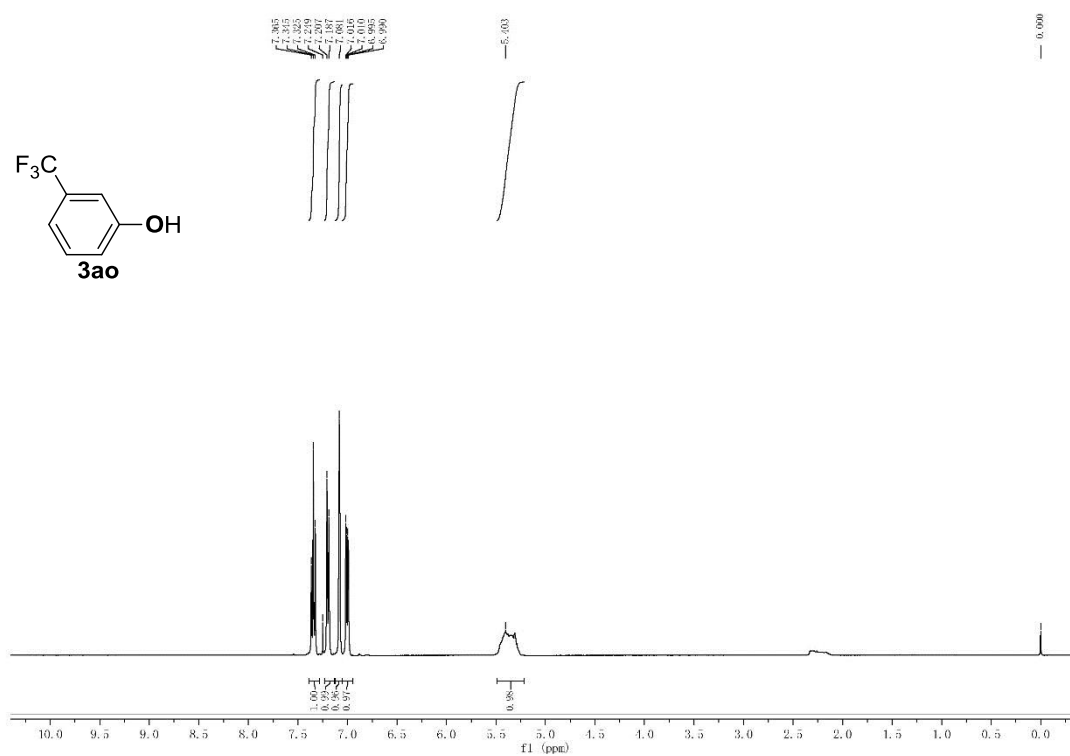
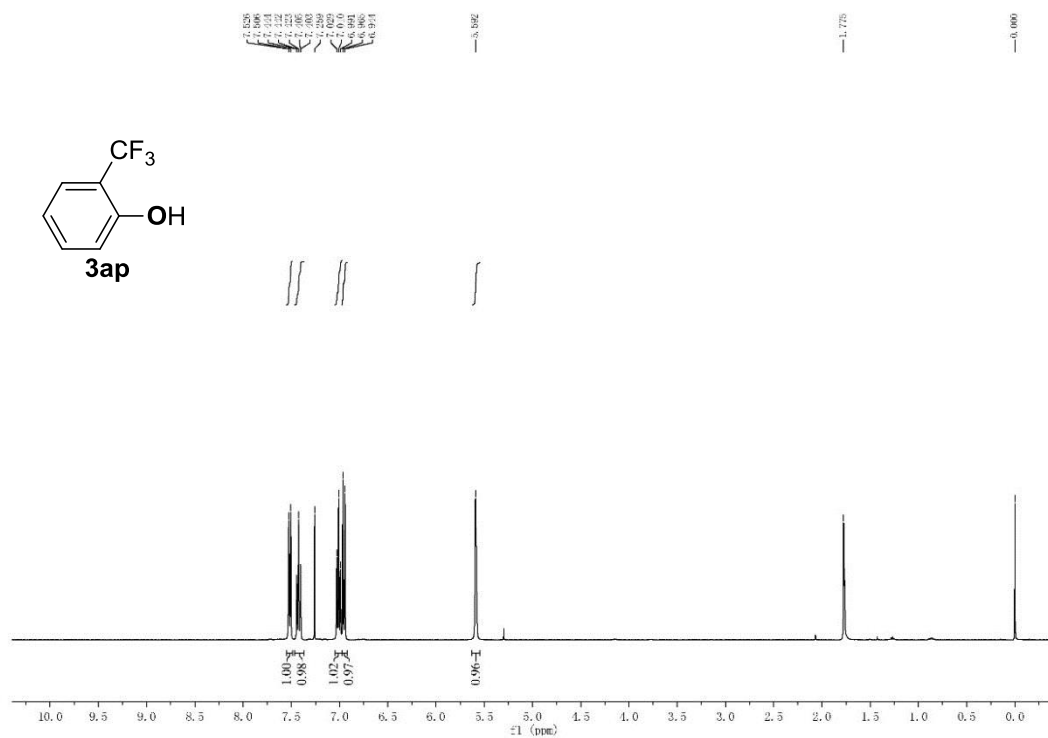
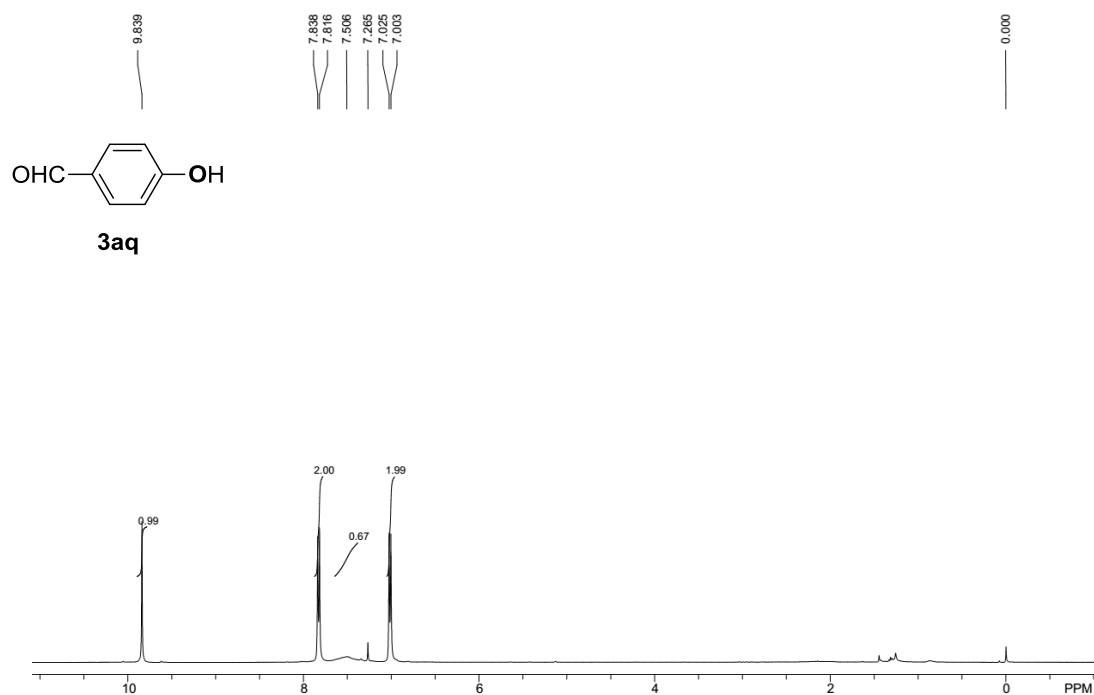
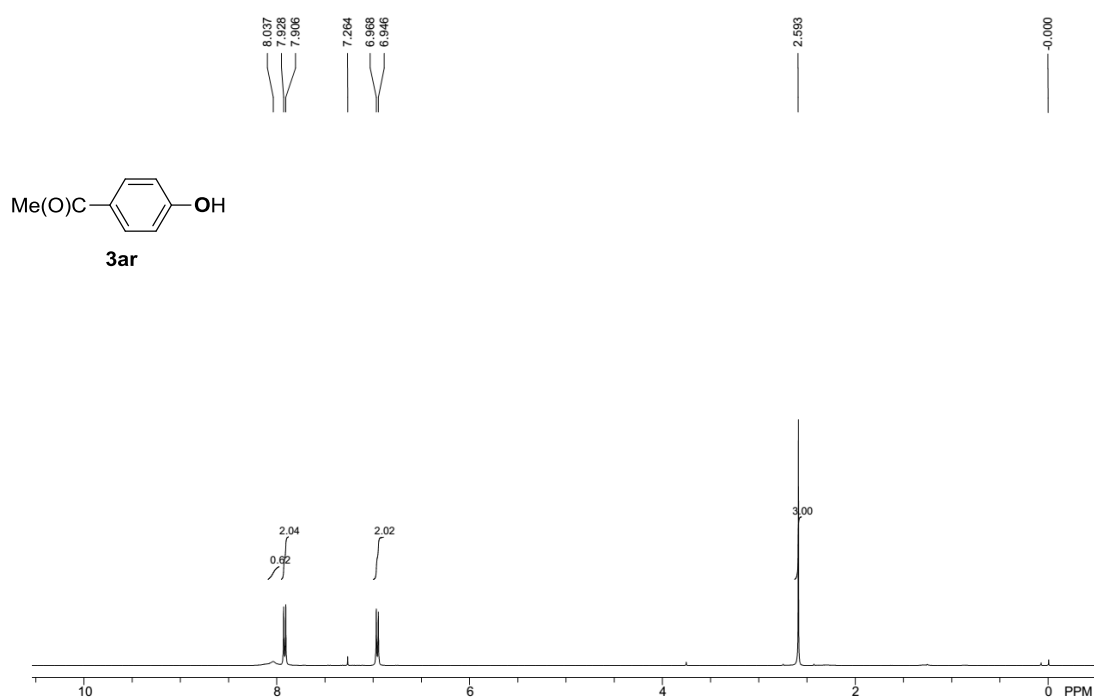


