

创新型综合实验设计：6-氟-N-苯甲酰基四氢喹啉的合成

夏晓峰*, 朱洁莲

江南大学化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122

摘要: 针对本科实验教学中缺乏安全有效的亲电氟代反应的相关内容, 设计了含氟精细化学品中间体的合成与表征综合性化学实验。实验利用*N*-羟基邻苯二甲酰亚胺(NHPI)作为催化剂, 1-氯甲基-4-氟-1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷二(四氟硼酸)盐(Selectfluor)为亲电氟化试剂, 在温和条件下实现了四氢喹啉芳环上的高选择性亲电氟代反应, 并对合成产物进行了红外、核磁和高分辨质谱表征。实验从有机合成、分离纯化、结构表征等多方面对学生进行理论和实验技能的综合训练, 具备综合性、设计性和应用性, 贴合精细化工专业学科发展。通过实验教学使学生掌握了含氟精细化学品的制备方法, 拓展了学生的专业视野, 培养了科研创新理念以及独立思考、分析解决问题的能力。

关键词: 综合实验; 亲电氟代反应; 含氟精细化学品中间体; 半微量合成

中图分类号: G64; O6

Innovative Comprehensive Experimental Design: Synthesis of 6-Fluoro-*N*-benzoyl Tetrahydroquinoline

Xiaofeng Xia*, Jieliang Zhu

College of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu Province, China.

Abstract: To address the gap in undergraduate experimental teaching regarding safe and effective electrophilic fluorination, we have developed a comprehensive chemical experiment focused on the synthesis and characterization of fluorine-containing fine chemical intermediates. The experiment utilizes *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) as a catalyst and 1-chloromethyl-4-fluoro-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane bis(tetrafluoroborate) salt (Selectfluor) as an electrophilic fluorination reagent. This approach enables highly selective electrophilic fluorination of the tetrahydroquinoline aromatic ring under mild conditions, with the product characterized by infrared spectroscopy (IR), nuclear magnetic resonance (NMR), and high-resolution mass spectrometry (HRMS). The experiment provides a comprehensive training platform for students, enhancing their theoretical understanding and experimental skills in organic synthesis, separation and purification, and structural characterization. It embodies the elements of comprehensiveness, innovation, and practical application, aligning with the development goals of the fine chemical engineering curriculum. Through this experimental module, students gain hands-on experience in the preparation of fluorine-containing fine chemicals, broaden their professional perspectives, and develop critical thinking, problem-solving skills, and a mindset oriented towards scientific research and innovation.

Key Words: Comprehensive experiment; Electrophilic fluorination reaction;
Fluorine-containing fine chemical intermediate; Semi-micro synthesis

收稿: 2024-05-07; 录用: 2024-09-04; 网络发表: 2024-09-11

*通讯作者, Email: xiaxf@jiangnan.edu.cn

基金资助: 江南大学研究生教育教学改革研究与实践课题(YJSJGYB22_005); 江南大学 2022 年度实验室管理专项课题(JDSYS202206)

在“双一流”高校和“双一流”本科专业的建设过程中，对本科实验教学建设提出了更高的要求，如何提高高校实验教学的整体竞争力，构建有利于创新能力培养的实验教学体系是大学实验教学迫切需要解决的问题^[1,2]。因此，在教学过程中有必要不断优化实验教学内容，及时将前沿科研成果转化为可实际教学的案例。近年来，有机合成新方法、新工艺发展迅速，新思路和新成果不断涌现，将前沿性、创新性的科研成果实施于本科实验教学项目中已成为高校实验教学改革的发展趋势^[3,4]。

芳环上亲电取代反应是芳烃衍生物制备的通用方法。目前，实验教材中对芳环上的傅克烷基化和酰基化反应介绍很多^[5-7]，但很少对芳环上亲电卤代反应进行介绍，而卤代反应也只介绍了芳烃的溴代和碘代^[8]，氟代反应几乎很少涉及。究其原因，主要是缺乏高效的合成方法，以及考虑到实验试剂的安全性和可操作性^[9,10]。另外，基于含氟精细化学品在医药、农用化学品和成像材料领域的广泛应用^[11,12]，有必要将含氟精细化学品的制备方法转化为可实际教学的实验案例，使学生进一步加深对芳环上亲电取代反应的理解，拓宽学生的专业知识面。

