
分类号: O621.3

密 级: 公开

单位代码: 10363

学 号: 2210610129

题 目: 无外加光敏剂条件下光促进的 3-酰基喹喔啉
酮、菲及其衍生物的合成

**TITLE: Photo-Induced Synthesis of 3-Acylated
Quinoxalin-2(1*H*)-ones, Phenanthrenes and Their
Derivatives without an External Photocatalyst**

学生姓名: 王春苗

指导教师: 李品华

专业名称: 化学

研究方向: 有机合成

论文答辩日期: 2024 年 5 月 29 日

安徽工程大学学位论文独创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。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。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：王春苗

日期：2024年5月29日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

本学位论文属于

保密 ☐，在 2 年解密后适用本版权书。

不保密 ☒。

学位论文作者签名：王春苗

日期：2024年5月29日

指导教师签名：李品

日期：2024年5月29日

无外加光敏剂条件下光促进的 3-酰基喹喔啉酮、菲及其衍生 物的合成

摘 要

与传统的合成方法相比,无外加光敏剂条件下光促进的有机反应,具有环境友好、操作简单、官能团耐受性好等优点。光促进的脱氢偶联、电环化和环加成反应已发展成为一类重要的合成方法,同时也是当前合成化学的研究热点之一。本论文围绕无外加光敏剂条件下光促进的 3-酰基喹喔啉酮、菲、萘及其衍生物的合成,主要开展了以下两个工作:

(1)在无金属、无外加光敏剂条件下,实现了可见光促进的喹喔啉-2-(1*H*)酮与醛的交叉脱氢偶联反应,以 34%–92%的产率合成了 36 例 3-酰基化喹喔啉-2-(1*H*)酮衍生物。通过控制实验及反应中间体捕获对反应机理进行了初步研究,实验结果表明该反应经历自由基反应历程,喹喔啉-2-(1*H*)酮和其酰基化产物 3-酰基化喹喔啉-2-(1*H*)酮可充当能量转移光催化剂。与文献报道的 C3 位酰基化喹喔啉-2(1*H*)-酮的合成方法相比,该方法具有不需要外加光催化剂、反应条件温和以及喹喔啉-2(1*H*)-酮与芳醛官能团相容性良好等优点。

(2)在无外加光敏剂及无金属条件下,实现了光促进 2-苯基硝基苯乙烯分子内环化合成菲的反应,以 73%–95%的产率合成了 26 例菲及其衍生物,并且改变底物结构,该环化反应也适用于萘的合成。通过控制性实验及同位素标记实验对反应机理进行了初步研究,实验结

果表明该反应不经历自由基历程，反应底物可充当能量转移光催化剂。与文献报道的合成菲及其衍生物的合成方法相比，该方法具有反应条件温和，不需要外加光催化剂以及底物中官能团相容性好等优点。

关键词：无外加光敏剂，光促进，脱氢偶联，分子内环化，环境友好

PHOTO-INDUCED SYNTHESIS OF 3-ACYLATED
QUINOXALIN-2(1*H*)-ONES, PHENANTHRENES AND
THEIR DERIVATIVES WITHOUT AN EXTERNAL
PHOTOCATALYST

ABSTRACT

Compared with traditional synthetic methods, photo-induced organic synthesis without an external photocatalyst have several advantages, such as environmental friendliness, easy operation and good functional-group tolerance. Photo-induced dehydrogenative coupling, electrocyclization and cycloaddition reactions have been become as important synthesis method and which are also one of the hot topics in current synthetic organic chemistry. This essay focuses on photo-induced synthesis of 3-acylated quinoxalin-2(1*H*)-ones, phenanthrenes, naphthalene and their derivatives without an external photocatalyst:

(1) A method for the synthesis of C3-acylated quinoxalin-2(1*H*)-ones through visible-light-promoted cross-dehydrogenative coupling of quinoxalin-2(1*H*)-ones and aryl aldehydes under mild reaction conditions was developed. Under optimized reaction conditions, 36 desired compounds were obtained in

34%–92% yield a lot of derivations of 3-acylated quinoxalin-2(1*H*)-ones were carried out. Comparing with the existing procedures for the synthesis of C3-acylated quinoxalin-2(1*H*)-ones, this protocol has several advantages, such as no external photocatalyst needed, ambient conditions (metal-free conditions and room temperature) and good functional group compatibility of quinoxalin-2(1*H*)-ones and aryl aldehydes. Moreover, a plausible reaction mechanism has been proposed on the basis of the control experiments and the Stern–Volmer experiments investigations.

(2) A method for the synthesis of intramolecular cyclization of phenanthrenes and their derivatives under mild reaction conditions was developed. Under optimized reaction conditions, 26 desired compounds were obtained in 73%–95% yield a lot of derivations of phenanthrenes and their derivatives were carried out. Comparing with the existing procedures for the synthesis of phenanthrenes and their derivatives, this protocol has several advantages, such as without an external photocatalyst, good functional group compatibility and ambient conditions (metal-free conditions and room temperature) of 2-benzene-nitrostyrene. Moreover, a plausible reaction mechanism has been proposed on the basis of the control experiments and isotope-labeling experiments investigations.

Wang ChunMiao (Chemistry)

Supervised by Li PinHua

KEY WORDS: without external photocatalyst, photo-induced, dehydrogenative coupling, intramolecular cyclization, environmental friendliness

目录

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 常见光催化剂催化的喹喔啉酮的 C3 位官能化反应	2
1.3 无外加光敏剂条件下光促进的有机反应	14
1.4 小结与展望	21
第 2 章 无外加光敏剂条件下可见光促进的 3-酰基喹喔啉酮的合成	1
2.1 研究背景	1
2.2. 反应条件优化	3
2.3 反应底物拓展	5
2.4 反应机理的探究	8
2.4.1 自由基淬灭实验	8
2.4.2 NBS 促进的 1a 和苯甲醛偶联反应	10
2.4.3 紫外-可见吸收光谱	10
2.4.4 荧光淬灭实验	11
2.4.5 开关灯实验	13
2.4.6 可能的反应机理	14
2.5 实验部分	14
2.5.1 喹喔啉 2(1 <i>H</i>)-酮 (1a) 的制备	14
2.5.2 喹喔啉 2(1 <i>H</i>)-酮酰基化反应的代表性方法	15
2.5.3 克级实验	15
2.6 产物的表征数据	16
2.7 本章小结	27
第 3 章 无外加光敏剂条件下光促进的菲环及萘环合成	29
3.1 研究背景	29
3.2. 反应条件优化	32
3.3 反应底物拓展	34
3.4 反应机理的探究	36

3.4.1 自由基淬灭实验	36
3.4.2 紫外-可见吸收光谱	36
3.4.3 开关灯实验	37
3.4.4 同位素标记实验	38
3.4.5 可能的反应机理	40
3.5 实验部分	41
3.5.1 4-甲基-2-(2-硝基乙烯) 1-1-联苯 (7a) 的制备	41
3.5.2 2-(2-硝基-1-丙烯-1-基) 1-1-联苯 (7x) 的制备	42
3.5.3 1-(2-硝基乙烯基)-2-(苯乙烯基) 苯 (7ab) 的制备	43
3.5.4 4-甲氧基-2-(2-硝基乙烯基)-1-乙烯基苯 (7ai) 的制备	44
3.5.5 氘代 2-(2-硝基乙烯基)-1, 1-联苯 (7ae-D₅) 的制备	45
3.5.6 氘代 2-(2-硝基乙烯基)-1, 1-联苯 (7ae-D) 的制备	46
3.5.7 氘代 2-(2-硝基乙烯基)-1, 1-联苯 (7ae-D) 的制备	47
3.5.8 菲环合成的一般方法	47
3.5.9 克级实验	48
3.6 产物的表征数据	48
3.6.1 4,5-苯并菲 (8p) 的 x 射线单晶数据 (CCDC: 2286088)	48
3.6.2 产物的氢谱、碳谱、氟谱表征数据	49
3.7 本章小结	59
第 4 章 全文总结	60
参考文献	61
附录	75
硕士期间发表及待发表论文	83
致谢	84

第 1 章 绪论

1.1 引言

光化学反应的优点有很多，比如：反应条件温和、操作简单及环境友好。传统的热化学反应，是将反应体系加热到一定温度后才能获得所需要的活化能，并且通常需要把一个复杂分子中的敏感基团保护起来，然后让其中特定基团发生化学反应。而光化学反应需要的活化能很低或者不需要活化能，在室温下反应就能发生，并且分子中不同位置的基团光吸收的波长不一样，使用不同波长的光可以选择性的激发某一特定基团引发反应。很多情况下，热反应不能得到的产物可以通过光反应合成得到^[1]，并且可以减少合成步骤，简化实验操作。