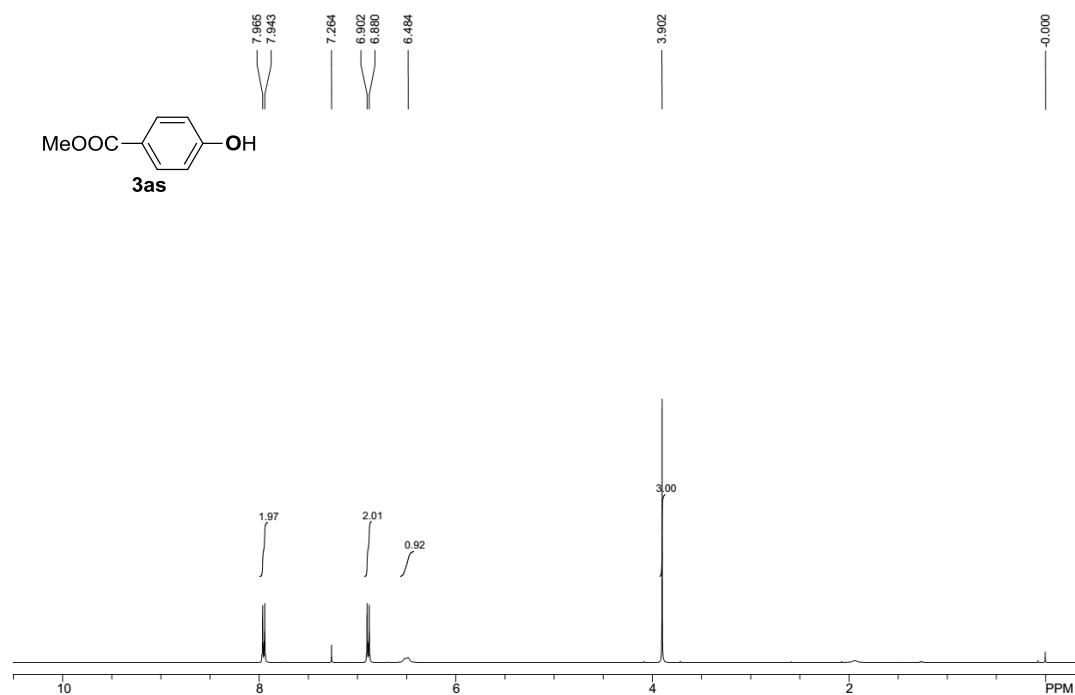
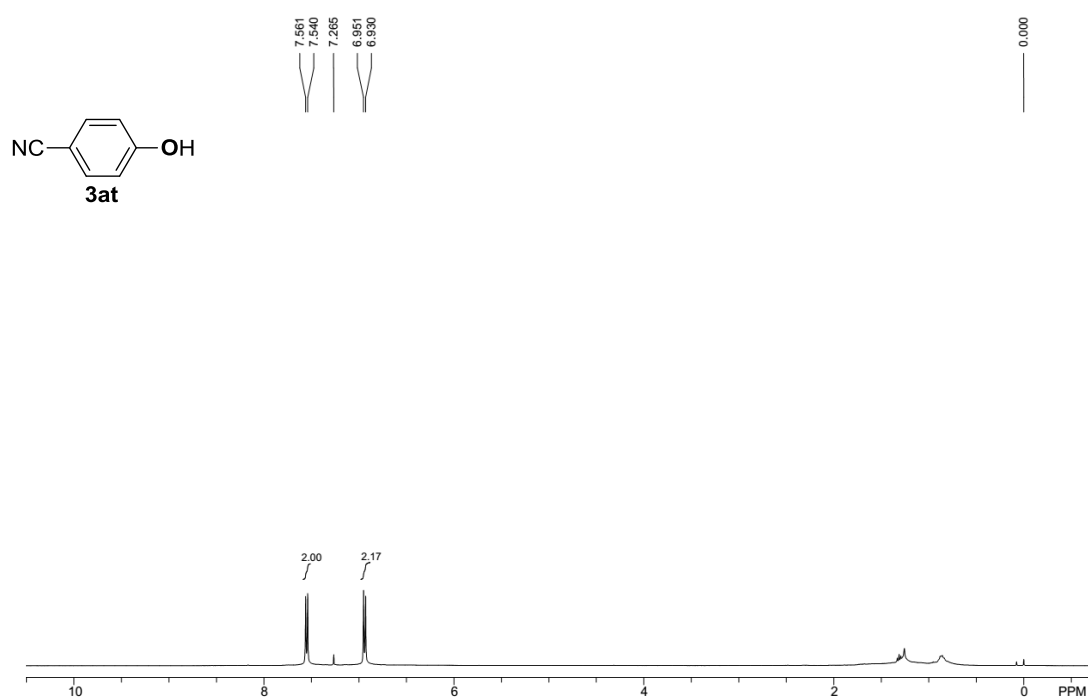
图 6-17 **3aj** 的 ^1H NMR

