

# 催化剂调控多元醇与2-硝基芳烃的选择性氢转移反应

张瑶瑶, 刘珊珊

(陕西科技大学化学与化工学院, 中国轻工业轻工助剂重点实验室, 西安 710021)

**摘要** 将生物质衍生多元醇选择性转化为含氮化合物是可持续化学领域的一项艰巨挑战. 虽然氢转移策略已成为替代传统还原胺化的一种环境友好型方法, 但在多元醇转化过程中仍然存在难以精确调控 C—C 键选择性断裂的难题. 本文报道了一种通过不同催化体系调控多元醇选择性 C—C 键的裂解, 从而生成不同含氮化合物的方法. 该体系无需外加还原剂, 在温和条件下高效合成了喹啉及吲哚类含氮杂环化合物. 底物普适性研究表明, 含富电子基团(或缺电子基团)的芳胺及吲哚底物均能以中等至优异产率获得目标产物. 该策略突破了传统还原胺化对苛刻条件与外源还原剂的依赖, 为生物质转化提供了原子经济性高、环境友好的新途径.

**关键词** 多元醇; 氢转移策略; *N*-杂环化合物

中图分类号 O626

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250057

## Catalyst-modulated Selective Hydrogen Transfer Reactions of Polyols with 2-Nitroaromatics

ZHANG Yaoyao, LIU Shanshan\*

(Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract** The selective conversion of biomass-derived polyols into nitrogen-containing compounds remains a formidable challenge in sustainable chemistry. Although hydrogen borrowing strategies have emerged as environmentally benign alternatives to traditional reductive amination, precise control over selective C—C bond cleavage during polyol conversion persists as a significant difficulty. Herein, we report an approach utilizing distinct catalytic systems to regulate selective C—C bond cleavage of polyols, thereby generating diverse nitrogen-containing compounds. This system efficiently synthesizes quinoxaline and indole-type *N*-heterocyclic compounds under mild conditions without requiring external reducing agents. Substrate scope studies demonstrate that both electron-rich and electron-deficient aromatic amines and indole substrates afford the target products in moderate to excellent yields. This strategy overcomes the reliance of traditional reductive amination on harsh conditions and external reductants, thus providing a new, atom-economical, and environmentally benign pathway for biomass transformation.

**Keywords** Polyols; Hydrogen transfer strategy; *N*-heterocyclic compounds

近年来, 生物质资源的高值化转化已成为绿色化学领域的研究热点<sup>[1-3]</sup>. 作为生物质平台分子之一, 多元醇(如葡萄糖、山梨醇等)因其丰富的羟基官能团和可再生特性, 被广泛用于合成含氧或含碳化学品(如呋喃类化合物、烷烃等)<sup>[4-10]</sup>. 然而, 如何实现多元醇向含氮化合物的高效定向转化仍存在巨大挑战, 从生物质衍生的醇类化合物转化为胺类化合物极大程度上为可持续的化学和制药工业提供了

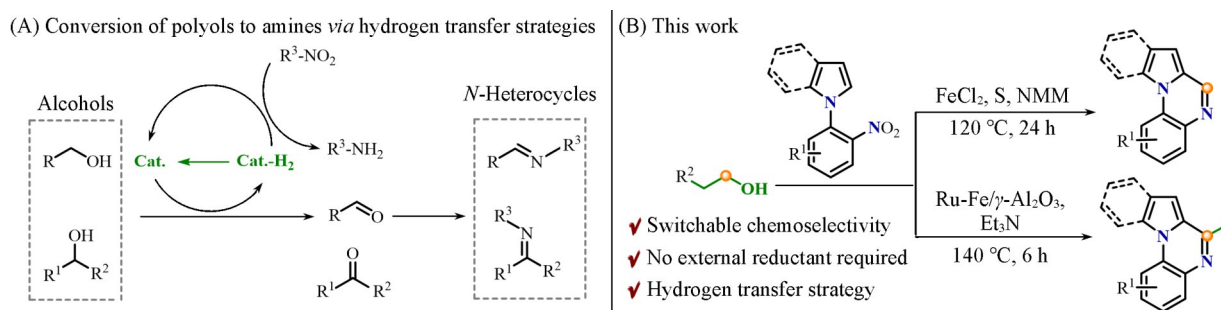
收稿日期: 2025-02-28. 网络首发日期: 2025-04-14.

联系人简介: 刘珊珊, 女, 博士, 副教授, 主要从事有机合成方面的研究. E-mail: liushanshan@sust.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22379087)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.22379087).