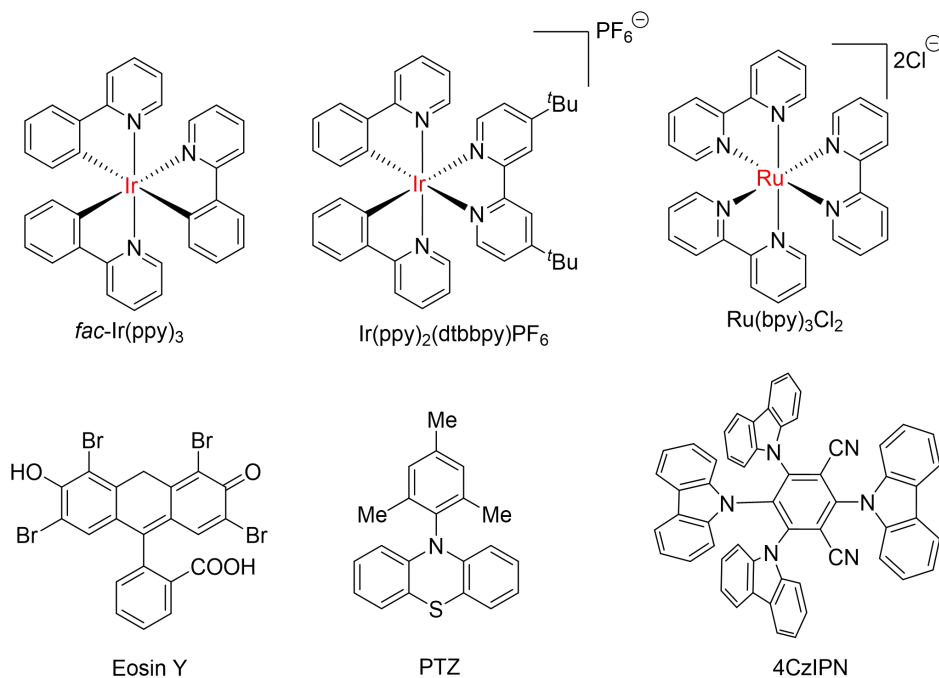


Figure 1-1 常用光敏剂

在现代有机合成中，可见光激发的有机反应已成为一种不可或缺的合成方法^[2]。然而，大多数有机分子不能在可见光区吸收光子，需要加入光催化剂来实现单电子转移(SET)、能量转移(ET) 或氢原子转移(HAT)等过程以完成化学反应 (Figure 1.1)，常用的光催化剂包括过渡金属配合物(*fac*-Ir(ppy)₃, Ru(bpy)₃Cl₂等)，有机染料(Eosin Y, PTZ, 4CzIPN等)和无机半导体(硒化镉，硫化铋等)^[3]。由于以上光催化剂不仅价格昂贵，而且使用后

直接排放会污染环境，在大规模合成应用上不易推广，近年来，无外加光敏剂条件下可见光促进的有机反应^[4-8]引起了合成化学家的广泛关注。

20 世纪初期，Ciamician^[9]在《Science》撰文，预测了光化学发展的广阔前景，他认为光作为清洁能源在化学反应中具有反应条件温和以及环境友好等优点，在现代化有机化学工业中将发挥重要作用。光反应是利用紫外光或可见光激发反应体系，研究有机物在激发态条件下的化学行为。在可见光照射下，可以获得使用传统的合成方法无法获得或难以获得的相关自由基中间体。但是，大部分有机物对可见光无法吸收，需要外加光催化剂来催化反应的进行。本章节将介绍常见光催化剂催化的喹喔啉酮 C3 位官能化反应以及无外加光敏剂条件下光促进的有机反应的最新研究进展。

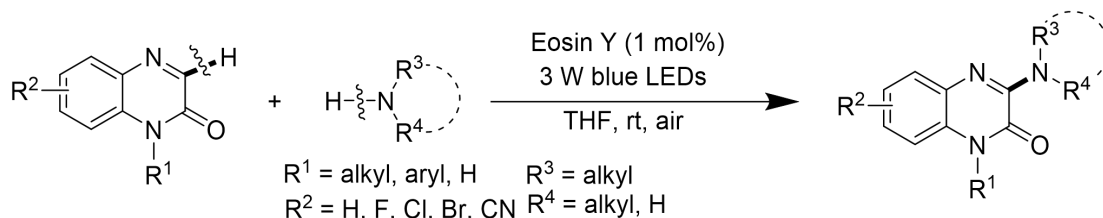
1.2 常见光催化剂催化的喹喔啉酮的 C3 位官能化反应

2018 年，Kim 课题组^[10]研究了可见光促进、Eosin Y 催化的喹喔啉 2(1*H*)-酮 C3 位芳基化反应，在无过渡金属和外加氧化剂条件下，可以大批量制备 3-芳基喹喔啉-2(1*H*)-酮及其衍生物 (Scheme 1-1)。



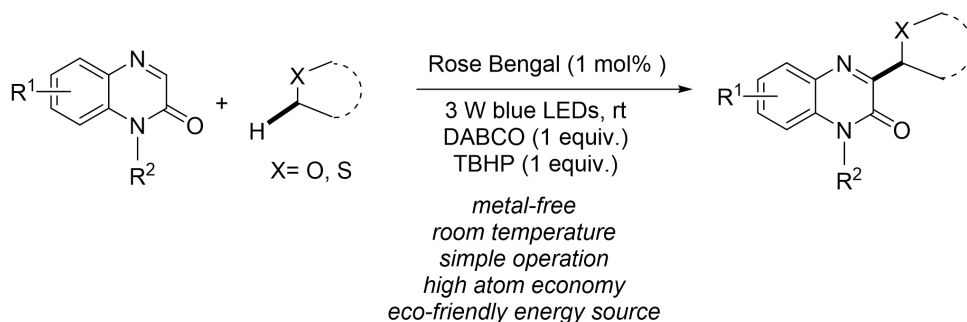
Scheme 1-1 可见光促进喹啉-2(1*H*)-酮 C3 位芳基化反应

2018 年，Wei 课题组^[11]研究了可见光促进、Eosin Y 催化的喹喔啉 2(1*H*)-酮的交叉脱氢偶联反应，在无过渡金属和外加氧化剂条件下，以 45%–82% 的产率合成了 30 例 3-氨基喹喔啉 2(1*H*)-酮 (Scheme 1-2)。



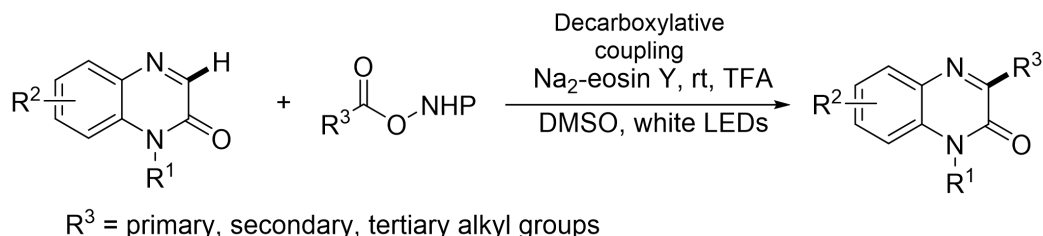
Scheme 1-2 无金属条件下可见光促进喹啉酮交叉脱氢偶联

同年，该课题组^[12]还发展了可见光促进 3-烷氧基化喹喔啉 2(1*H*)-酮的无金属合成方法，通过 Rose Bengal 催化的喹喔啉-2(*H*)-酮与醚的交叉脱氢偶联来实现，以 37%–90% 的产率合成各种 3-氧烷基化喹喔啉-2-(1*H*)-酮 (Scheme 1-3)。



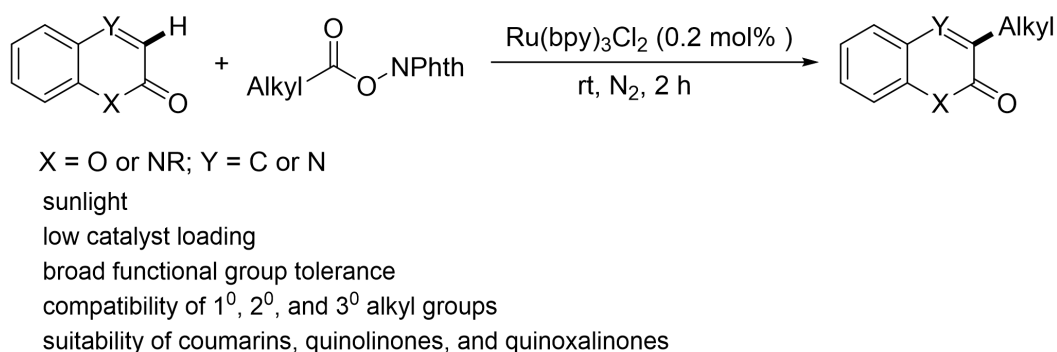
Scheme 1-3 无金属条件下可见光催化喹啉-2(*H*)-酮醚的交叉脱氢偶联