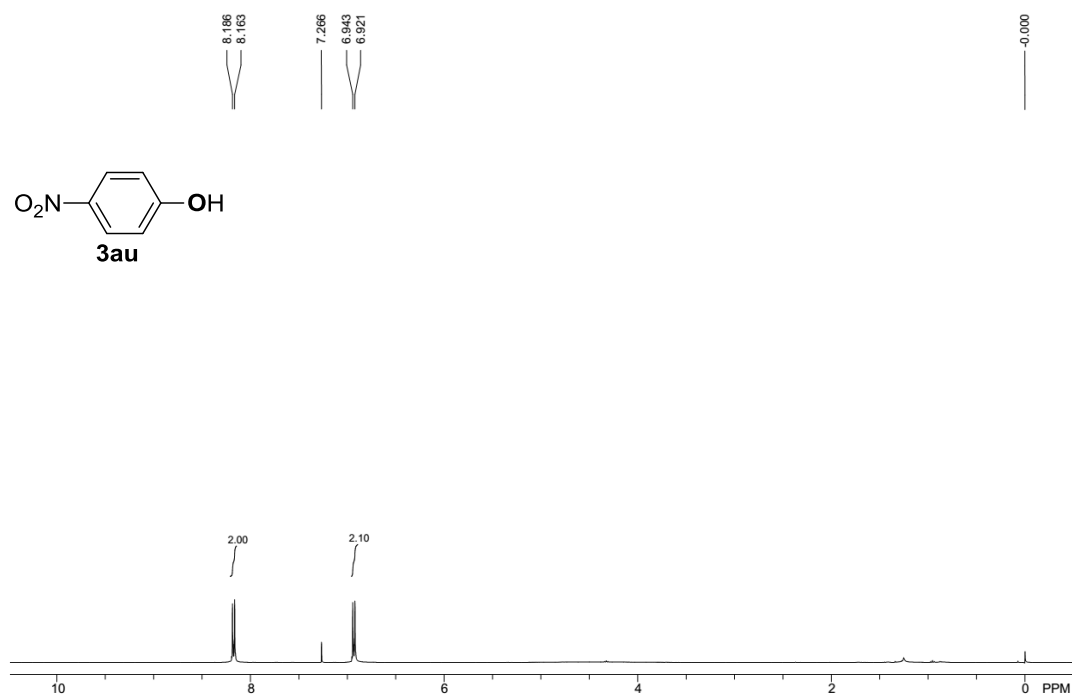
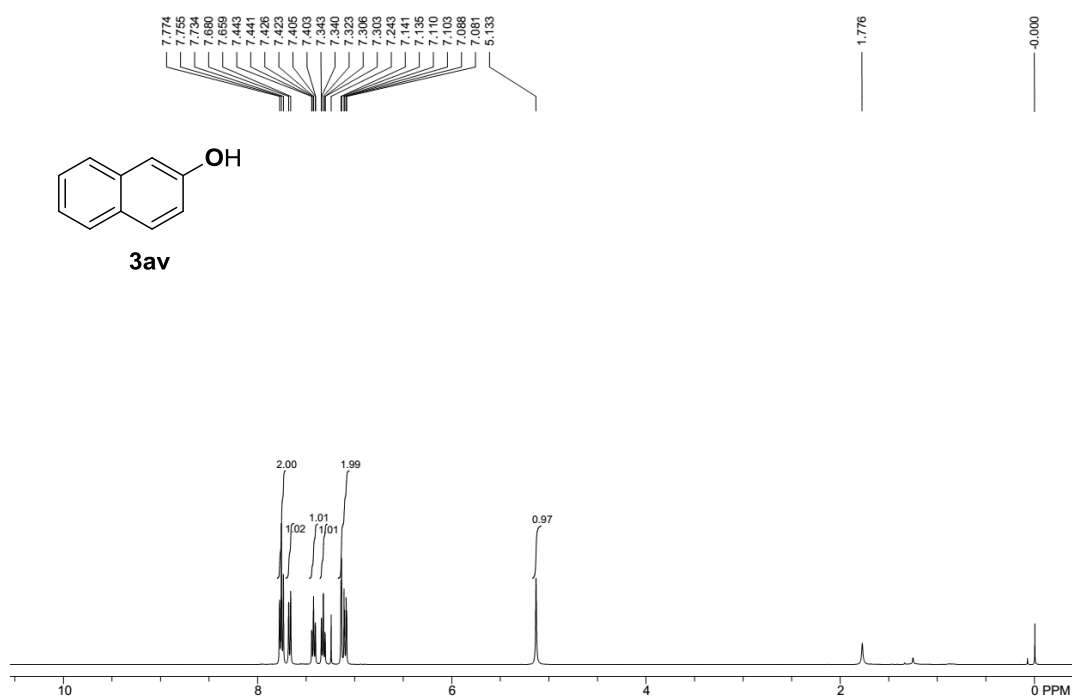
图 6-18 3ak 的 ¹H NMR图 6-19 3al 的 ¹H NMR