实用的方法和绿色合成途径<sup>[11-14]</sup>. 传统方法多依赖于还原胺化策略, 通过引入外源还原剂(如 H<sub>2</sub> 和 NaBH<sub>4</sub> 等)实现胺基的引入<sup>[15,16]</sup>. 然而, 此类方法存在反应条件苛刻、原子经济性低及环境负担重等局限性. 相比之下, 基于氢转移策略的催化体系因其无需外加还原剂、反应条件温和的特点, 而展现出显著的可持续性优势[Scheme 1(A)]. 尽管氢转移策略在简单醇类(如一元醇和二元醇)的胺化反应中已取得重要进展, 但其在多元醇体系中的应用仍鲜见报道, 这主要是由于多元醇分子结构中多个羟基的高反应活性易导致过度脱氢或脱水等副反应发生, 既要选择性断裂 C—C 键, 又要精准控制氨基连接的位点. 2004 年, 氢转移反应被正式提出<sup>[17]</sup>, 因其可对多种醇进行官能化且与传统胺化方法相比水是唯一的副产物, 而逐渐受到关注<sup>[18-22]</sup>. Li 等<sup>[23]</sup>提出一种基于钌催化剂的动态调控策略, 实现了咪唑胺或 β-氨基醇的选择性生成, 通过精准设计催化剂配位微环境与载体界面效应, 实现了多元醇脱氢-断键-胺化三步反应的高效协同. Wang 等<sup>[24]</sup>利用光催化氧化-还原耦合方法, 通过构建双活性位点 Cu/TiO<sub>2</sub> 催化剂, 实现了温和条件下生物质多元醇 C—C 键选择性断裂的一锅法反应过程. 喹啉衍生物因其独特的物化性质与生物活性而备受关注<sup>[25-28]</sup>. 目前, 针对喹啉衍生物的合成, 大多集中在以吡咯/吡啶芳胺底物与不同的碳源进行环化反应来构筑目标分子<sup>[29-33]</sup>, 而利用多元醇选择性断裂 C—C 键构建喹啉衍生物的研究报道较少, 其核心瓶颈在于高效催化体系的开发仍面临多重挑战. 酶的转化一直是催化研究进展的灵感来源, 天然脱羧酶的活性中心含铁硫簇, 其铁原子氧化态的可逆变化可实现多电子转移<sup>[34-36]</sup>. 2019 年, Nguyen 等<sup>[37]</sup>发现由简单铁盐和硫 S<sub>8</sub> 原位生成的 Fe/S 团簇可高效地催化芳基乙酸与硝基芳烃的脱羧氧化还原缩合. 本文设想以 Fe<sup>2+</sup> 作为铁源与硫结合可原位形成类铁硫簇结构, 从而模拟天然酶中的电子传递网络. 铁硫簇的多电子储存/释放能力可满足硝基芳烃还原为胺的动力学需求, 避免了传统催化剂单电子转移的局限性. 基于本课题组的前期工作(通过 Ru-Fe/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化乳酸实现高效转化的探索)<sup>[38]</sup>, 提出了一种基于不同催化剂调控实现多元醇 C—C 键的选择性断裂, 从而转化生成 2 种不同产物的氢转移策略[Scheme 1(B)].



Scheme 1 Hydrogen transfer strategies

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

石油醚和乙酸乙酯, 分析纯, 上海泰坦科技股份有限公司; 柱层析硅胶(200~300目)和 γ-氧化铝(γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 200~300目), 天津科密欧试剂有限公司; 钯/碳(Pd/C)、钯/氧化铝(Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、钌/碳(Ru/C)、九水合硝酸铁[Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O]、氯化铁(FeCl<sub>3</sub>)、氯化亚铁(FeCl<sub>2</sub>)、1, 1'-双(二苯基膦)二茂铁(DPPF)、乙酰丙酮铁[Fe(acac)<sub>3</sub>]、三(五氟苯基)硼烷[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]、六水合氯化钴(CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)、三氟甲烷磺酸银(AgOTf)、三乙胺(Et<sub>3</sub>N)、N-甲基吗啉(NMM)、碳酸钾(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)和叔丁醇钾(KO<sup>t</sup>Bu), 分析纯, 北京安耐吉能源工程技术有限公司;

Bruker AVANCE III 400 MHz 型核磁共振波谱仪(NMR), 德国 Bruker 公司; Tims TOF Pro 2 型气相色谱-质谱联用仪, 德国 Bruker 公司; SGW X-4B 型显微熔点仪, 上海仪电物理光学仪器有限公司.

### 1.2 实验过程

1.2.1 催化剂(Ru-Fe/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)的制备 将 γ-氧化铝(546 mg)加入到 0.81 mmol Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 的水溶液中, 于 65 °C 缓慢蒸发至完全干燥, 持续过夜. 将干燥后的固体样品置于氮气氛围中, 在 280 °C 下煅

烧4 h, 以彻底去除残留硝酸盐. 在氢气气氛下, 于300 °C对上述样品进行还原处理3 h, 获得 $\gamma$ -氧化铝负载的铁基材料, 标记为Ru-Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

1.2.2 吡咯并[1,2-a]喹啉类化合物的合成 在15 mL耐压管中依次加入10% (摩尔分数) FeCl<sub>2</sub>、0.1 mmol硫、0.4 mmol *N*-甲基吗啉、0.1 mmol底物1a~1n和0.1 mmol乙二醇, 于120 °C搅拌反应24 h. 待反应结束后, 用饱和氯化铵水溶液和二氯甲烷萃取, 收集有机相, 以无水硫酸钠干燥, 经减压浓缩得到粗品. 最后以纯石油醚为洗脱剂, 经硅胶色谱法分离纯化得到吡咯并[1,2-a]喹啉类化合物3a~3n.

1.2.3 4-甲基吡咯并[1,2-a]喹啉类化合物的合成 向15 mL耐压管中依次加入5 mg Ru-Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0.4 mmol三乙胺、0.1 mmol底物1a~1p和0.1 mmol乙二醇, 于140 °C搅拌反应6 h. 待反应结束后, 用饱和氯化铵水溶液和二氯甲烷萃取, 收集有机相, 以无水硫酸钠干燥, 经减压浓缩得到粗品. 最后以纯石油醚为洗脱剂, 经硅胶色谱法分离纯化得到4-甲基吡咯并[1,2-a]喹啉类化合物4a~4p.