6-氟-1,2,3,4-四氢喹啉(CAS: 59611-52-8)作为一种重要的精细化学品中间体，被广泛应用于药物合成和有机发光材料领域。文献调查表明，该类化合物一般通过6-氟喹啉选择性加氢还原吡啶环获得，反应过程中一般涉及到高压氢气和贵金属催化剂的使用^[13]，在本科实验教学中不便推广。在此背景下，笔者结合实验室的科研成果，设计了一个含氟精细化学品中间体——6-氟-N-苯甲酰基四氢喹啉的制备方法^[14]，并在化学工程与工艺专业大二学生的基础化学综合实验中开展实验教学。该实验涉及对学生多种实验技能的训练，拓展了学生有机合成方面的前沿视野，培养了本科生科研创新理念以及独立思考、分析解决问题的能力，对于培养复合创新型精细化工人才具有重要意义^[15]。

1 实验目的

- (1) 理解芳环上亲电氟代反应的基本原理及其影响因素；
- (2) 掌握半微量反应操作、薄层色谱操作、柱层析分离等有机实验操作技能；
- (3) 了解红外波谱、核磁共振谱仪等分析仪器的操作和使用；
- (4) 掌握红外波谱、核磁共振图谱解析在化合物结构鉴定中的应用。

2 实验原理

通过四氢喹啉跟苯甲酰氯在室温下缩合制备N-苯甲酰基四氢喹啉；以制备的N-苯甲酰基四氢喹啉为原料，N-羟基邻苯二甲酰亚胺(NHPI)作为催化剂，商品化1-氯甲基-4-氟-1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷二(四氟硼酸)盐(Selectfluor)为亲电氟化试剂，碳酸氢钠作为碱，乙腈作为溶剂，在40 °C条件下反应2.5–3 h，合成6-氟-N-苯甲酰基四氢喹啉。实验合成路线和可能的反应机理如图1所示：取代四氢喹啉在氧化剂作用下生成氮自由基阳离子A，通过p-π共轭得到6-位自由基中间体B，接着跟Selectfluor发生自由基氟代，分子内脱氢得到取代的6-氟四氢喹啉，从而实现四氢喹啉芳环上的选择性氟代。

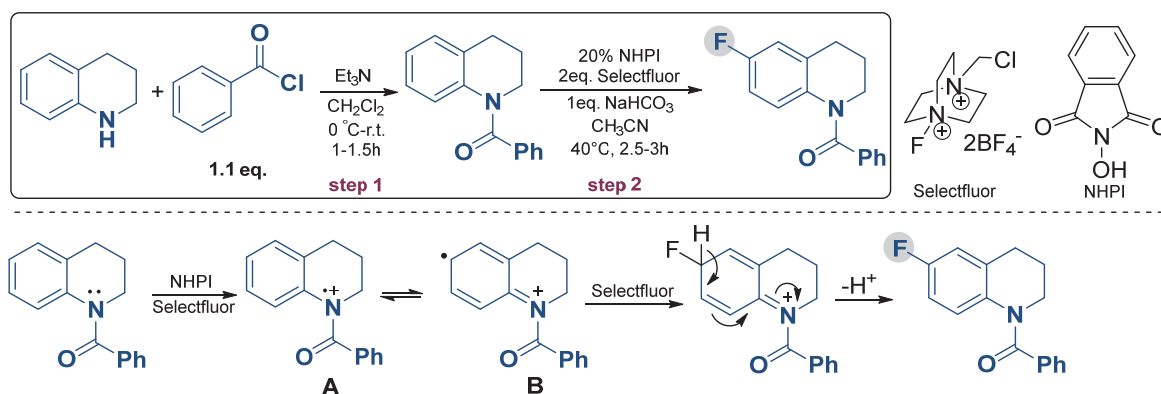


图1 反应方程式及反应机理

3 实验试剂与仪器

主要试剂：二氯甲烷、乙腈、三乙胺、石油醚、乙酸乙酯、无水硫酸钠、*N*-羟基邻苯二甲酰亚胺(NHPI)、1-氯甲基-4-氟-1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷二(四氟硼酸)盐(Selectfluor)、苯甲酰氯、四氢喹啉、碳酸氢钠、硅胶(200–300目)，以上试剂均为分析纯。

仪器：ZF-5型紫外灯(上海宝山顾村电光仪器厂)，SHB-III型真空循环水泵(郑州长城科工贸有限公司)，R-1001VN型旋转蒸发仪(郑州长城科工贸有限公司)，CP224C型电子分析天平(奥豪斯仪器(常州)有限公司)，SGW X-4显微熔点仪(北京福凯仪器有限公司)，Thermo Scientific Nicolet IS5型傅里叶红外光谱仪(美国赛默飞)，AVANCE III HD型400 MHz核磁共振仪(瑞士布鲁克)。