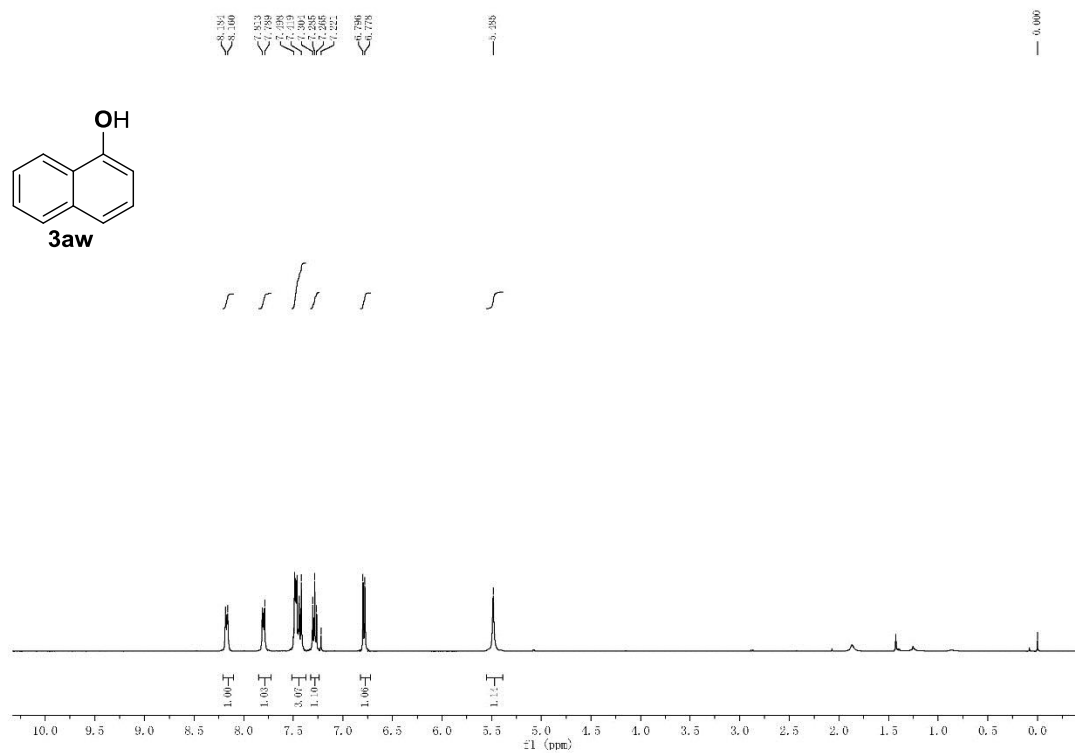
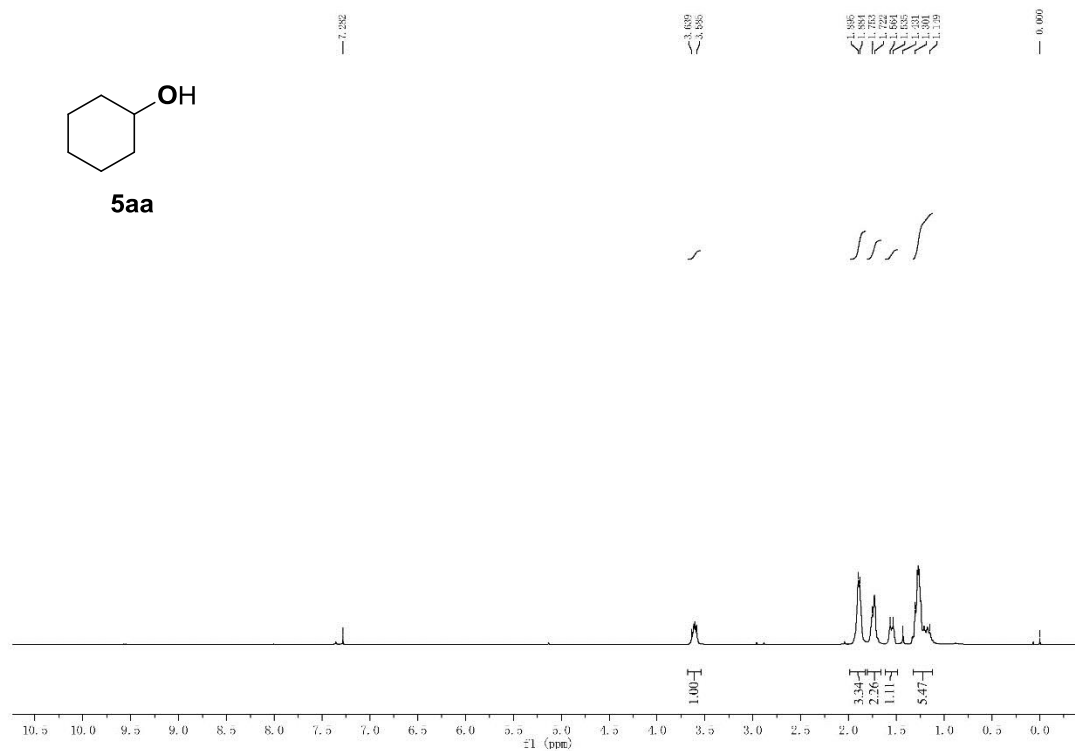
图 6-20 **3am** 的 ^1H NMR图 6-21 **3an** 的 ^1H NMR