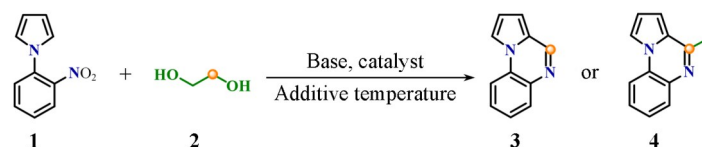
## 2 结果与讨论

### 2.1 反应条件的筛选

以化合物1a为模板底物对生成产物3的反应条件进行了筛选. 首先, 对反应体系中的催化剂进行筛选, 包括氯化铁(FeCl<sub>3</sub>)、1,1'-双(二苯基膦)二茂铁(DPPF)和乙酰丙酮铁[Fe(acac)<sub>3</sub>]等, 发现以氯化亚铁(FeCl<sub>2</sub>)作为催化剂时, 反应产率为最佳(表1中Entries 1~7). 接着对碱进行了筛选. 当碱为*N*-甲

Table 1 Optimization of reaction conditions<sup>a</sup>

Entry	Catalyst	Base	Additive	Temperature/°C	Yield of compound 3 (%) <sup>b</sup>	Yield of compound 4 (%) <sup>b</sup>
1	FeCl <sub>3</sub>	NMM	S	120	67	—
2	DPPF	NMM	S	120	65	—
3	Fe(acac) <sub>3</sub>	NMM	S	120	55	—
4	FeCl <sub>2</sub>	NMM	S	120	74	—
5	B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	NMM	S	120	n.d.	—
6	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	NMM	S	120	n.d.	—
7	AgOTf	NMM	S	120	n.d.	—
8	FeCl <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	S	120	48	—
9	FeCl <sub>2</sub>	KO <sup>t</sup> Bu	S	120	41	—
10	FeCl <sub>2</sub>	NMM	S	100	56	—
11	FeCl <sub>2</sub>	NMM	S	140	84	—
12 <sup>c</sup>	FeCl <sub>2</sub>	NMM	S	140	58	—
13	Pd/C	Et <sub>3</sub> N	—	140	—	61
14	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Et <sub>3</sub> N	—	140	—	35
15	Ru/C	Et <sub>3</sub> N	—	140	—	28
16	Ru-Fe/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Et <sub>3</sub> N	—	140	—	82
17	Ru-Fe/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	DABCO	—	140	—	40
18	Ru-Fe/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NMM	—	140	—	30
19	Ru-Fe/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	KO <sup>t</sup> Bu	—	140	—	n.d.
20	Ru-Fe/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Et <sub>3</sub> N	—	140	—	77
21	Ru-Fe/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Et <sub>3</sub> N	—	120	—	80
22	Ru-Fe/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Et <sub>3</sub> N	—	100	—	52
23 <sup>c</sup>	Ru-Fe/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Et <sub>3</sub> N	—	140	—	40



a. Reaction conditions of compound 3: 0.1 mmol compound 1a, 0.1 mmol compound 2a, catalyst (10%, molar fraction), base (0.4 mmol), additive (0.1 mmol) under air at 140 °C for 24 h; reaction conditions of compound 4: 0.1 mmol compound 1a, 0.1 mmol compound 2a, catalyst (10%, molar fraction), base (0.4 mmol) under air at 120 °C for 6 h; b. isolated yields; c. catalyst (5%, molar fraction).

基吗啉(NMM)时,反应效果最佳(表1中Entries 8和9).在上述条件下进一步考察了硫对反应体系的影响,实验结果表明,在体系中添加硫时,反应效率得到显著提高.考察了温度对反应的影响,发现相较于120 °C的反应温度,更低温度(100 °C)会导致目标产物的产率有一定程度的下降,而更高温度(140 °C)时目标产物的产率则得以提高(表1中Entries 4, 10和11).此外,催化剂用量降低也会导致产物的产率有所下降(表1中Entry 12).基于上述筛选结果,最终确定生成产物3的最优反应条件如下:以氯化亚铁为催化剂,*N*-甲基吗啉为碱,硫为添加剂,于140 °C反应6 h.

以化合物1a为模板底物对生成产物4的反应条件进行了筛选.首先,对反应体系中的催化剂进行筛选,包括Pd/C, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/C和Ru-Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,发现以Ru-Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为催化剂时,反应产率最佳(表1中Entries 13~16).接着对碱进行了筛选.当碱为三乙胺(Et<sub>3</sub>N)时,反应效果最佳(表1中Entries 17~19).在上述条件下进一步考察了温度对反应的影响,发现相较于140 °C的反应温度,低的温度(120 °C)下目标产物的产率并无明显变化,但更低温度(100 °C)会导致目标产物的产率降低(表1中Entries 21和22).此外,催化剂用量降低也会导致产物的产率有所下降(表1中Entry 23).基于上述筛选结果,最终确定反应生成产物4的最优条件如下:以Ru-Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为催化剂,Et<sub>3</sub>N为碱,硫为添加剂,于120 °C反应24 h.

## 2.2 数据表征

所合成化合物3a~3h, 4a~4j及4a'的性状、产率、熔点和质谱等数据列于表2,核磁共振波谱数据(<sup>1</sup>H NMR和<sup>13</sup>C NMR)列于表3,核磁共振波谱图见本文支持信息图S1~S34.

Table 2 Appearances, yields, melting points(m. p.) and HRMS data of compounds 3a—3h, 4a—4j and 4a'

Compd.	Appearance	Yield (%)	m. p./°C	HRMS, <i>m/z</i> [M+H] <sup>+</sup> (calcd.)
3a	Yellow solid	84	131—133	168.0760(168.0759)
3b	Yellow solid	79	119—120	183.0917(183.0915)
3c	Yellow solid	76	105—107	199.0866(199.0862)
3d	Yellow solid	64	99—101	237.0634(237.0631)
3e	Yellow solid	51	201—203	194.0713(194.0710)
3f	Yellow solid	66	166—167	246.9865(246.9862)
3g	Yellow solid	52	109—112	219.0917(219.0916)
3h	Yellow solid	55	235—236	294.1157(294.1155)
4a	Yellow solid	82	136—138	183.0917(183.0915)
4b	Yellow solid	80	89—90	197.1073(197.1071)
4c	Yellow solid	78	90—92	213.1022(213.1019)
4d	Yellow solid	67	106—108	251.0791(251.0790)
4e	White solid	50	232—234	208.0869(208.0865)
4f	Yellow solid	65	167—168	261.0022(261.0020)
4i	Yellow solid	51	125—126	247.1230(247.1229)
4j	Yellow solid	40	156—159	267.0684(267.0683)
4a'	Red solid	56	128—129	313.1579(313.1580)