2019 年, Jin 课题组^[13]研究了可见光促进、Eosin Y 催化的 *N*-羟基邻苯二甲酰亚胺烷基酯(NHP 酯)与喹啉-2(*1H*)-酮的脱羧偶联反应。以中等到优良的收率合成了各种 3-烷基喹啉 2(*1H*)-酮。该反应具有反应条件温和、操作简单、底物易获得等优点(Scheme 1-4)。



Scheme 1-4 光促进喹啉-2(*1H*)-酮与 *N*-羟基邻苯二甲酰亚胺酯脱羧偶联

2019 年, Yin 课题组^[14]研究了在阳光或蓝光照射下, 喹啉-2(*1H*)-酮等杂环化合物选择性脱羧烷基化, 在室温及无外加氧化剂条件下形成 C(sp³)-C(sp²)键。该反应容易将各种烷基引入到杂环化合物中, 没有烷基重排, 是制备有价值的烷基官能化杂环化合物的重要工具(Scheme 1-5)。



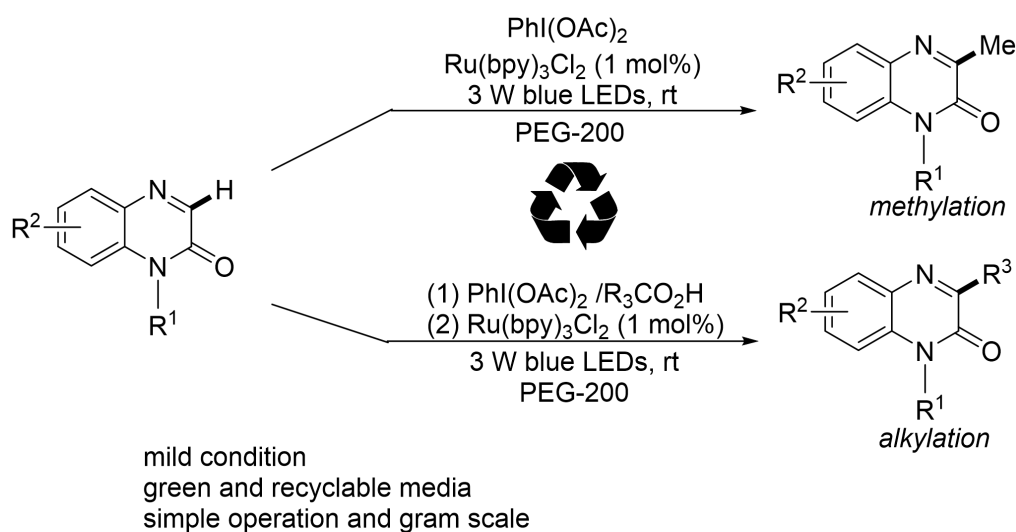
Scheme 1-5 可见光促进非芳香杂环脱羧烷基化

2019 年, He 课题组^[15]研究了可见光促进的喹啉 2(*1H*)-酮与苯基碘(III)二羧酸盐的脱羧烷基化方法, 以 61%–95%的产率合成了 36 例 3-烷基喹啉-2(*1H*)-

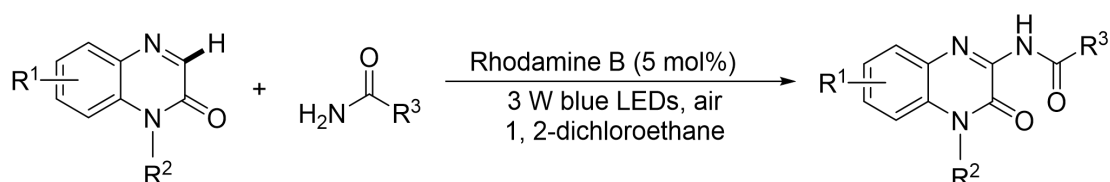
酮。这种烷基化反应具有对环境友好，催化剂可以循环使用的优点(Scheme 1-6)。

2019 年，He 课题组^[16]还研究了可见光促进、罗丹明 B 催化的喹啉-2(1*H*)-酮 C3 位酰胺化反应。该合成方法起始材料容易获得，产率良好(Scheme 1-7)。

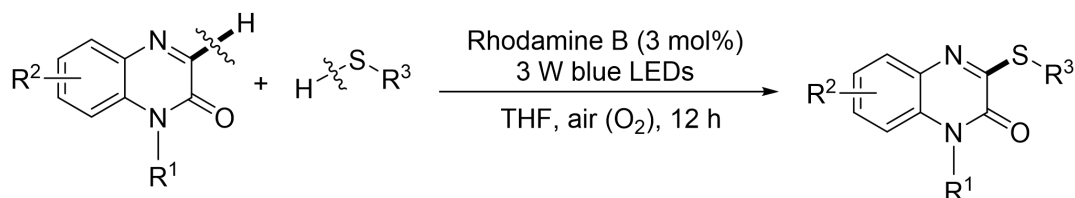
2019 年，该课题组^[17]又发展了在室温下，通过喹啉-2(1*H*)-酮与硫醇在空气中的脱氢偶联，开发了一种新的、有效的、可见光介导的合成 3-巯基喹啉-2(1*H*)-酮的方法，使用空气作为绿色氧化剂，罗丹明 B 作为光催化剂，合成产率较高的 3-巯基喹啉-2(1*H*)-酮(Scheme 1-8)。



Scheme 1-6 可见光促进喹啉 2(1*H*)-酮与苯基碘(III)二羧酸盐脱羧烷基化反应



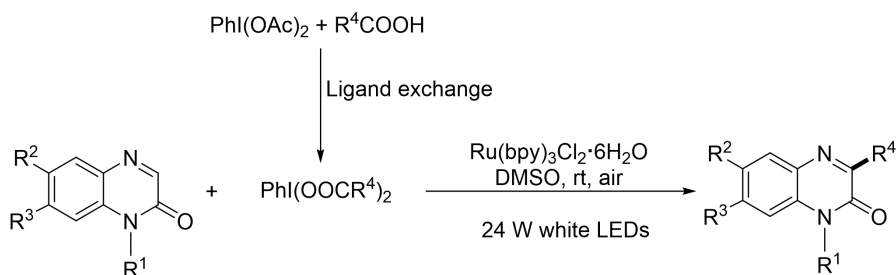
Scheme 1-7 可见光促进喹啉-2(1*H*)-酮酰胺化反应



Scheme 1-8 可见光促进喹啉-2(1*H*)-酮与硫醇交叉偶联

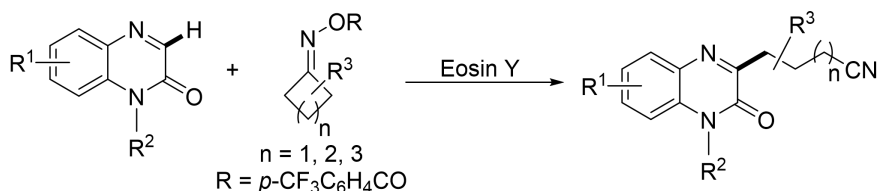
2019 年，Hu 课题组^[18]描述了一种可见光促进的喹啉-2(1*H*)-酮 C3 位直接烷基化的简单有效的方法。该方法使用苯基碘(III)二羧酸盐与喹啉-2(1*H*)-酮脱羧偶联，具有官能团耐受性好、烷基化试剂廉价且易于获得、产率良好等优

点, 可以大批量制备 3-烷基喹啉-2(1*H*)-酮(Scheme 1-9)。



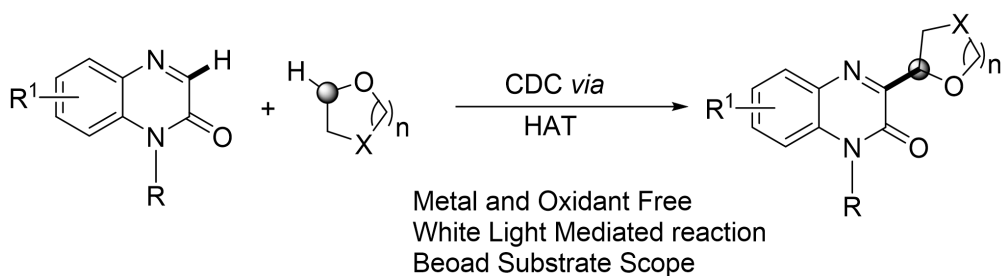
Scheme 1-9 可见光促进喹啉-2(1*H*)-酮 C3 位烷基化反应

2019 年, Cheng 课题组^[19]描述了在可见光或阳光照射下, Eosin Y 催化喹啉-2(1*H*)-酮 C3 位氰基烷基化反应。该反应条件温和, 不需要添加碱和过渡金属催化剂, 并且这些产物能够简单高效地转化为各种重要的有机化合物(Scheme 1-10)。