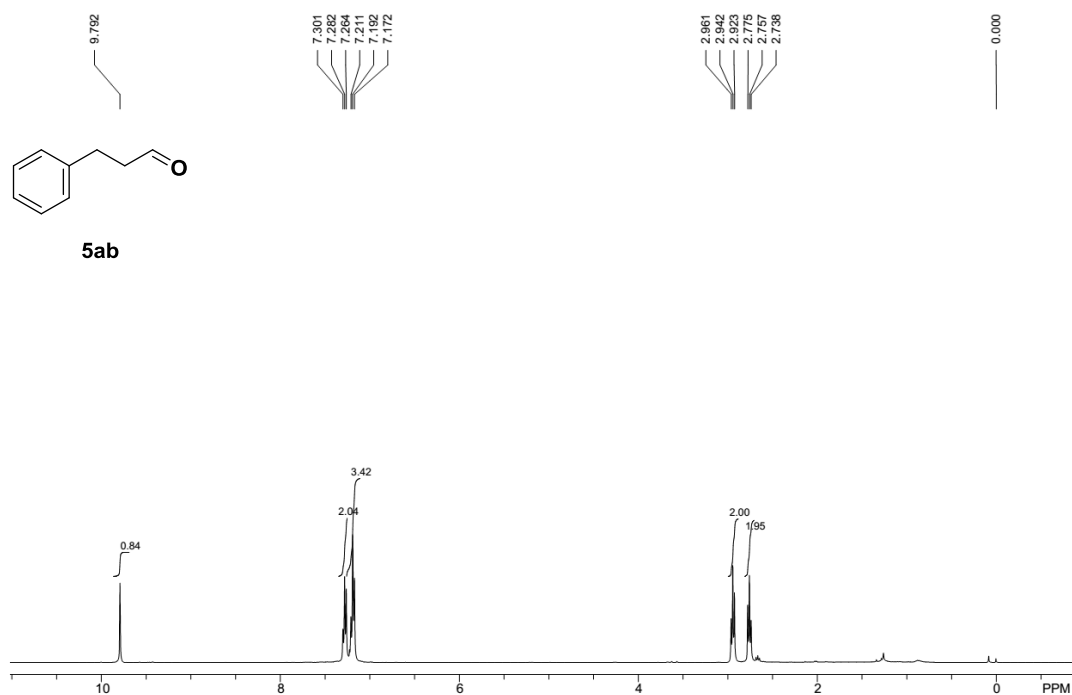
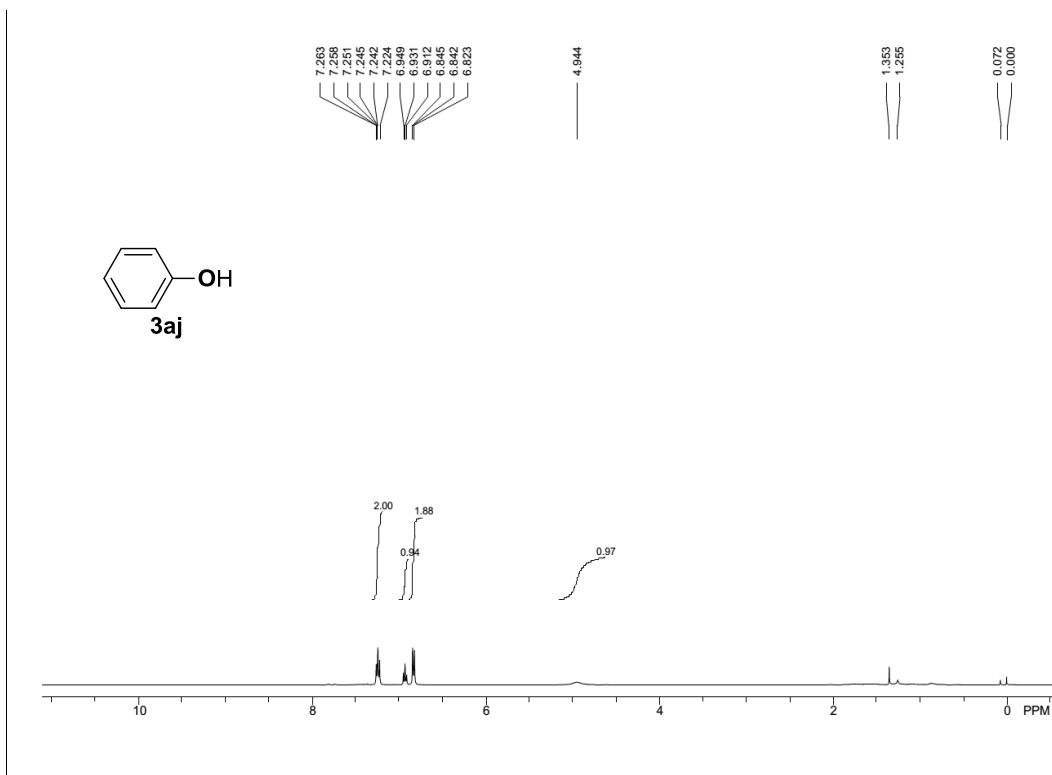
图 6-22 **3ao** 的 ¹H NMR图 6-23 **3ap** 的 ¹H NMR