Table 3 <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR data of compounds 4a', 3a—3h and 4a—4j\*

Compd.	<sup>1</sup> H NMR(400 MHz), $\delta$	<sup>13</sup> C NMR(100 MHz), $\delta$
4a'	8.10(d, <i>J</i> =15.8 Hz, 1H), 8.02(dd, <i>J</i> =6.1, 3.4 Hz, 1H), 7.92(d, <i>J</i> =2.9 Hz, 1H), 7.80(dd, <i>J</i> =6.2, 3.4 Hz, 1H), 7.61(d, <i>J</i> =8.3 Hz, 2H), 7.42(dd, <i>J</i> =6.3, 3.4 Hz, 2H), 7.31(d, <i>J</i> =15.8 Hz, 1H), 7.12(d, <i>J</i> =4.1 Hz, 1H), 6.89(t, <i>J</i> =3.5 Hz, 1H), 6.73(d, <i>J</i> =8.4 Hz, 2H), 3.02(s, 6H)	151.18, 150.44, 137.66, 136.02, 129.35, 129.15, 127.06, 126.50, 126.07, 125.37, 124.43, 117.69, 114.61, 113.76, 113.66, 112.13, 106.33, 40.33
3a	8.82(s, 1H), 7.98(dd, <i>J</i> =8.1, 1.5 Hz, 1H), 7.93—7.89(m, 1H), 7.84(dd, <i>J</i> =8.1, 1.4 Hz, 1H), 7.63—7.41(m, 2H), 6.90(dd, <i>J</i> =10.0, 3.4 Hz, 2H)	145.72, 135.69, 130.02, 127.83, 126.43, 125.20, 114.30, 114.09, 113.82, 110.13, 107.47
3b	8.80(s, 1H), 8.33(d, <i>J</i> =2.9 Hz, 1H), 7.84(ddd, <i>J</i> =18.8, 7.6, 2.2 Hz, 1H), 7.36—7.27(m, 2H), 6.97—6.83(m, 3H), 2.97(s, 4H)	145.54, 137.27, 131.27, 128.30, 127.19, 124.76, 120.52, 113.81, 109.10, 107.25, 24.04