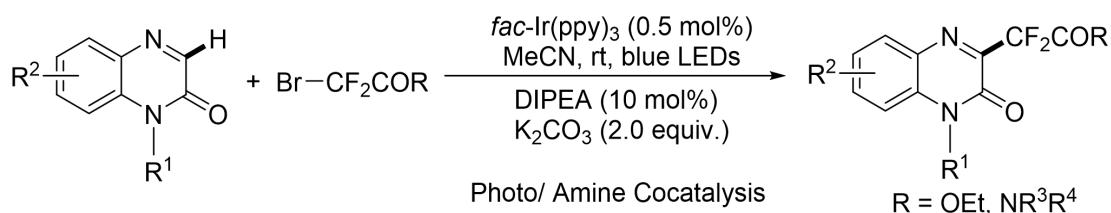
Scheme 1-10 无金属条件下光促进的喹啉-2(1*H*)-酮 C3 位氰基烷基化反应

2019 年, Suryavanshi 课题组^[20]描述了使用 Eosin Y 作为光催化剂, 通过与环醚的交叉脱氢偶联, 实现喹啉-2(1*H*)-酮的 C3 烷基化反应, 该反应具有官能团耐受性好、底物范围广、合成产物收率较高等优点(Scheme 1-11)。



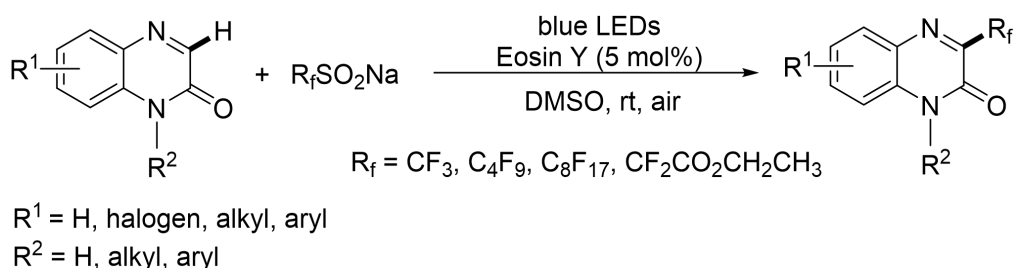
Scheme 1-11 无外加金属和氧化剂条件下可见光促进的喹啉-2(1*H*)-酮和醚交叉脱氢偶联

2019 年, Zhu 课题组^[21]开发了一种温和有效的可见光促进有机胺催化的喹啉-2(1*H*)-酮二氟烷基化反应。该反应条件温和、产率较高、官能团耐受性好、区域选择性好、操作简单, 可以方便地合成各种喹啉-2(1*H*)-酮 C3 位二氟烷基化产物。此外, 机理研究表明, 该转化经历自由基过程, 催化量的二异丙基乙胺 (DIPEA) 在底物脱溴过程中起到重要作用(Scheme 1-12)。



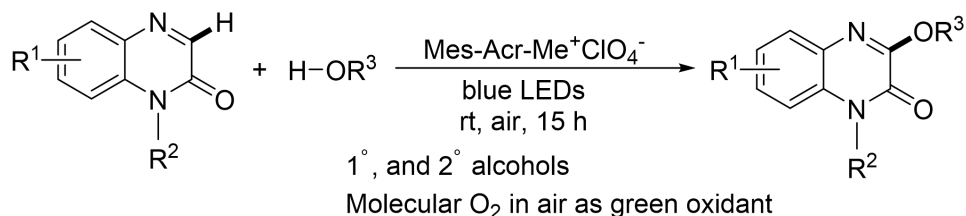
Scheme 1-12 可见光促进喹啉-2(1H)-酮 C3 位二氟烷基化反应

2019 年, Xia 课题组^[22]开发了光促进的喹啉-2(1H)-酮 C3 位烷基化反应的方法, 该方法使用氧气作为氧化剂, 全氟烷基磺酸钠作为烷基化试剂。同时, 该反应具有官能团耐受性良好、产率较高等优点(Scheme 1-13)。



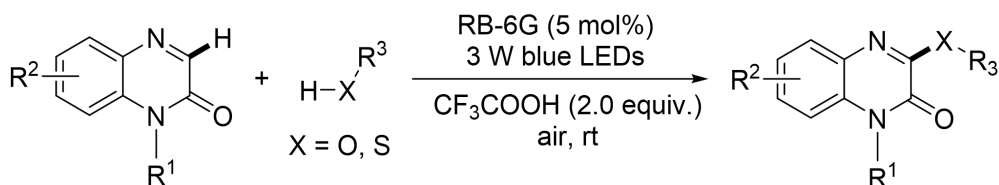
Scheme 1-13 可见光促进喹啉-2(1H)-酮 C3 位烷基化反应

2019 年, Wang 课题组^[23]开发了一种简单的可见光促进的喹啉-2(1H)-酮选择性烷氧基化新方法, 以 40%–80% 的产率合成了 27 例 3-烷氧基喹啉-2(1H)-酮(Scheme 1-14)。



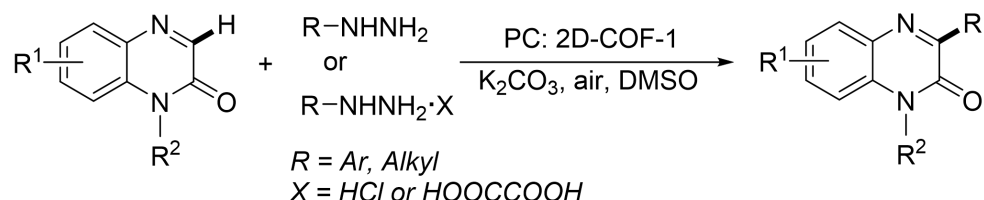
Scheme 1-14 可见光促进喹啉-2(1H)-酮与醇的烷氧基化反应

2019 年, Li 课题组^[24]开发了一种有效的可见光促进的喹啉-2(1H)-酮与不同的脂肪醇和硫醇(伯、仲和叔)的(硫)醚化反应, 该方案具有条件温和、起始材料容易获得、操作简单和广泛的官能团容忍性等优点(Scheme 1-15)。



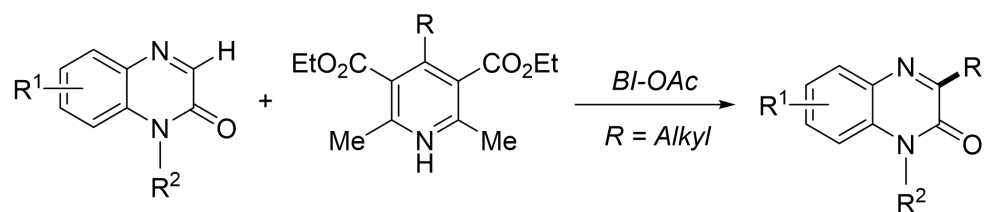
Scheme 1-15 可见光促进喹啉酮的(硫代)醚化反应

2020 年, Yang 课题组^[25]报道了二维共价有机框架催化的喹喔啉 2(1*H*)-酮的芳基化和烷基化反应, 在该方案中, 以芳基肼或烷基肼为相应的芳基化或烷基化试剂, 使用基于脲的二维共价有机框架(2D-COF-1)作为多相光催化剂(PC), 该催化剂催化性能优异、化学稳定性良好, 该反应具有良好的官能团耐受性、易于扩展和催化剂可重复使用等优点(Scheme 1-16)。



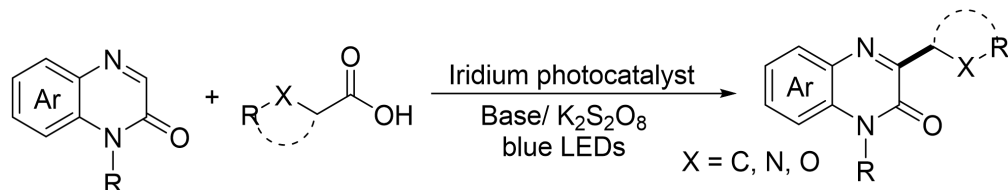
Scheme 1-16 可见光促进喹啉-2(1*H*)-酮 C3 位芳基化或烷基化反应

2020 年, Xuan 课题组^[26]描述了可见光促进的 *BI*-OAc 催化的喹喔啉-2(1*H*)-酮 C3 位烷基化反应, 该反应中 4-烷基-1,4-二氢吡啶(R-DHPs)作为烷基自由基前体, *BI*-OAc 作为自由基受体, 以 51%–98%的产率合成了 36 例 3-烷基喹喔啉-2-(1*H*)-酮(Scheme 1-17)。