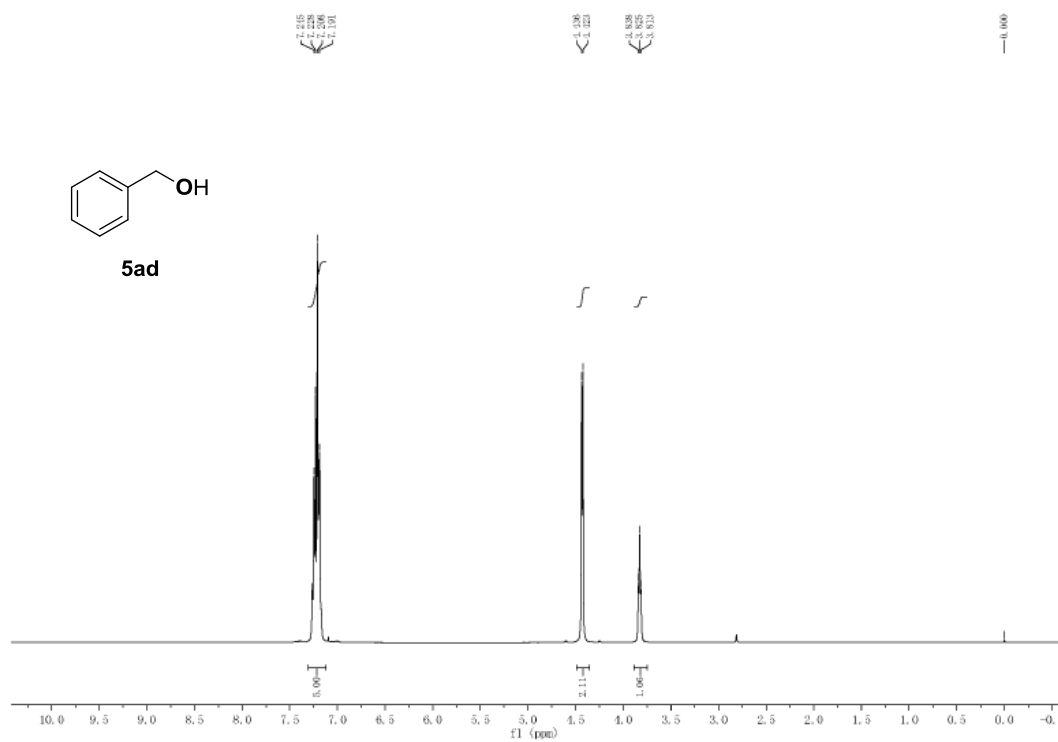
图 6-24 **3aq** 的 ¹H NMR图 6-25 **3ar** 的 ¹H NMR

图 6-26 **3as** 的 ¹H NMR图 6-27 **3at** 的 ¹H NMR

图 6-28 **3au** 的 ¹H NMR图 6-29 **3av** 的 ¹H NMR

图 6-30 **3aw** 的 ^1H NMR图 6-31 **5aa** 的 ^1H NMR

图 6-32 5ab 的 ¹H NMR图 6-33 3aj 的 ¹H NMR

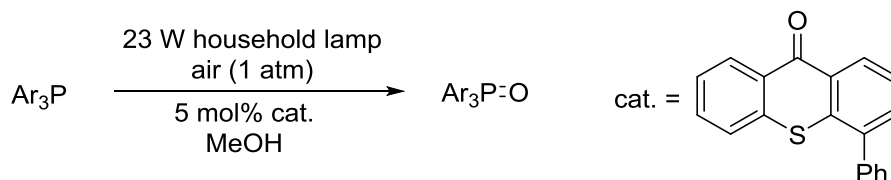
图 6-34 5ad 的 ¹H NMR

全文工作总结

可见光诱导的有氧光氧化反应节能，清洁，环保，高效，因而吸引了科学家们的广泛兴趣。硫杂蒽酮类化合物是一类可以在可见光诱导下被激发并催化有氧光氧化反应的可见光催化剂。利用此类化合物作为催化剂的光氧化反应是一种较为新颖的反应，反应条件也非常温和，因此在合成领域具有非常广泛的应用前景。但是，硫杂蒽酮类化合物作为小分子催化剂，催化反应之后必须通过柱层析才能与产物分离开，因而无法避免催化剂的大量浪费和环境污染等问题。于是，我们研究将这类可见光催化剂负载到纳米二氧化硅或高分子上的方法。并研究制备的负载材料催化有机物有氧光氧化反应的催化性能。最终，开发出了一种新型，易于制备，便于回收，可重复使用且催化效率很高的负载催化材料 PHEMA-TX。

本论文的研究工作，主要分为以下四个部分：

1、硫杂蒽酮类化合物催化有机三价磷有氧光氧化反应研究



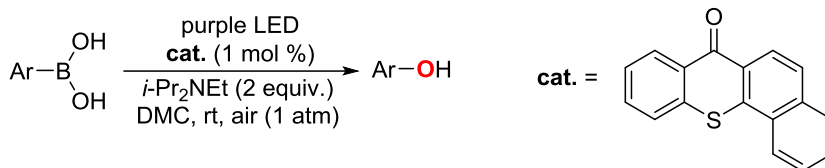
在这一部分的研究工作中，发展了一种新型的有机小分子催化的有机三价磷氧化到有机五价磷氧化合物的高效绿色方法。在这个过程中，对反应条件进行了详细优化，获得了该反应体系的最佳反应条件。在最优的反应条件下，通过控制实验，发现催化剂、光照均为不可或缺的元素，证明该氧化过程是一个可见光诱导的催化反应。