Continued

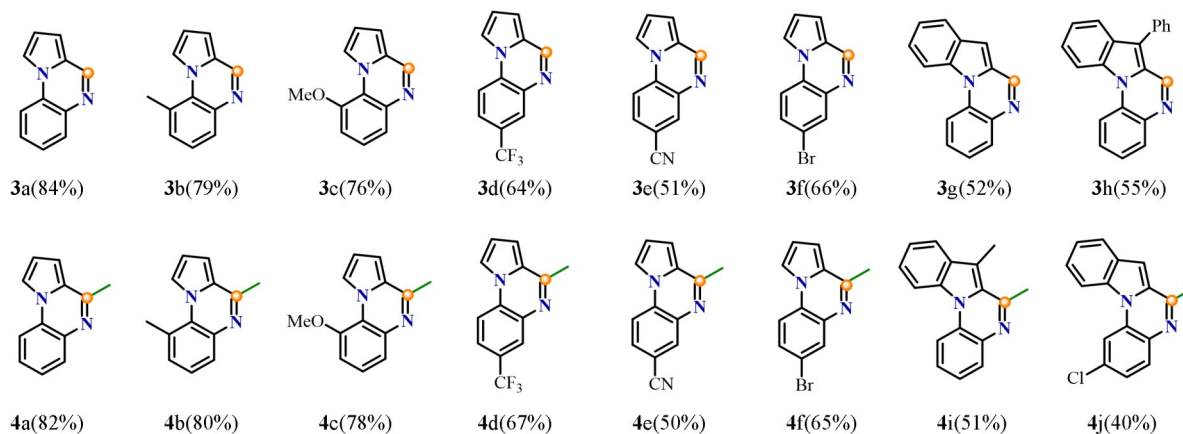
Compd.	<sup>1</sup> H NMR(400 MHz), δ	<sup>13</sup> C NMR(100 MHz), δ
3c	8.82(s, 1H), 8.78—8.73(m, 1H), 7.61(dd, <i>J</i> =8.1, 1.3 Hz, 1H), 7.39(t, <i>J</i> =8.1 Hz, 1H), 7.11—7.05(m, 1H), 6.96(dd, <i>J</i> =4.1, 1.4 Hz, 1H), 6.87(dd, <i>J</i> =4.0, 2.7 Hz, 1H), 4.10(s, 3H)	150.00, 146.09, 138.07, 127.03, 124.45, 122.14, 121.93, 119.43, 113.08, 109.18, 106.93, 56.23
3d	8.88(s, 1H), 8.27(s, 1H), 8.01—7.92(m, 2H), 7.78(s, 1H), 6.99(dd, <i>J</i> =8.7, 3.5 Hz, 2H)	147.10, 135.50, 130.17, 127.67 ( <i>q</i> , <i>J</i> =5.0 Hz), 127.27, 126.58, 125.34( <i>d</i> , <i>J</i> =272.7 Hz), 124.33( <i>q</i> , <i>J</i> =3.7 Hz), 115.14, 114.65, 108.72
3e	8.91(s, 1H), 8.30( <i>d</i> , <i>J</i> =1.9 Hz, 1H), 8.03—7.95(m, 2H), 7.84—7.72(m, 1H), 7.03( <i>dt</i> , <i>J</i> =6.8, 3.8 Hz, 2H)	147.56, 135.82, 134.75, 130.54, 126.51, 118.41, 115.63, 115.33, 115.12, 109.16, 108.70
3f	9.01(s, 1H), 8.08—7.99(m, 2H), 7.72—7.58(m, 2H), 7.50( <i>q</i> , <i>J</i> =7.5 Hz, 2H), 7.22(s, 1H)	166.4, 161.5, 157.6, 138.0, 137.8, 136.6, 135.4, 135.3, 134.4, 131.5, 130.5, 129.0, 126.7, 125.8, 125.6, 124.8, 121.7, 121.2, 52.7147.99, 130.45, 128.84, 124.55, 124.25, 122.98, 122.80, 114.97, 114.69, 101.06
3g	9.01(s, 1H), 8.08—7.99(m, 2H), 7.72—7.58(m, 2H), 7.50( <i>q</i> , <i>J</i> =7.5 Hz, 2H), 7.22(s, 1H)	147.99, 130.45, 128.84, 124.55, 124.25, 122.98, 122.80, 114.97, 114.69, 101.06
3h	9.10(s, 1H), 8.57—8.53(m, 2H), 8.15( <i>d</i> , <i>J</i> =8.2 Hz, 1H), 8.04( <i>d</i> , <i>J</i> =7.9 Hz, 1H), 7.78—7.59(m, 7H), 7.51( <i>dt</i> , <i>J</i> =16.2, 8.1 Hz, 4H)	147.29, 136.48, 132.57, 132.38, 130.94, 130.37, 130.17, 129.18, 128.86, 128.06, 127.57, 126.28, 125.04, 124.33, 123.06, 121.65, 115.87, 115.05, 114.68, 111.47
4a	7.97—7.89(m, 2H), 7.84( <i>d</i> , <i>J</i> =7.9 Hz, 1H), 7.54—7.41(m, 2H), 6.94—6.85(m, 2H), 2.77(s, 3H)	153.54, 135.91, 129.25, 127.29, 126.91, 126.27, 125.11, 114.22, 113.65, 113.49, 106.51, 22.01
4b	8.30( <i>d</i> , <i>J</i> =2.7 Hz, 1H), 7.83( <i>d</i> , <i>J</i> =7.9 Hz, 1H), 7.32( <i>dt</i> , <i>J</i> =15.7, 7.6 Hz, 2H), 6.94( <i>d</i> , <i>J</i> =3.8 Hz, 1H), 6.88—6.84(m, 1H), 2.95(s, 3H), 2.75(s, 3H)	153.21, 137.51, 130.46, 127.71, 127.59, 127.50, 125.34, 124.54, 119.92, 112.79, 105.96, 23.92, 21.93
4c	8.79( <i>dd</i> , <i>J</i> =2.9, 1.4 Hz, 1H), 7.64—7.57(m, 1H), 7.41( <i>t</i> , <i>J</i> =8.2 Hz, 1H), 7.05( <i>d</i> , <i>J</i> =8.1 Hz, 1H), 6.95( <i>dd</i> , <i>J</i> =4.1, 1.4 Hz, 1H), 6.86—6.80(m, 1H), 4.10(s, 3H), 2.76(s, 3H)	153.92, 149.82, 138.16, 126.75, 124.31, 122.06, 121.31, 118.68, 112.45, 108.52, 105.92, 56.19, 22.01
4d	8.22(s, 1H), 7.99—7.89(m, 2H), 7.73( <i>dd</i> , <i>J</i> =8.5, 2.1 Hz, 1H), 7.02—6.92(m, 2H), 2.79(s, 3H)	155.29, 135.64, 129.42, 127.21( <i>q</i> , <i>J</i> =5.2 Hz), 126.88( <i>d</i> , <i>J</i> =272.5 Hz), 126.39, 123.38 ( <i>q</i> , <i>J</i> =3.4 Hz), 122.68, 114.97, 114.51, 114.35, 107.66, 22.09
4e	8.22(s, 1H), 7.97( <i>d</i> , <i>J</i> =2.8 Hz, 1H), 7.92( <i>d</i> , <i>J</i> =8.5 Hz, 1H), 7.74( <i>dd</i> , <i>J</i> =8.3, 1.9 Hz, 1H), 7.04—6.95(m, 2H), 2.79(s, 3H)	155.91, 135.95, 133.87, 130.34, 129.71, 126.37, 118.61, 115.28, 115.09, 114.89, 108.49, 108.24, 22.12
4f	7.96—7.86(m, 1H), 7.82( <i>dd</i> , <i>J</i> =9.0, 5.1 Hz, 1H), 7.64( <i>ddd</i> , <i>J</i> =23.1, 9.5, 2.8 Hz, 1H), 7.31—7.20(m, 1H), 6.99—6.86(m, 2H), 2.76(s, 3H)	159.80 ( <i>d</i> , <i>J</i> =241.8 Hz), 154.9, 137.1 ( <i>d</i> , <i>J</i> =11.3 Hz), 126.0, 123.9, 114.7( <i>d</i> , <i>J</i> =4.6 Hz), 114.6, 114.5, 114.4, 113.6, 106.9, 22.0
4i	8.34( <i>dd</i> , <i>J</i> =8.4, 3.4 Hz, 2H), 7.88( <i>dd</i> , <i>J</i> =11.2, 7.9 Hz, 2H), 7.53( <i>q</i> , <i>J</i> =9.5, 8.8 Hz, 2H), 7.45( <i>t</i> , <i>J</i> =7.5 Hz, 1H), 7.36( <i>t</i> , <i>J</i> =7.6 Hz, 1H), 2.91(s, 2H), 2.77(s, 2H)	155.99, 135.25, 131.76, 130.51, 129.91, 128.97, 127.72, 126.61, 124.61, 123.73, 121.93, 120.56, 114.41, 114.37, 110.01, 25.65, 11.27
4j	8.32( <i>d</i> , <i>J</i> =2.1 Hz, 1H), 8.29( <i>d</i> , <i>J</i> =8.6 Hz, 1H), 7.95( <i>d</i> , <i>J</i> =8.0 Hz, 1H), 7.84( <i>d</i> , <i>J</i> =8.5 Hz, 1H), 7.58( <i>t</i> , <i>J</i> =7.8 Hz, 1H), 7.46( <i>t</i> , <i>J</i> =7.5 Hz, 1H), 7.36( <i>dd</i> , <i>J</i> =8.5, 2.1 Hz, 1H), 7.10(s, 1H), 2.76(s, 3H)	155.35, 134.28, 133.08, 132.75, 130.63, 130.37, 129.34, 129.06, 124.70, 124.19, 122.99, 122.82, 114.67, 114.29, 100.70, 22.35

\* Characterization using deuterated chloroform as solvent for <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR.