4 实验内容

4.1 *N*-苯甲酰基四氢喹啉的合成

在100 mL圆底烧瓶中，加入四氢喹啉(10 mmol, 1.33 g)和10 mL干燥的二氯甲烷，再缓慢加入缚酸剂三乙胺(15 mmol, 2.2 mL)。将圆底烧瓶置于冰水浴中，缓慢滴加苯甲酰氯(10 mmol, 1.41 g, 1.2 mL)和二氯甲烷(2 mL)的混合溶液(滴加时间约为5 min)。加空心塞，冰水浴反应15 min后，撤除冰水浴，室温搅拌。TLC(薄层色谱)跟踪反应(展开剂 $V_{\text{石油醚}}:V_{\text{乙酸乙酯}}=6:1$ ，紫外灯下显色， $R_f \approx 0.4$)，直至原料消失，约1–1.5 h，TLC监测见图2。反应结束后，在反应液中加入10 mL饱和 NH_4Cl 进行淬灭。用二氯甲烷 2×10 mL萃取，合并有机相，用饱和 NaCl 溶液洗涤，无水硫酸钠干燥。干燥后的有机相过滤到圆底烧瓶中，常压蒸馏，回收溶剂二氯甲烷，得到粗产物(2.25 g)。

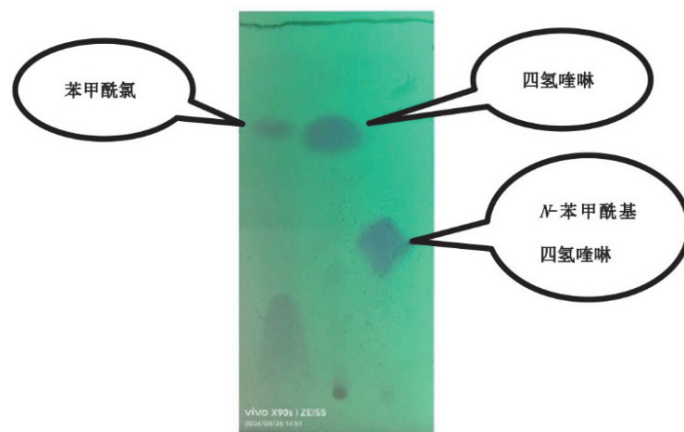


图2 酰胺化反应TLC监测图

粗产物用 $V_{\text{石油醚}}:V_{\text{乙酸乙酯}}=10:1$ 的溶剂重结晶(1 g粗*N*-苯甲酰基四氢喹啉约需15 mL溶剂)。所得产品晾干，称重(2.09 g)，产率为88%–90%。产物*N*-苯甲酰基四氢喹啉为白色固体，熔点71–72 °C。IR (KBr, cm^{-1}): 3058–3024 (苯环上C–H伸缩振动)，2946–2884 (亚甲基C–H伸缩振动)，1639 (酰胺C=O伸缩振动)，1576–1491 (苯环骨架振动)，1265–1214 (C–N伸缩振动)，789–700 (苯环指纹区)。

4.2 6-氟-*N*-苯甲酰基四氢喹啉的合成(半微量制备)

(1) 称取制备的*N*-苯甲酰基四氢喹啉(2.0 mmol, 0.474 g)，*N*-羟基邻苯二甲酰亚胺(0.4 mmol, 65 mg)，Selectfluor (4.0 mmol, 1.416 g)，碳酸氢钠(2.0 mmol, 0.168 g)，乙腈10 mL，加入到装有回流冷凝管的25 mL圆底烧瓶中，40 °C反应2.5–3 h。TLC薄层色谱跟踪反应(展开剂 $V_{\text{石油醚}}:V_{\text{乙酸乙酯}}=6:1$ ， $R_f \approx 0.4$)，直至原料*N*-苯甲酰基四氢喹啉消失，TLC监测见图3。反应结束后，在反应液中加入饱和 NaHCO_3 溶液5 mL进行淬灭(中和生成的微量HF)，用乙酸乙酯 2×10 mL萃取，有机相用等体积饱和 NaCl 溶液洗涤一次，无水硫酸钠干燥。干燥后的有机相过滤到50 mL圆底烧瓶中进行减压浓缩(回收

溶剂倒入指定有机废液瓶), 至瓶中液体剩余约2–3 mL, 停止蒸馏。

(2) 柱层析纯化: 在25 cm × 1.5 cm层析柱中装入石油醚调成的湿硅胶, 约至柱高2/3处, 湿法上样, 依次用混合溶剂($V_{\text{石油醚}} : V_{\text{乙酸乙酯}} = 10 : 1, 8 : 1, 6 : 1$)进行梯度淋洗, TLC跟踪监测, 收集产物。减压浓缩回收溶剂, 产物晾干, 称重计算产率, 产率为65%–70%。