之后，在最优反应条件下对底物普适性进行了研究，该反应受底物取代基效应的影响不大；反应的官能团兼容性好；另外，这个反应除适用于芳香体系外，还同样适用于脂肪体系；由此可见，这个反应的普适性是非常好的。

克级实验结果表明，该反应扩大量后也能顺利进行，产率保持不变，体现了该反应在合成化学上具有很好的应用前景。

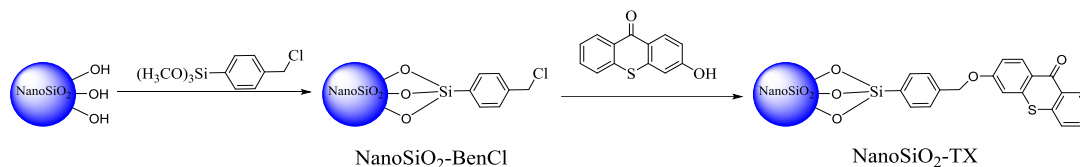
最后，又通过实验证明了，单线态氧和超氧阴离子自由基都是反应的关键中间体，根据实验结果和相关文献报道，推测了一个可能的单线态氧和超氧阴离子自由基参与的反应机理。

2、硫杂蒽酮类化合物催化芳基硼酸有氧光氧化反应研究



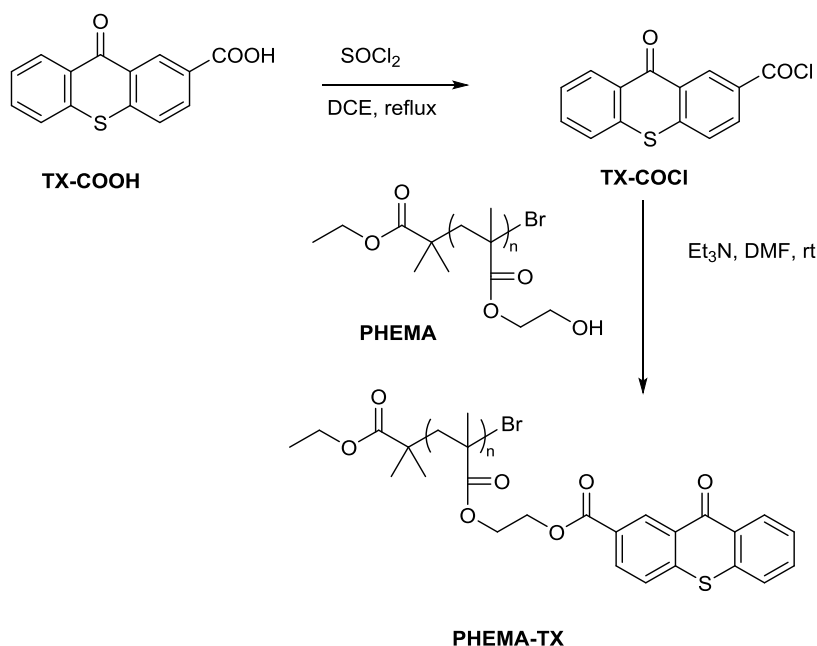
在这一部分的研究工作中,发展了一种新型可见光诱导的芳基硼酸的有氧光氧化反应。该方法以苯并硫杂蒽酮为催化剂,碳酸二甲酯为绿色溶剂。该反应具有良好的产率和广泛的底物兼容性。不需要柱层析,便可以很容易地进行克级反应。这些特点很好地满足了绿色化学的要求。机理研究表明,单线态氧和超氧自由基都可能是这一转变过程中的关键中间体。

3、纳米二氧化硅负载可见光催化材料的制备及应用研究



在这一部分的研究工作中,合成了 NanoSiO₂-TX 催化材料,对其结构进行了表征,也对有效负载量进行了测定。然后,又利用这种 NanoSiO₂-TX 新型催化材料分别对苯甲硫醚,三苯基磷,对甲氧基苯硼酸的有氧光氧化反应的催化活性进行了研究。非常遗憾的是,新合成的这种催化材料,虽然能够催化这样三个目标反应,但是,它的催化活性远低于相应的小分子催化剂,并没有得到一个催化性能更加优异的催化材料。

4、PHEMA 负载可见光催化材料的制备及应用研究



在这一部分的研究工作中，成功将硫杂蒽酮负载到高分子 PHEMA 上，制备了新型高分子光催化材料 PHEMA-TX。为了将硫杂蒽酮高效率地引入 PHEMA 的侧链上，尝试了两种改性路线。当使用酰氯化的硫杂蒽酮时，改性效率较高，可达 64%。而以 DMAP 和 DCC 为催化剂的替代路线，改性效率较低，只有 18.5%。究其原因，主要是由于硫杂蒽酮的大位阻和羧基活性太低造成。随后，对合成的 PHEMA-TX 的结构进行了表征。利用此类 PHEMA-TX 材料作为催化剂分别研究了其对苯甲硫醚、三苯基磷和芳基硼酸的有氧光氧化反应的催化活性。实验结果表明，该催化材料的催化活性是非常好的，能够高效地将苯甲硫醚氧化成亚砷，而不会进一步氧化成砷；将三苯基磷氧化成三苯基氧磷；将对甲氧基苯硼酸氧化成对甲氧基苯酚。同时，PHEMA-TX 还能够通过简单的沉淀加以回收，并重复使用 7 次以上，且催化效率没有降低。这些结果表明，PHEMA-TX 易于制备，便于回收，可重复使用，且催化效率很高，是一种非常好的光催化材料。