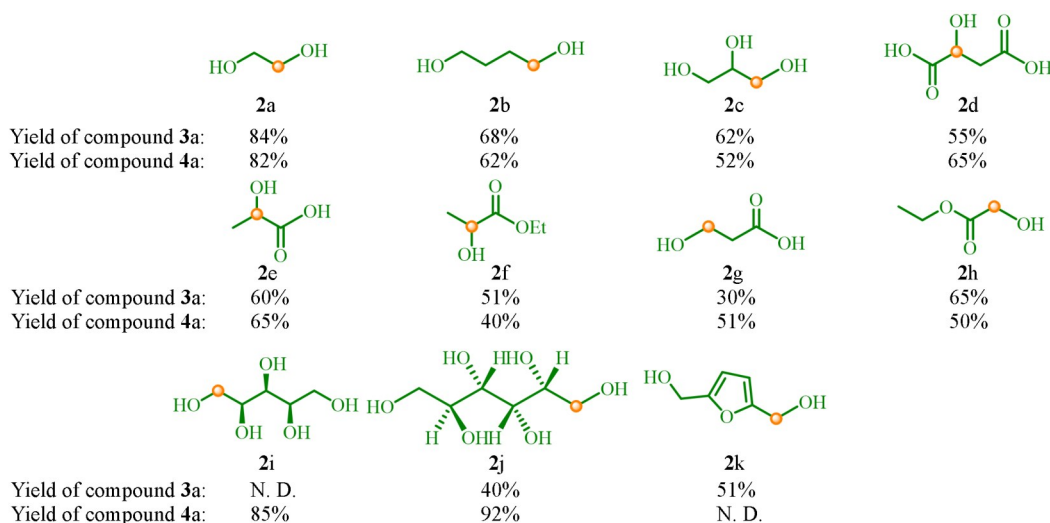
### 2.3 底物拓展

在确定最佳反应条件后,对含有不同取代基的底物进行了普适性考察.结果表明,无论模板底物上的取代基为富电子还是缺电子基团均能以良好至优异的产率得到目标产物**3**或**4**(Scheme 2).首先,在苯环上引入—Me和—OMe之类给电子性的烷基基团,能以良好的产率得到相应产物**3b**~**3c**及**4b**~**4c**.随后,考察了反应对吸电子基团的耐受性,引入—Br, —CF<sub>3</sub>和—CN时反应均能以中等的产率得到目标产物**3d**~**3j**及**4d**~**4j**.在此基础上,合成了一些吡啶底物以探究吡啶环硝基底物对反应的影响,均能以中等的产率得到相应产物,表明吡啶底物在该反应体系中表现出良好的底物适用性.接下来,探

究了不同种类的醇类对反应的影响(Scheme 3). 通过实验发现, 不同的醇类均可在该体系下发生反应, 得到相应产物. 丙三醇、丁二醇、聚乙二醇和2,5-咪唑二甲醇均能与化合物 **1a** 表现出良好的反应性, 即使以木糖醇作为反应底物也能够得到85%的产率.