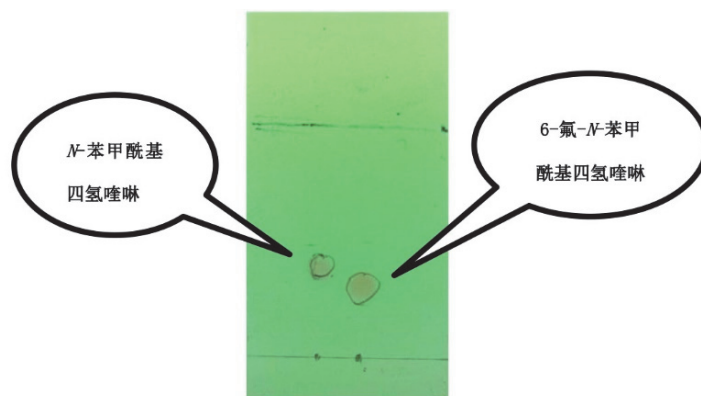


图3 亲电氟代反应TLC监测图

(3) 产品干燥后, 进行熔点、红外、核磁以及质谱检测。产物6-氟-*N*-苯甲酰基四氢喹啉为白色固体, 熔点95–96 °C。产物红外IR (KBr, cm^{-1}): 3058 (苯环上的C–H伸缩振动), 2944–2884 (亚甲基C–H伸缩振动), 1643 (酰胺C=O伸缩振动), 1578–1492 (苯环骨架振动), 1264–1146 (C–N伸缩振动), 810–697 (苯环指纹区)。

产物 ^1H NMR如图4所示, 其中化学位移 δ 3.88对应产物中与 N 原子相连亚甲基的两个氢(H_1); 化学位移 δ 2.83对应产物中与苯环相连的亚甲基的两个氢(H_3); 化学位移 δ 2.03对应产物中 N 原子 β -位亚甲基的两个氢(H_2); 化学位移 δ 6.74是苯环上的 H_4 , 化学位移 δ 6.60是苯环上的 H_5 , 化学位移 δ 6.86是苯环上的 H_6 , 化学位移 δ 7.29–7.38对应苯环上的 H_7 – H_9 。产物的 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 7.34–7.38 (m, 3H), 7.29–7.31 (m, 2H), 6.86 (dd, $J = 8.8, 2.8$ Hz, 1H), 6.74 (s, 1H), 6.60 (dt, $J = 8.4, 2.8$ Hz, 1H), 3.88 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 2.83 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 2.03 (qn, $J = 6.8$ Hz, 2H)。

产物 ^{13}C NMR如图5所示, 其中 δ 44.59是与 N 原子相连亚甲基的碳(C_1), δ 27.05对应产物中与苯环相连的亚甲基的碳(C_3), δ 23.87对应产物中 N 原子 β -位亚甲基的碳(C_2), δ 170.21是羰基的碳(C_{10}), 由于“氟效应”其余14个峰对应苯环上的12个碳。产物的 ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): 170.21, 160.76, 158.33, 136.10, 135.27, 133.44, 130.20, 128.44, 128.21, 126.81 (d, $J = 8.0$ Hz), 114.88 (d, $J = 22$ Hz), 112.86 (d, $J = 23$ Hz), 44.59, 27.05, 23.87。

产物的 ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3): -117.97 (图6)。由二维核磁 ^1H - ^1H COSY (图7)可以发现, 四氢喹啉环上只有两个氢相邻, 有一个氢跟其他两个氢之间没有耦合, 结合 ^1H - ^{13}C HMBC (图8)可以推断亲电氟代反应氟原子取代了苯环上氮原子对位的氢。使用液质联用仪对分离的产物进行检测, 确认目标产物 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 为256.1134, 与理论值256.1132相符合。

5 亲电氟代反应的影响因素研究

5.1 催化剂用量对亲电氟化反应的影响

分别以不同催化量的 N -羟基邻苯二甲酰亚胺为催化剂, 乙腈为溶剂, N -苯甲酰基四氢喹啉和 Selectfluor作为原料, 碳酸氢钠作为碱, 40 °C下反应2.5–3 h, 考察催化剂用量对亲电氟化反应的影响, 结果见表1。由表1可知, 催化剂用量为10 mol% (摩尔百分比)时, 产率只有31%; 当催化剂用量提高至20 mol%时, 产率达到70%; 催化剂用量进一步增加后, 收率没有提高。由此可知, 催化剂用量为20 mol%时, 可以获得较好的收率。