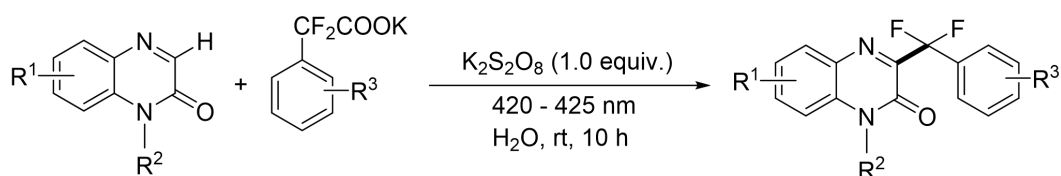
Scheme 1-17 可见光促进喹啉-2(1*H*)-酮 C3 位烷基化反应

2020 年, Li 课题组^[27]报道了在水溶液中喹喔啉 2(1*H*)-酮与脂族羧酸的直接脱羧官能化反应。这种方法操作简单, 所合成的目标产物具有稻瘟病菌 GD08-T19 的抗真菌活性, 该方法在农用化学品合成方面具有重要价值(Scheme 1-18)。



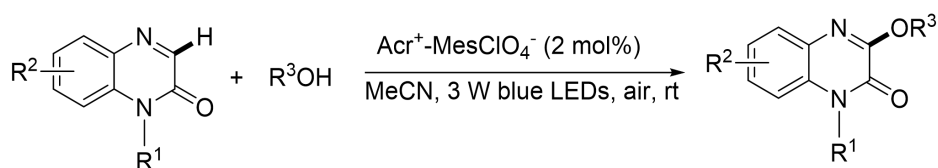
Scheme 1-18 可见光促进喹喔啉 2(1*H*)-酮与脂肪族羧酸脱羧偶联

2020 年, Wang 课题组^[28]开发了喹喔啉-2(1*H*)-酮与 2,2-二氟-2-芳基乙酸钾脱羧偶联的新方法, 该反应条件温和, 产物收率中等至良好, 官能团耐受性广泛(Scheme 1-19)。



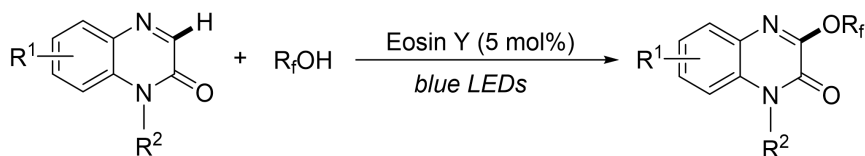
Scheme 1-19 光促进喹喔啉-2(1*H*)-酮与 2,2-二氟-2-芳基乙酸钾二氟芳基甲基化反应

2020 年, He 课题组^[29]发展了在无过渡金属条件下可见光促进喹喔啉-2(1*H*)-酮与醇的交叉脱氢偶联反应, 以空气为绿色氧化剂, 高效、实用的合成了各种 3-烷氧基喹喔啉-2-(1*H*)-酮(Scheme 1-20)。



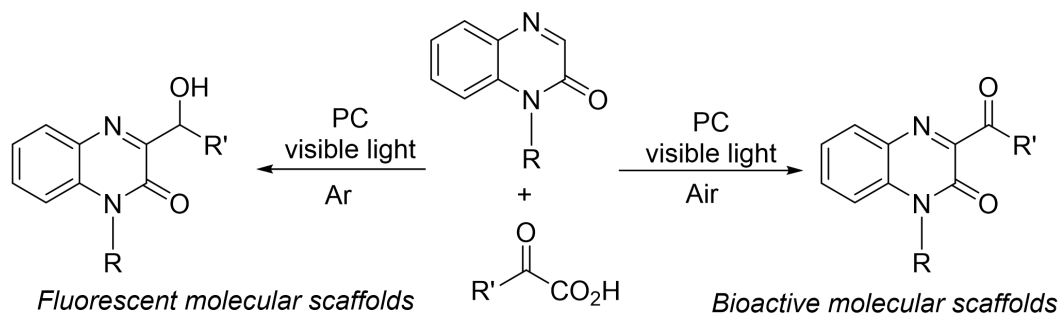
Scheme 1-20 可见光催化喹喔啉-2(1*H*)-酮与醇交叉脱氢偶联

2020 年, Xia 课题组^[30]开发了一种新的可见光促进的喹喔啉-2(1*H*)-酮与氟烷基醇的氟烷氧基化反应, 该方法使用容易获得的氟烷基醇作为氟烷氧基化试剂, 底物范围广, 以 45%–85% 的收率合成了各种氟烷氧基化产物(Scheme 1-21)。



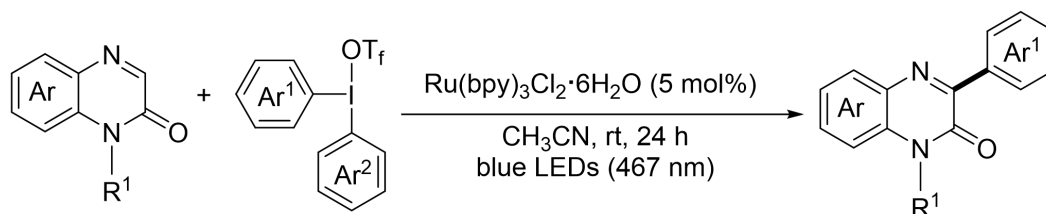
Scheme 1-21 可见光促进喹喔啉-2(1*H*)-酮与氟烷基醇的氟烷氧基化反应

2021 年, Lee 课题组^[31]发展了可见光促进、Acr⁺-MesClO₄⁻催化喹喔啉-2(1*H*)-酮与 2-氧代-2-苯乙酸的偶联反应, 用气氛控制法(氩气/空气)选择性合成含羟基或含酰基的喹喔啉-2(1*H*)-酮(Scheme 1-22)。



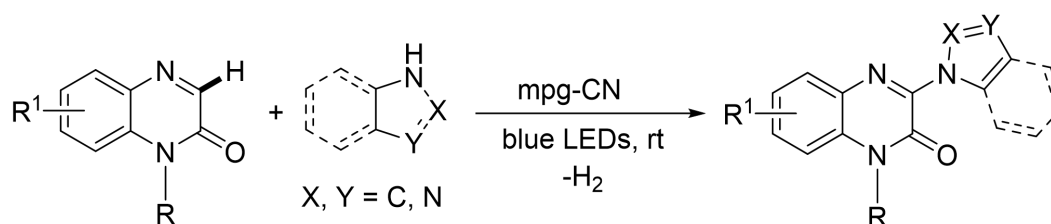
Scheme 1-22 可见光促进喹喔啉-2(1*H*)-酮 C3 位选择性官能化

2022 年, Murarka 课题组^[32]报道了可见光促进、Ru(II)催化的喹啉-2-(1*H*)酮 C3 位直接芳基化反应。以 24% - 85% 的收率获得了 47 例具有重要药用价值的 3-芳基喹啉-2-(1*H*)酮。该方法具有操作简单、条件温和、底物适用范围广、官能团容忍度高等优点(Scheme 1-23)。



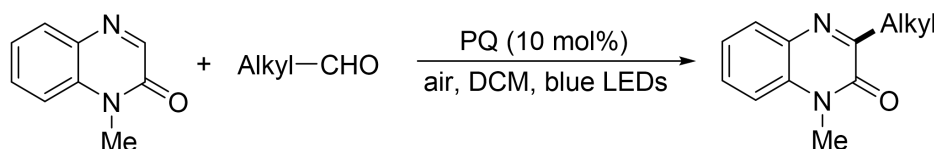
Scheme 1-23 可见光促进喹啉-2(1*H*)酮 C3 位芳基化反应

2022 年, Zhu 课题组^[33]开发了一种有效的可见光促进的喹啉-2(1*H*)-酮与苯并咪唑类的催化脱氢偶联反应, 该反应不添加其他金属和氧化剂, 以中等产率合成了各种喹啉-2(1*H*)-酮 C3 位官能化衍生物。此外, 该方案具有操作简单、化学选择性高和催化剂可回收利用的优点(Scheme 1-24)。



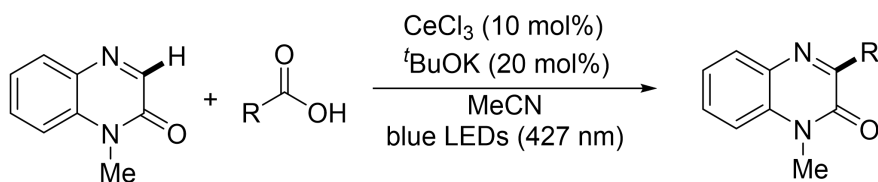
Scheme 1-24 可见光促进喹啉-2(1*H*)-酮与苯并咪唑类化合物脱氢偶联

2022 年, Sun 课题组^[34]开发了可见光促进、菲醌(PQ)催化的喹啉-2(1*H*)-酮和脂肪醛脱羧烷基化反应。该反应以 58%–87% 的分离产率得到了各种 3-烷基喹啉-2(1*H*)酮(Scheme 1-25)。