Scheme 2 Substrate scope of 2-nitroaromatic amines

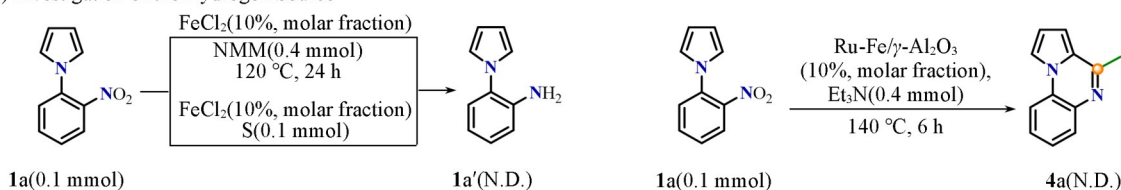


Scheme 3 Substrate scope of alcohols

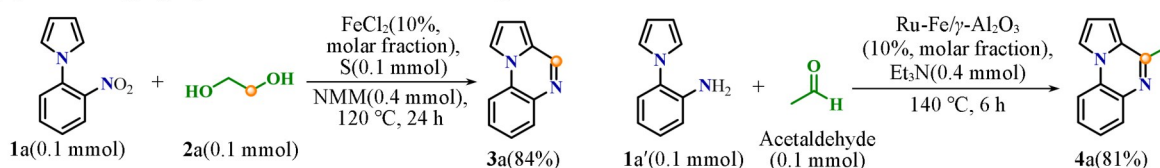
## 2.4 反应机理探究

探究了生成目标产物 **3a** 的反应机理. 首先, 以化合物 **1a** 为反应底物, 在不加硫的对照条件下, 未生成无产物 **1a'**, 表明该反应体系中硫无还原作用[Scheme 4(A)]. 接着, 对反应中间体进行了探究[Scheme 4(B)], 确定乙醛酸为该反应的中间体. 综上所述, 提出了以下反应机理: 乙二醇作为C1源通过脱氢转换为乙醛酸, 脱去的氢转移给金属, 通过金属氢化物将化合物 **1a** 还原为化合物 **1a'**, 后经过  $\text{FeCl}_2/\text{S}$  催化吡咯苯胺与中间体反应经过形成亚胺、分子内环化、缩合脱水、脱二氧化碳等过程, 最终得到产物 **3a**(Scheme 5). 实验还探究了生成目标产物 **4a** 的反应机理, 发现在不加醇时无法得到产物 **4a**; 而用乙醛替换乙二醇, 再用吡咯苯胺代替化合物 **1a** 时, 仍然能以81%的产率得到目标产物 **4a** [Scheme 4(D)]. 结合上述对照试验, 推测可能是反应中乙二醇C—C键断裂生成了乙醛中间体(通过气相色谱-质谱联用仪监测到乙醛, 见本文支持信息图S36), 进而发生了后续的反应. 综上所述并结合文献<sup>[39]</sup>报道结果, 提出了以下反应机理: 首先, 乙二醇作为C2源脱氢转换为乙醛, 同时脱去的氢转移给金属催化剂, 形成金属氢化物, 化合物 **1a** 被还原为化合物 **1a'**, 随后与乙醛缩合形成亚胺中间体, 经过分子内环化、缩合、脱水等过程, 最终在空气中氧化得到化合物 **4a**(Scheme 5).

(A) Investigation of the Hydrogen Source



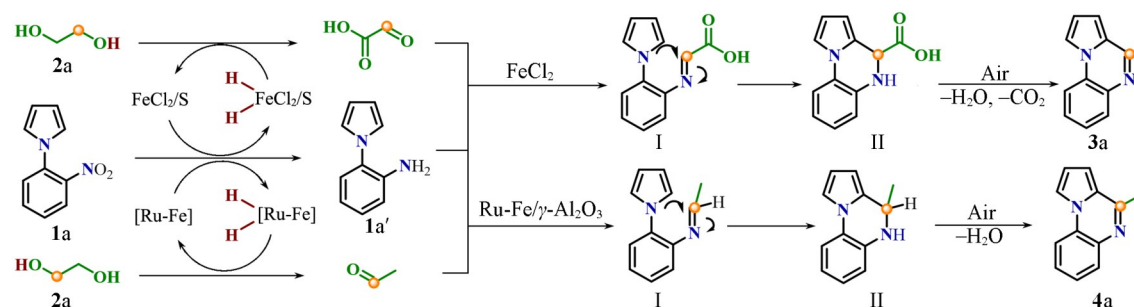
(B) Radical trapping experiments and intermediates investigation



Differences from the above reaction:

- (1) Add 0.4 mmol TEMPO, 66% yield of compound 3a; (2) add 0.4 mmol BHT, 67% yield of compound 3a; (3) compound 1a' instead of compound 1a, 76% yield of compound 3a; (4) compound 1a' instead of compound 1a and compound 2e of compound 2a, 82% yield of compound 3a; (5) compound 5e instead of compound 2a, 77% yield compound 3a.

Scheme 4 Control experiments

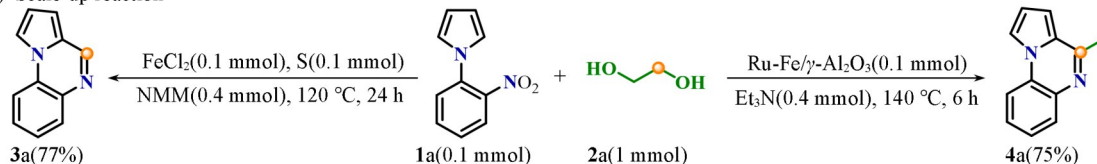


Scheme 5 Proposed reaction mechanism

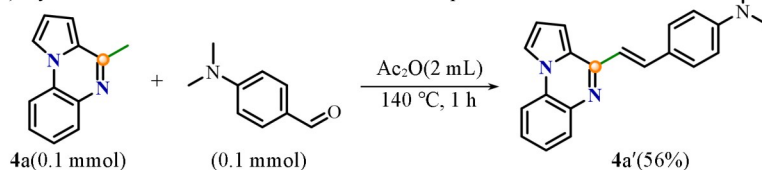
## 2.5 衍生化与合成应用

为了进一步考察反应的应用性, 对该反应体系进行了放大及催化剂回收实验. 基于最优反应条件, 将反应物 **1a** 用量扩大 10 倍投入反应, 通过计算得出目标产物 **3a** 及 **4a** 的产率分别为 77% 和 75% [Scheme 6(A)]. 这说明该体系可用于规模化生产. 在衍生化方面, 目标产物 **2a** 能够与对二甲氨基苯甲醛进一步发生偶联反应, 以 56% 的产率获得荧光分子 **2a'** [Scheme 6(B)]. 这为从生物质提供高价值发光材料开辟了新的可行道路.