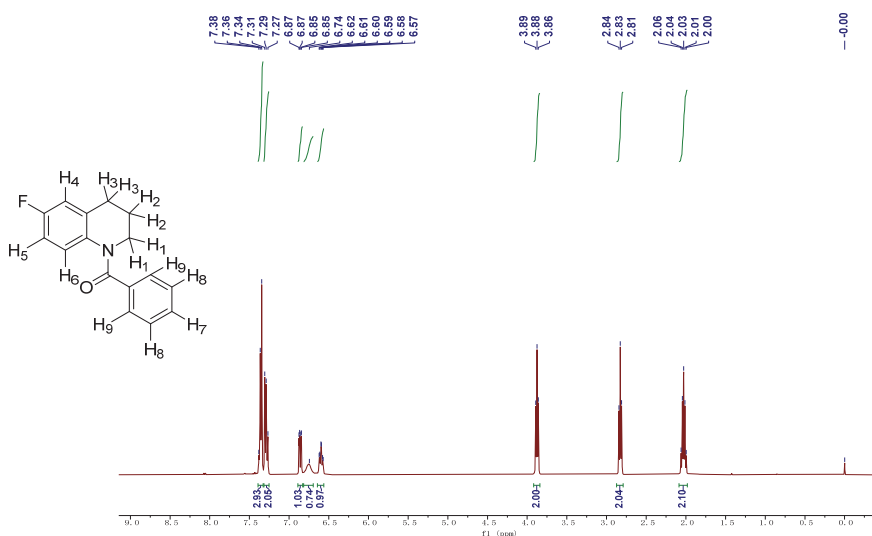


图4 6-氟-N-苯甲酰基四氢喹啉的核磁氢谱

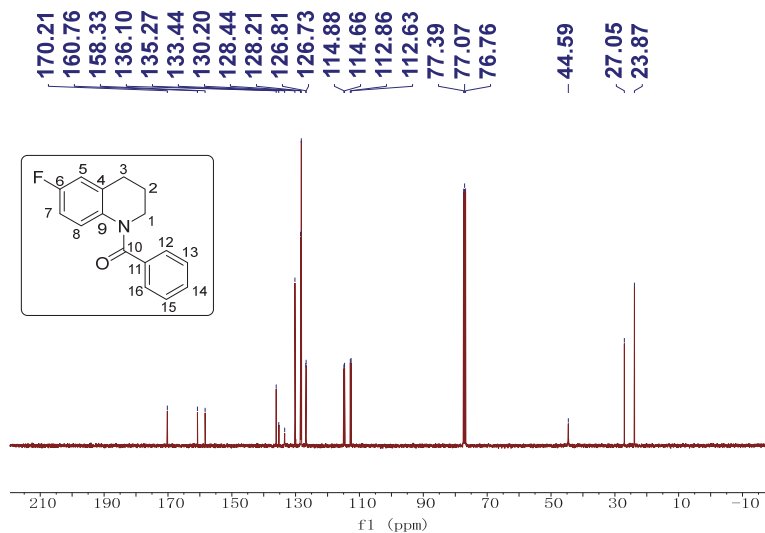


图5 6-氟-N-苯甲酰基四氢喹啉的核磁碳谱

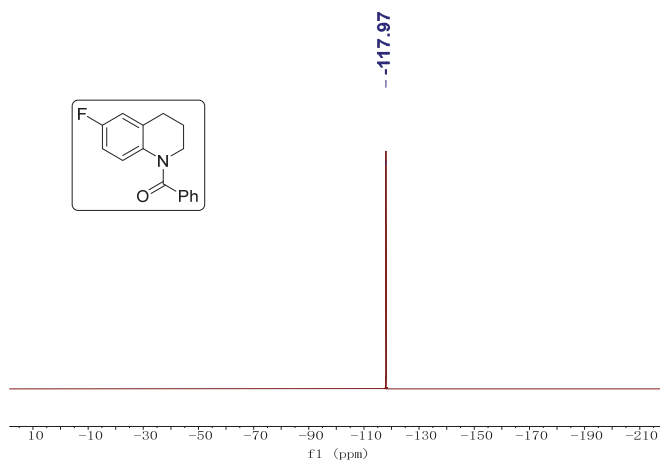


图6 6-氟-N-苯甲酰基四氢喹啉的核磁氟谱

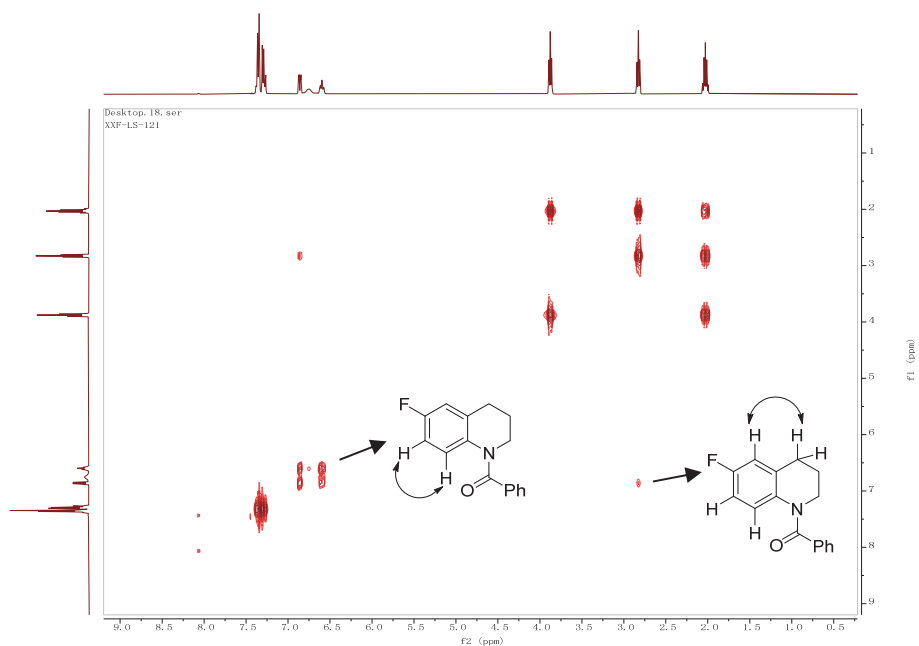


图7 6-氟-N-苯甲酰基四氢喹啉的核磁 ^1H - ^1H COSY

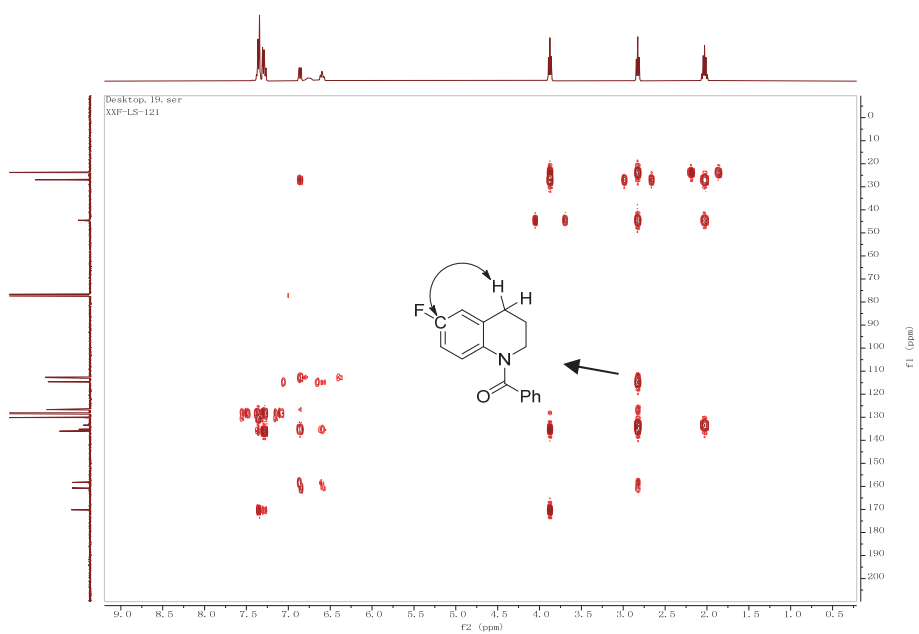


图8 6-氟-N-苯甲酰基四氢喹啉的核磁 ^1H - ^{13}C HMBSC

表1 催化剂用量对亲电反应的影响

序号	<i>N</i> -羟基邻苯二甲酰亚胺投料量(mol%)	产率
1	10	31%
2	15	50%
3	20	70%
4	30	65%

5.2 亲电试剂用量对亲电氟化反应的影响

以20 mol% *N*-羟基邻苯二甲酰亚胺为催化剂，乙腈为溶剂，碳酸氢钠作为碱，*N*-苯甲酰基四氢喹啉为底物，40 °C下反应2.5–3 h，考察不同投料量的Selectfluor对亲电氟化反应的影响，结果见表2。由表2可知，当亲电试剂Selectfluor的投料量为1当量，产率只有45%；当投料量增加到2当量时，产率达到70%，继续增加投料量，收率反而下降。因此，亲电试剂为2当量时，产率最好。