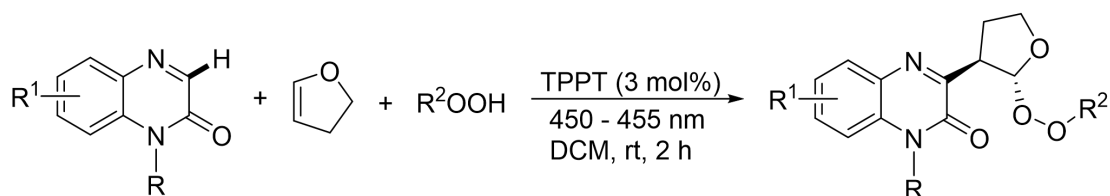
Scheme 1-25 可见光促进喹啉-2(1*H*)-酮与脂肪醛的脱羧烷基化反应

2022 年, Roy 课题组^[35]报道了可见光促进铈催化的喹啉-2(1*H*)-酮的脱羧烷基化反应新方法, 该反应以羧酸作为烷基化试剂, 以良好的产率合成了各种的 3-烷基喹啉-2(1*H*)酮(Scheme 1-26)。



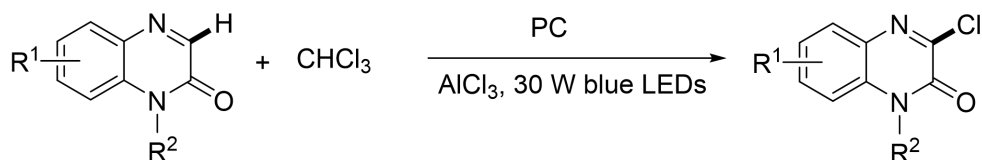
Scheme 1-26 可见光促进的喹喔啉-2(1*H*)-酮 C3 位脱羧烷基化反应

2022 年, Li 课题组^[36]报道了在可见光促进下, 2,3-二氢呋喃、喹喔啉-2(1*H*)-酮和过氧化物的串联反应。该反应具有碳-碳双键位点选择性良好(不包括反加成)、官能团耐受性广泛和非对映选择性高等优点(Scheme 1-27)。



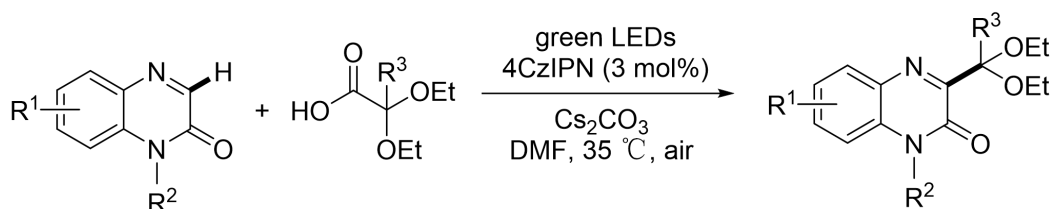
Scheme 1-27 可见光促进喹喔啉-2(1*H*)-酮 3 组分串联反应

2022 年, Li 课题组^[37]开发了光促进的、以 CHCl_3 为氯源的喹喔啉-2(1*H*)-酮 C3 位氯化反应, 以中高产率制备了各种 3-氯喹喔啉-2-(1*H*)-酮。该方案的优点是反应条件温和, 具有良好的区域选择性和氯化试剂易于获得, 为氯官能团快速引入杂芳烃提供了一种简便的途径(Scheme 1-28)。



Scheme 1-28 光促进喹喔啉-2(1*H*)-酮 C3 位氯化反应

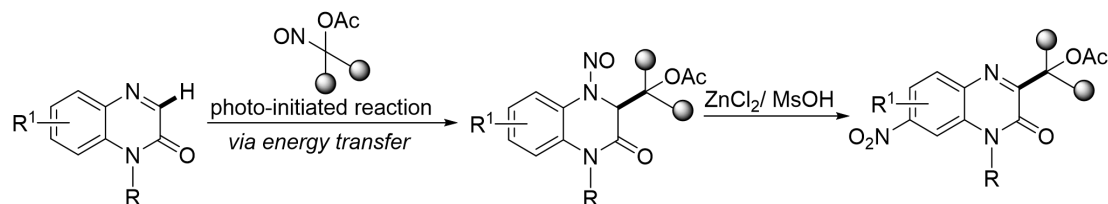
2022 年, Yu 课题组^[38]发展了无过渡金属条件下光促进、4CzIPN 催化喹喔啉-2(1*H*)-酮与 2,2-二乙氧基乙酸脱氢偶联反应。合成的产物具有优异的抗肿瘤活性, 这种操作简单的合成方法为药物合成提供了新路径(Scheme 1-29)。



Scheme 1-29 光促进喹喔啉-2(1*H*)-酮与 2,2-二乙氧基乙酸脱氢偶联反应

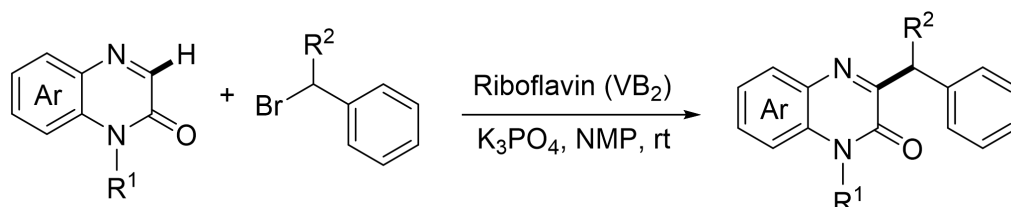
2022 年, Wang 课题组^[39]描述了可见光促进的喹喔啉-2(1*H*)-酮与酰氧基亚硝

基化合物的双官能化反应，通过自由基反应直接同时构建 C-C 和 N-N 键。
(Scheme 1-30)。



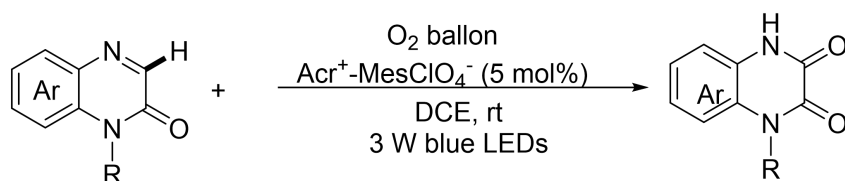
Scheme 1-30 可见光促进的喹啉-2(1H)-酮与酰氧基硝基化合物双官能化反应

2022 年, Yang 课题组^[40]在温和的条件下, 开发了一种有效的可见光促进的喹啉-2(1H)酮 C3 位苄基化反应。本方法使用容易获得的苄基溴化物作为烷基化试剂, 并使用环境友好且廉价的核黄素 (维生素 B₂) 作为绿色有机光催化剂 (Scheme 1-31)。



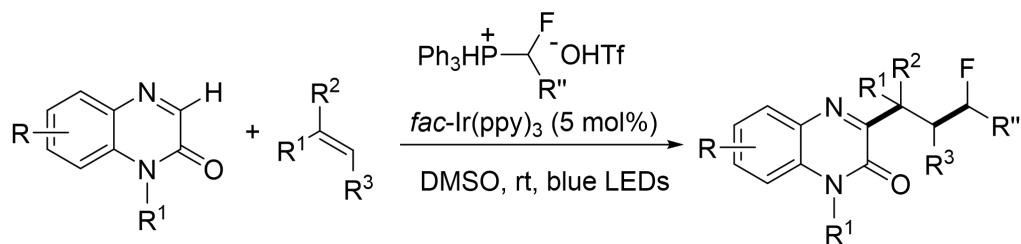
Scheme 1-31 可见光促进喹啉-2(1H)-酮的 C3 位苄基化反应

2022 年, Mal 课题组^[41]报道了可见光促进、Acr⁺-MesClO₄⁻催化喹啉-2(1H)-酮 C3 位脱氢氧化反应。O₂ 作为绿色氧化剂, 以 72%–98% 的收率制备了各种喹啉-2,3-二酮。该反应具有区域选择性高和官能团耐受性好等优点 (Scheme 1-32)。



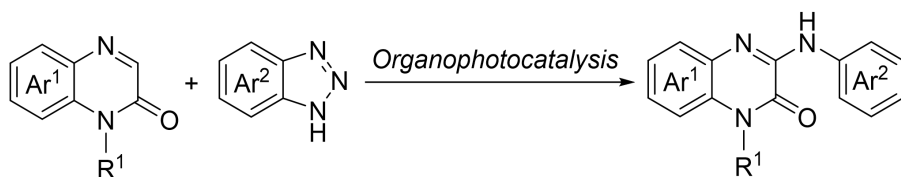
Scheme 1-32 可见光促进喹啉-2(1H)-酮的氧化反应

2023 年, Wu 课题组^[42]描述了光促进的、*fac*-Ir(ppy)₃ 催化喹啉-2(1H)-酮与烯烃的脱氢偶联反应, 以 30%–85% 的收率制备了各种含氟烷基的喹啉-2(1H)-酮 (Scheme 1-33)。