(A) Scale-up reaction



(B) Synthesis of novel fluorescent molecules via compound 4a



Scheme 6 Further transformation of this developed protocol

## 3 结论

通过氢转移策略将生物质衍生的多元醇直接转化为有价值的 *N*-杂环化合物, 开发了过渡金属介导

催化构建喹啉化合物的新方案. 通过调控2种不同的催化剂, 使多元醇的C—C键选择性断裂, 从而获得多种所需的喹啉结构, 具有高化学选择性和良好的收率. 研究结果扩大了多元醇作为可再生原料的使用范围, 并为探索高附加值化学品生产的可持续原料提供了一条有利的途径.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Mckendry P., *Bioresour. Technol.*, **2002**, 83(1), 37—46
- [ 2 ] Huber G. W., Iborra S., Corma A., *Chem. Rev.*, **2006**, 106(9), 4044—4098
- [ 3 ] Ragauskas A. J., Williams C. K., Davison B. H., Britovsek G., Cairney J., Eckert C. A., Frederick W. J., Hallett J. P., Leak D. J., Liotta C. L., Mielenz J. R., Murphy R., Templer R., Tschaplinski T., *Science*, **2006**, 311(5760), 484—489
- [ 4 ] Kong L. Z., Miao G., Luo H., Sun Y. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2020**, 41(1), 20190561(孔令照, 苗改, 罗虎, 孙予罕. 高等学校化学学报, **2020**, 41(1), 20190561)
- [ 5 ] Chen W. S., Luo L., Liu Y. G., Zhou H., Kong X. G., Li Z. H., Duan H. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, 43(2), 20210683(陈望松, 罗兰, 刘玉广, 周华, 孔祥贵, 栗振华, 段昊泓. 高等学校化学学报, **2022**, 43(2), 20210683)
- [ 6 ] Zhou C. H. C., Beltrami J. N., Fan Y. X., Lu G. Q. M., *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37(3), 527—549
- [ 7 ] Shen Y. H., Zhang S. H., Li H. J., Ren Y., Liu H. C., *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16(25), 7368—7371
- [ 8 ] Watanabe M., Lida T., Aizawa Y., Aida T. M., Inomata H., *Bioresour. Technol.*, **2007**, 98(6), 1285—1290
- [ 9 ] Sun J. Y., Liu H. C., *Green Chem.*, **2011**, 13(1), 135—142
- [ 10 ] Huber G. W., Cortright R. D., Dumesic J. A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43(12), 1549—1551
- [ 11 ] Zhang Z., Wang M., Zhou H. R., Wang F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143(17), 6533—6541
- [ 12 ] Froidevaux V., Negrell C., Caillol S., Pascault J. P., Boutevin B., *Chem. Rev.*, **2016**, 116(22), 14181—14224
- [ 13 ] Dai X. C., Adomeit S., Rabeah J., Kreyenschulte C., Brückner A., Wang H. L., Shi F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58(16), 5251—5255
- [ 14 ] Pelckmans M., Renders T., van de Vyver S., Sels B. F., *Green Chem.*, **2017**, 19(22), 5303—5331
- [ 15 ] Yan Q., Wu X., Jiang H., Wang H., Xu F., Li H., Zhang H., *Coord. Chem. Rev.*, **2024**, 502, 215622
- [ 16 ] Hameury S., Bensalem H., Vigier K. D., *Catalysts*, **2022**, 12(11), 1306
- [ 17 ] Rathod P. V., Deonikar A. G., Puguán J. M. C., Kim H., *Fuel*, **2020**, 264, 116822
- [ 18 ] Edwards M. G., Jazzar R. F. R., Paine B. M., Shermer D. J., Whittlesey M. K., Williams J. M. J., Edney D. D., *Chem. Commun.*, **2004**, 1, 90—91
- [ 19 ] Corma A., Navas J., Sabater M. J., *Chem. Rev.*, **2018**, 118(4), 1410—1459
- [ 20 ] Irrgang T., Kempe R., *Chem. Rev.*, **2019**, 119(4), 2524—2549
- [ 21 ] Kim Y., Li C. J., *Green Synth. Catal.*, **2020**, 1(1), 1—11
- [ 22 ] Shen G. F., Andrioletti B., Queneau Y., *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, **2020**, 26, 100384
- [ 23 ] Jia L., Wang X., Gao X. L., Makha M., Wang X. C., Li Y. H., *Green Synth. Catal.*, **2022**, 3(3), 259—264
- [ 24 ] Liu M. J., Li H. J., Zhang J., Liu H. F., Wang F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63(5), e202315795
- [ 25 ] Zuo H. L., Lei S. M., Zhang R., Li Y. X., Chen W., *Chem. J. Chinese Universities*, **2021**, 42(9), 20210313(左怀龙, 雷思敏, 张锐, 李玉新, 陈伟. 高等学校化学学报, **2021**, 42(9), 20210313)
- [ 26 ] Charpe V. P., Ragupathi A., Sagadevan A., Hwang K. C., *Green Chem.*, **2021**, 23(14), 5024—5030
- [ 27 ] Liu S. S., Zhao C., Zhou X. Y., Ma Y. M., *Journal of Shaanxi University of Science*, **2020**, 38(5), 91—95(刘珊珊, 赵晨, 周鲜颖, 马养民. 陕西科技大学学报, **2020**, 38(5), 91—95)
- [ 28 ] Chakrabarti K., Majia M., Kundu S., *Green Chem.*, **2019**, 21(8), 1999—2004
- [ 29 ] Li J. X., Zhang J. L., Yang H. M., Gao Z., Jiang G. X., *J. Org. Chem.*, **2017**, 82(1), 765—769
- [ 30 ] Kim K., Kim H. Y., Oh K., *RSC Adv.*, **2020**, 10(52), 31101—31105
- [ 31 ] Su J. K., Hu X. Y., Huang H., Guo Y., Song Q. L., *Nat. Commun.*, **2021**, 12(1), 4986
- [ 32 ] Liu A., Ni C. F., Xie Q. Q., Hu J. B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61(8), e202115467
- [ 33 ] Liu S. S., Liang J. H., Zhang P. J., Li Z. Z., Jiao L. Y., Jia W., Ma Y. M., Szostak M., *Org. Chem. Front.*, **2022**, 10(1), 22—29
- [ 34 ] Martins B. M., Blaser M., Feliks M., Ullmann G. M., Buckel W., Selmer T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133(37), 14666—14674
- [ 35 ] Feliks M., Martins B. M., Ullmann G. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135(39), 14574—14585
- [ 36 ] Shisler K. A., Broderick J. B., *Arch. Biochem. Biophys.*, **2014**, 546, 64—71
- [ 37 ] Nguyen T. B., Ermolenko L., Corbin M., Al-Mourabit A., *Org. Chem. Front.*, **2014**, 1(10), 1157—1160
- [ 38 ] Liu S. S., Wan J., Zhang Y. Y., Luo W. Y., Dong W. W., Wang C., Jiao L. Y., *Green Chem.*, **2025**, 27(8), 2293—2301
- [ 39 ] Ding C. C., Li S. C., Feng K. L., Ma C., *Green Chem.*, **2021**, 23(15), 5542—5548

(Ed.: L, V, K)