表2 亲电试剂的用量对亲电反应的影响

序号	Selectfluor的投料量(eq.)	产率
1	1	45%
2	1.2	48%
3	2	70%
4	2.2	68%
5	3	61%

5.3 反应温度对亲电氟化反应的影响

以20 mol% *N*-羟基邻苯二甲酰亚胺为催化剂，乙腈为溶剂，碳酸氢钠作为碱，*N*-苯甲酰基四氢喹啉和2当量的Selectfluor为原料，不同温度条件下反应2.5–3 h，考察温度对亲电氟化反应的影响，结果见表3。由表3可知，当反应在常温(25 °C)下进行，产率为62%；当温度提高到40 °C时，产率提高到70%；进一步温度提高到60 °C时，产率有所下降；当温度升到80 °C反应时，产率只有53%。由此可知，40 °C反应条件下，产率最好。

表3 反应温度对亲电反应的影响

序号	Temperature (°C)	产率
1	常温(25)	62%
2	40	70%
3	50	69%
4	60	68%
5	70	60%
6	80	53%

5.4 碱用量对亲电氟化反应的影响

以20 mol% *N*-羟基邻苯二甲酰亚胺为催化剂，乙腈为溶剂，*N*-苯甲酰基四氢喹啉和2当量的Selectfluor为原料，40 °C下反应2.5–3 h，考察不同碱用量对亲电氟化反应的影响，结果见表4。由表4可知，当NaHCO₃投料量为0.3当量时，产率只有42%；当投料量增加到1当量时，产率达到70%，继续增加投料量，收率反而下降至53%。因此，NaHCO₃用量为1当量时，产率最好。

表4 碱用量对亲电反应的影响

序号	NaHCO ₃ 的投料量(eq.)	产率
1	0.3	42%
2	1	70%
3	1.2	66%
4	2	53%

综上所述, 亲电氟代反应的产率跟催化剂用量、亲电试剂用量、反应温度以及碱用量密切相关。从表1-表4可知, 最优的反应条件为: 乙腈作为溶剂, 反应温度40 °C, 20 mol% *N*-羟基邻苯二甲酰亚胺为催化剂, 2当量的Selectfluor为氟代试剂, 1当量的碳酸氢钠作为碱, 反应2.5-3 h小时, 收率可达70%。

6 实验教学实施与效果

6.1 实验设计与教学安排

本综合实验可以作为基础化学综合实验课程中的一个实验模块, 在学时安排上, 建议分为产物合成、产物的分析表征、反应条件优化(自选)等3个部分。根据具体情况, 灵活安排课时, 如可以作为一个综合实验整体开展, 也可选取几个部分教学, 还可以拆分为独立的实验项目。本实验教学进度安排如下:

① 合成部分: 包含2个实验; 实验1为*N*-苯甲酰基四氢喹啉的合成, 7个学时; 实验2为6-氟-*N*-苯甲酰基四氢喹啉的合成, 其中化合物制备5个学时; 产物的纯化与分离, 4个学时。

② 分析和表征部分: 包含熔点测定、红外和核磁氢谱、氟谱和碳谱的表征, 共4个学时。

③ 反应条件的优化(自选): 催化剂用量、氟代试剂的用量、反应温度等因素对反应的影响, 单次实验需要5个学时。

由于本实验涉及的课题较为前沿, 现有教材较少涉及, 学生在实验前需做好预习工作, 包括查阅检索Scifinder、中国知网等中外文数据库, 了解含氟精细化学品中间体的合成技术、芳环上亲电氟代反应机理及合成方法。然后, 再向学生提供相关参考文献^[16]及实验讲义作为补充, 使其熟悉整个实验操作步骤及流程。实验过程中将学生按每组2-3人进行分配, 鼓励组内分工协作, 共同完成整个实验过程。特别是在探索优化反应条件的实验中, 建议让多个小组进行平行实验, 最后通过各小组汇总分析实验结果完成实验报告的撰写。整个实验教学过程教师起到引导者的作用, 学生以研究者的身份自主投入到实验中, 通过团队合作, 充分发挥学生的主观能动性和创造性, 促进创新能力的培养。