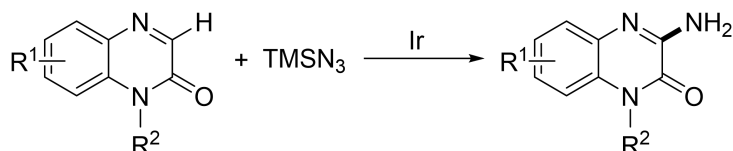
Scheme 1-33 光促进的喹喔啉-2(1H)-酮与烯烃的脱氢偶联反应

2023 年, Xie 课题组^[43]研究了可见光促进喹喔啉-2(1H)-酮 C3 位胺基化或芳基化反应, 该方法以苯并三氮唑为胺基化试剂, 为合成各种 3-胺基喹喔啉-2(1H)-酮提供了新的方法(Scheme 1-34)。



Scheme 1-34 可见光促进喹喔啉-2(1H)-酮与苯并三氮唑脱氢偶联反应

2023 年, Wu 课题组^[44]发展了可见光促进、Ir 催化喹喔啉-2(1H)-酮 C3 位胺基化反应。以 TMSN₃ 为胺基化试剂, 37%–80%的产率合成了 27 例 3-氨基喹喔啉-2(1H)-酮, 该方法具有反应条件温和、底物范围广和操作简单的特点(Scheme 1-35)。



Scheme 1-35 可见光促进喹喔啉-2(1H)-酮 C3 位胺基化反应

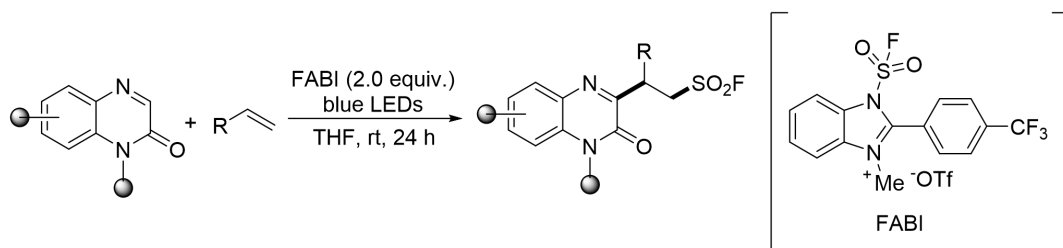
2023 年, Wu 课题组^[45]报道了可见光促进的玫瑰红催化喹喔啉-2(1H)-酮的 C3 位三氟乙基化反应。喹喔啉-2(1H)-酮官能团耐受性广泛, 产物收率较高, 为合成 3-三氟乙基喹喔啉-2(1H)-酮提供了有效途径(Scheme 1-36)。



Scheme 1-36 可见光促进喹喔啉-2(1H)-酮 C3 位三氟乙基化反应

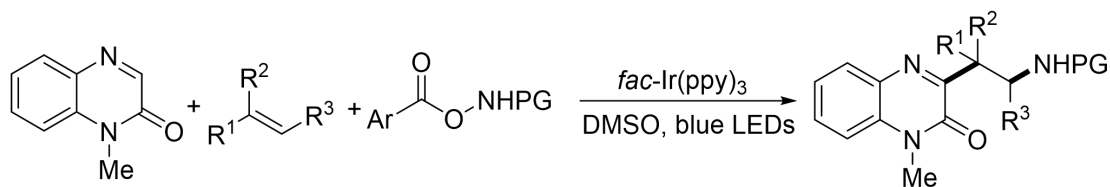
2023 年, Liao 课题组^[46]发展了不含过渡金属条件下可见光促进的烯烃与喹喔啉-2(1H)-酮的脱氢偶联, 获得一系列含有 SO₂F 的喹喔啉-2(1H)-酮。该方法还

可进一步应用于其他杂环和药物分子的结构修饰方面(Scheme 1-37)。



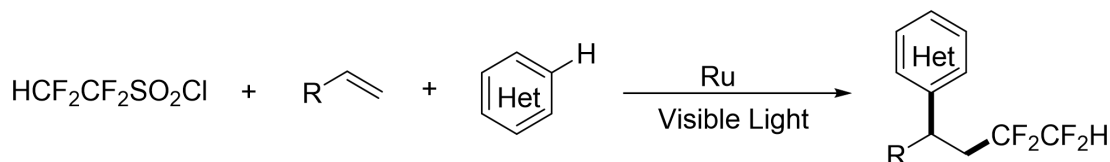
Scheme 1-37 无过渡金属条件下可见光促进喹喔啉-2(1*H*)-酮与烯烃的脱氢偶联反应

2023 年, Zheng 课题组^[47]实现了光促进的 *fac*-Ir(ppy)₃ 催化喹喔啉-2(1*H*)-酮的三组分反应。能够通过自由基加成合成喹喔啉-2(1*H*)-酮、氮杂嘧啶和色酮等一系列杂环(Scheme 1-38)。



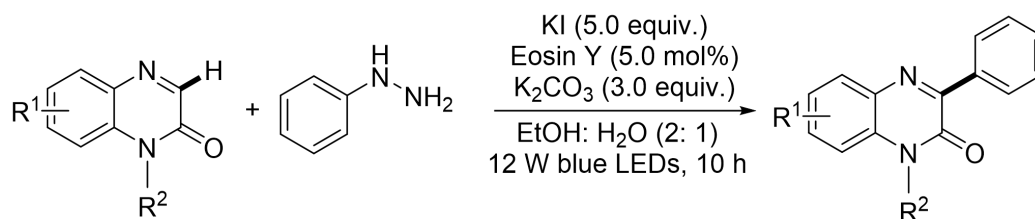
Scheme 1-38 光促进的喹喔啉-2(1*H*)-酮三组分串联反应

2023 年, Jr 课题组^[48]报道了可见光促进喹喔啉-2(1*H*)-酮、烯烃与 1,1,2,2-四氟乙磺酰氯的三组分反应。这种方法具有起始材料易获得、反应条件温和、官能团容忍性高等优点, 并且为药物分子的结构修饰提供了新路径(Scheme 1-39)。



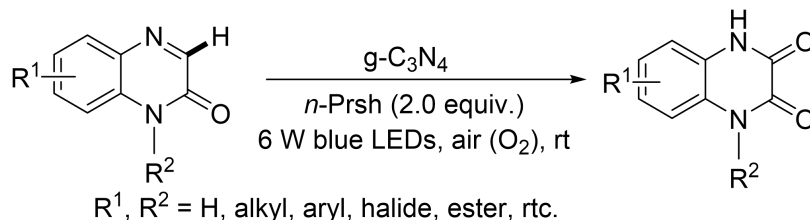
Scheme 1-39 可见光促进喹喔啉-2(1*H*)-酮、烯烃和 1,1,2,2-四氟乙磺酰氯的三组分反应

2023 年, Ke 课题组^[49]以 Eosin Y 为光催化剂, 在空气条件下碘化钾促进喹喔啉-2(1*H*)-酮和盐酸苯肼脱氢偶联。机理研究表明, KI 与 Eosin Y 协同裂解 C-N 键, 促进苯自由基形成, 然后与缺电的喹喔啉-2(1*H*)-酮发生自由基取代反应(Scheme 1-40)。



Scheme 1-40 可见光促进喹喔啉-2(1*H*)-酮与盐酸苯肼脱氢偶联反应

2023 年, Ke 课题组^[50]报道了 g-C₃N₄ 作为催化剂、空气作为氧化剂条件下, 可见光促进喹啉-2(1*H*)-酮 C3 位氧化反应。这种非均相催化剂可以重复使用而不会显著丧失活性(Scheme 1-41)。



Scheme 1-41 可见光促进喹啉-2(1*H*)-酮的 C3 位氧化反应

1.3 无外加光敏剂条件下光促进的有机反应

大部分光敏剂价格昂贵, 对环境不友好, 不符合绿色化学要求, 如过渡金属催化剂 (*fac*-Ir(ppy)₃, Ru(bpy)₃Cl₂), 无机半导体(Cdse, Bi₂S₃)等。近年来, 化学工作者们在探寻无外加光敏剂条件下光促进的绿色、温和的有机反应。