综上所述：成功发展了硫杂蒽酮类小分子化合物催化的有机三价磷的有氧光氧化反应以及芳基硼酸的有氧光氧化反应。之后，又成功合成了纳米二氧化硅负载的可见光催化材料 NanoSiO₂-TX 以及 PHEMA 负载的可见光催化材料 PHEMA-TX。经过研究发现 PHEMA-TX 能够高效地催化硫醚、有机三价磷和芳基硼酸的有氧光氧化反应。从而开发出了一种新型，易于制备，便于回收，可重复使用且催化效率很高的负载催化材料。

已发表论文清单

- [1] **Aishun Ding**, Yanbin Zhang, Yang Chen, Ramon Rios, Jianhua Hu,* Hao Guo,* Visible light induced oxidative hydroxylation of boronic acids, *Tetrahedron Lett.*, **2019**, 60, 660-663.
- [2] **Aishun Ding**, Shijie Li, Yang Chen, Ruiwen Jin, Cong Ye, Jianhua Hu, Hao Guo,* Visible light-induced 4-phenylthioxanthone-catalyzed aerobic oxidation of triarylphosphines, *Tetrahedron Lett.*, **2018**, 59, 3880-3883.
- [3] **Aishun Ding**, Marta Meazza, Jung Woon Yang,* Hao Guo,* Ramon Rios,* New developments in the enantioselective synthesis of spiro compounds, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47, 5946-5996.
- [4] **Aishun Ding**, Guolin Lu, Hao Guo,* Xiaoyu Huang,* ATRP Synthesis of polyallene-based amphiphilic triblock copolymer, *Polym. Chem.*, **2017**, 8, 6997-7008.
- [5] **Aishun Ding**, Yang Chen, Guowei Wang, Jianhua Hu,* Hao Guo.* Synthesis of novel thioxanthone-containing macromolecular photosensitizer and its photocatalytic property. *Polymer*, **2019**, DOI: 10.1016/j.polymer.2019.04.063.
- [6] Dong-Mei Ma, **Aishun Ding**, Hao Guo,* Meng Chen, Dong-Jin Qian.* Luminescent properties of newly synthesized thioxanthone-polypyridyl derivatives and their metal-organic complexes. *Journal of Luminescence*, **2019**, DOI:10.1016/j.jlumin.2019.04.010.
- [7] Cong Ye, Yanbin Zhang, **Aishun Ding**, Yong Hu,* Hao Guo,* Visible light sensitizer-catalyzed highly selective photo oxidation from thioethers into sulfoxides under aerobic condition, *Sci. Rep.* **2018**, 8, 2205.

致 谢

转眼已在复旦度过了三年博士生涯。忙碌而充实的三年复旦时光让我耳濡目染，自由而开放的学术氛围给予了我十足的动力，激励我在今后的工作中继续不断地努力与奋斗。毕业论文的完成凝聚了自己的努力，更离不开师长们的教诲，亲人的呵护，朋友的关怀。在此，对所有帮助过我的人表达我内心最诚挚的谢意。

首先感谢胡建华教授、杨东教授和化学系郭浩副研究员对我的精心培养和悉心指导。博士期间，三位导师在生活、学习和科研过程中都给予了我极大的关怀和全方位的支持。导师们严谨认真的治学态度、求真务实的学术作风、渊博的学术造诣给我非常大的影响。从他们身上我也学到了许多为人处世之道，做人要大器，目光要长远。虽然开始博士论文工作刚开始进展不是很顺利，但是我依然在努力着，并感受到自己的进步和论文课题的意义。这得益于三位导师注重学生综合素质的全方位培养和他们挑战重要科学问题的引导。这些都将是未来宝贵的财富，使我受益终身。

同时感谢王国伟副教授和化学系钱东金教授在课题上给予的“启蒙”与帮助。王老师耐心的指导让我学会了聚合物后处理的基本技能，也丰富了我对高分子材料认识；钱老师教会了我纳米材料的基本制备技能。

感谢中国科学院上海有机所的陆国林副研究员在课题上给予的建设性意见和帮助。通过积极参与陆老师的课题研究，我不仅获得了全面的实验技能同时也提升了科技论文的写作技巧，正是这些知识和技能的汲取为我独立开展课题研究有了更加深入的理解。

感谢靳瑞文师妹、刘旺盛师弟在实验中给予的无私帮助；三年用塑料杯的工作经历，让我对玻璃瓶有些陌生，是他们一再鼓励和帮助重新回到正轨；感谢张彦斌师弟，在科研上给予的建设性意见和指导。称呼上面都是师弟师妹，可是，在我心里他们就是师兄、师姐，指引着我前进。

感谢李世杰师弟、陈阳师弟、马冬梅师妹、胡筱师妹、潘光兴师弟在小组工作中的配合和帮助。

感谢高分子系的同学们在实验和生活上的关怀与帮助。你们积极的生活状态、饱满的科研热情和努力的工作状态让我看到了未来的美好前程。

另外感谢给予我无私关怀和理解的父母、哥哥嫂子和亲人们，他们的鼓励与支持我才能够全身心的投入到我的科研中。

最后特别感谢评阅专家和出席我博士论文答辩的专家们，感谢你们在百忙之中给予的悉心指导！

丁爱顺

二零一九年三月 于 复旦大学

复旦大学 学位论文独创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。论文中除特别标注的内容外，不包含任何其他个人或机构已经发表或撰写过的研究成果。对本研究做出重要贡献的个人和集体，均已在论文中作了明确的声明并表示了谢意。本声明的法律结果由本人承担。

作者签名：_____ 日期：_____

复旦大学 学位论文使用授权声明

本人完全了解复旦大学有关收藏和利用博士、硕士学位论文的规定，即：学校有权收藏、使用并向国家有关部门或机构送交论文的印刷本和电子版本；允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其它复制手段保存论文。涉密学位论文在解密后遵守此规定。

作者签名：_____ 导师签名：_____ 日期：_____