6.2 教学效果

(1) 加强理论与实践的联系, 锻炼学生实验操作技能、文献检索及团队协作能力。本实验以廉价的Selectfluor为亲电氟化试剂^[17,18], 利用廉价的*N*-羟基邻苯二甲酰亚胺为催化剂^[19], 成功实现了精细化学品中间体氟代芳烃的制备。通过实验教学使学生进一步加深了对芳环上亲电氟代反应的理解。通过实验操作综合锻炼了学生半微量合成操作^[20]和柱层析分离提纯的能力。在课前实验预习过程中, 学生通过自学教材、查阅相关文献资料等手段获得相关背景知识, 撰写读书报告, 进一步锻炼了专业文献资料的查找与自学能力; 掌握信息检索技术, 如学会使用图书馆的Scifinder检索工具, 学会查找化合物的合成路线, 为今后的科研工作打下基础。在探索亲电反应影响因素的实验中, 提倡团队合作, 鼓励提出问题与设计实验优化方案, 引导学生对实验结果进行分析, 并结合理论知识做出合理的解释; 撰写实验报告, 进一步锻炼了学生科学思维能力, 为学生进行后续毕业设计及科研工作打下基础。

(2) 实现课程交叉融合, 培养学生自主学习能力。本实验项目综合运用了有机化学、仪器分析、波谱解析等多门课程的知识, 需要学生熟悉红外光谱仪、核磁共振谱仪等大型分析仪器的原理及操作; 学会分析红外谱图、核磁共振图谱, 从而达到培养学生独立的实验操作能力和数据解析能力的目的, 为学生后续专业课程的学习打下坚实基础。

7 结语

亲电氟代反应作为一种重要的亲电取代反应, 可以将氟原子引入芳环中, 为含氟精细化学品中间体的制备提供了一种高效的合成策略。该综合实验面向化学及化工类专业学生, 在大二下学期集

中开设, 实验涉及了有机合成中的萃取、蒸馏、重结晶、薄层色谱、柱色谱以及红外光谱和核磁共振谱表征等多方面知识, 充分体现了该实验的综合性与高阶性。通过该实验的教学, 有助于学生掌握含氟精细化学品的制备方法, 丰富了学生的知识体系, 提升了学生的实验技能和创新思维, 进一步激发了学生科学研究的兴趣。

参 考 文 献

- [1] 教育部办公厅. 教育部办公厅关于实施一流本科专业建设“双万计划”的通知. [2024-09-11]. http://www.moe.gov.cn/srcsite/A08/s7056/201904/t20190409_377216.html
- [2] 辛良, 朱宜斌, 孙志强, 赵楠. 实验室研究与探索, **2020**, 39 (6), 248.
- [3] 李秋莲, 万宏, 龚跃法, 鲁登福. 化学教育, **2020**, 41 (8), 63.
- [4] 方正军, 李靖, 鄂峰, 陈建芳, 阳海. 实验室研究与探索, **2019**, 38 (5), 161.
- [5] 曾昭琼. 有机化学实验. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2000: 95–96.
- [6] 刘湘, 刘士荣. 有机化学实验. 第3版. 北京: 化学工业出版社, 2020: 125–130.
- [7] 王清廉, 李瀛, 高坤, 许鹏飞, 曹小平. 有机化学实验. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2010.
- [8] 高占先, 于丽梅. 有机化学实验. 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2016: 107–108.
- [9] 李学敏, 王瑛, 尉宏伟, 苗雨. 精细与专用化学品, **2013**, 21 (9), 39.
- [10] 邓丽媛. 基于Selectfluor对芳香环直接亲电氟化反应的研究与应用[硕士学位论文]. 贵州: 贵州大学, 2022.
- [11] 张志君, 刘亚欣. 有机氟工业, **2022**, No. 1, 27.
- [12] 焦锋刚. 有机氟工业, **2017**, No. 2, 54.
- [13] Han, Z.; Liu, G.; Yang, X.; Dong, X.-Q.; Zhang, X. *ACS Catal.* **2021**, 11 (12), 7281.
- [14] Sonawane, Y. A.; Zhu, Y.; Garrison, J. C.; Ezell, E. L.; Zahid, M.; Cheng, X.; Natarajan, A. *ACS Med. Chem. Lett.* **2017**, 8 (11), 1183.
- [15] 何自强, 张惠玲. 化学教育, **2016**, 37 (6), 58.
- [16] Liang, D.; Li, Y.; Gao, S.; Li, R.; Li, X.; Wang, B.; Yang, H. *Green Chem.* **2017**, 19 (19), 3344.
- [17] Yin, F.; Wang, Z.; Li, Z.; Li, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 (25), 10401.
- [18] Xia, X.; Huang, Q.; Sun, T.; Jiang, Y.; Ran, G. *ACS Catal.* **2022**, 12 (20), 12964.
- [19] Wu, Z.; Hu, G.; Luan, Y. *ACS Catal.* **2022**, 12 (19), 11716.
- [20] 张治广, 李英俊, 孙淑琴, 于世钧. 实验室研究与探索, **2008**, 27 (5), 105.