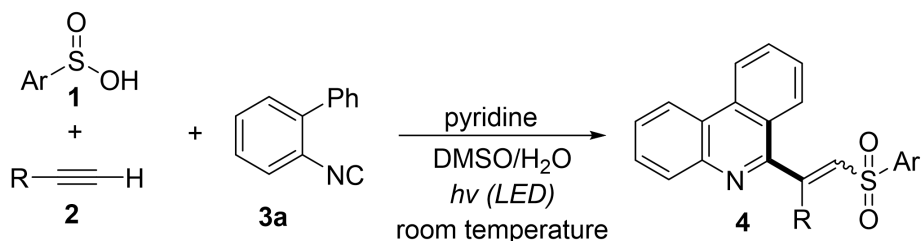
2018 年, Wang 课题组^[51]开发了芳基异氰酸酯、炔烃和芳基亚磺酸三组分串联反应, 合成了具有区域选择性的菲啉及其衍生物。反应过程中以芳基亚磺酸阴离子为电子给体, 芳基异氰酸酯为电子受体形成新型 EDA 配合物促进反应发生(Scheme 1-42)。

2018 年, Wang 课题组^[52]实现了在无过渡金属、无外加光催化剂条件下, 光催促进炔溴与苯胺串联合成 α -酰胺酮的反应(Scheme 1-43)。

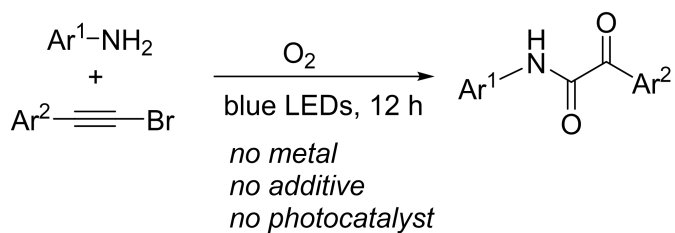
2019 年, Wang 课题组^[53]还发展了在没有光催化剂和氧化剂条件下, 光促进苯乙烯的羟基硫化或烷氧基硫化反应, 该方法以 40%–73%的产率合成了 β -烷氧基硫化物, 以 43%–86%的产率合成了 β -羟基硫化物(Scheme 1-44)。

2019 年, Wang 课题组^[54]又发展了通过控制反应气氛(N₂ 或 O₂)来选择性调控可见光促进的炔溴与醇的偶联反应。N₂ 气氛下直接 C–C 偶联合成炔丙醇, O₂ 气氛下通过 C $\equiv$ C/ C–O 偶联合成 α -酮酯(Scheme 1-45)。

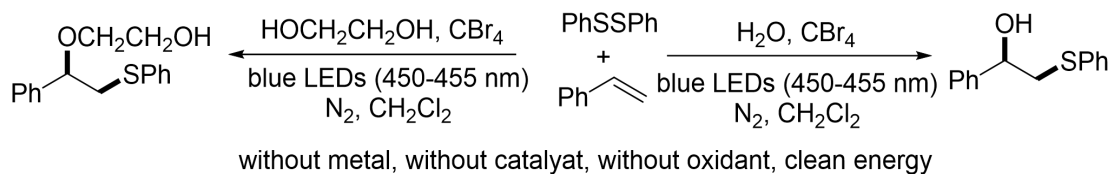
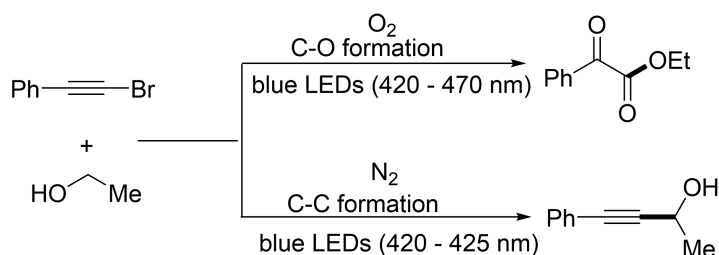
2019 年, Wang 课题组^[55]开发了在无光催化剂条件下光促进亚磺酸与 *N*-炔丙基苯胺的偶联反应, 氧气作为绿色氧化剂, 具有官能团耐受性好、产率良好和区域选择性高的优点(Scheme 1-46)。



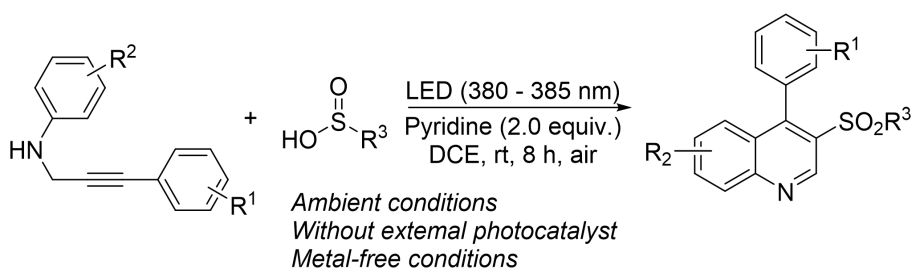
Scheme 1-42 光促进菲啶及其衍生物的合成



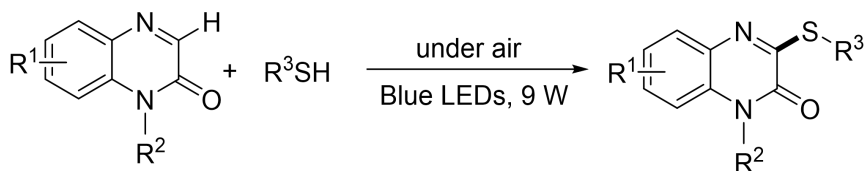
Scheme 1-43 可见光促进溴烯与苯胺氧化胺化反应


 Scheme 1-44 无外加光催化剂条件下可见光促进 β -羟基(烷氧基)硫化物和的合成


Scheme 1-45 可见光促进炔溴与醇的选择性调控反应

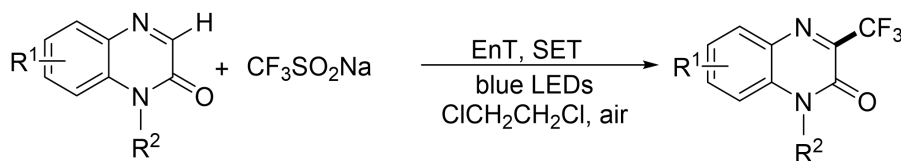

 Scheme 1-46 无外加光敏剂条件下可见光促进亚磺酸与 *N*-炔丙基苯胺的偶联反应

2019 年, Pan 课题组^[56]开发了一种无外加光催化剂条件下, 可见光促进喹喔啉酮与硫醇交叉脱氢偶联反应。使用绿色氧化剂 O_2 氧化合成各种 3-巯基喹喔啉-2(1*H*)-酮(Scheme 1-47)。



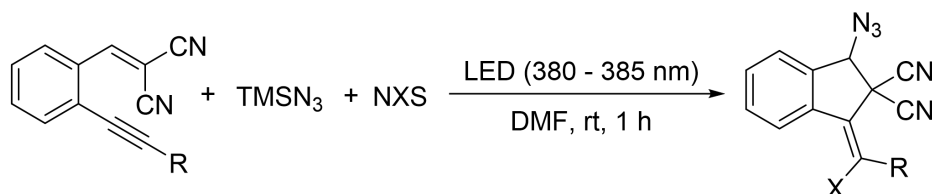
Scheme 1-47 无光催化剂条件下可见光促进喹喔啉酮与硫醇脱氢偶联反应

2019 年, Jin 课题组^[57]开发了在没有任何外部光催化剂的条件下, 光促进三氟甲磺酸钠 ($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Na}$) 与喹喔啉-2(1*H*)-酮 C3 位三氟甲基化反应, 以中等到良好的产率合成了各种 3-三氟甲基喹喔啉-2-(1*H*)酮。机理研究表明反应经历能量转移和单电子转移过程(Scheme 1-48)。



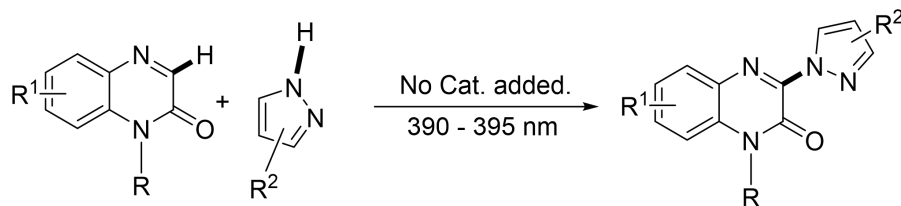
Scheme 1-48 无外加光催化剂条件下可见光促进喹啉-2(1*H*)酮 C3 位三氟甲基化反应

2020 年, Wang 课题组^[58]开发了在无过渡金属和无氧化剂的条件下, 光促进炔烃与 TMSN_3 和 *N*-碘(溴, 氯)琥珀酰亚胺的三组分反应, 该反应经历了自由基加成/环化/自由基偶联过程, 依次形成 C-N、C-C 和 C-卤素(Cl、Br 和 I)键, (Scheme 1-49)。



Scheme 1-49 无金属条件下光促进的三组分反应

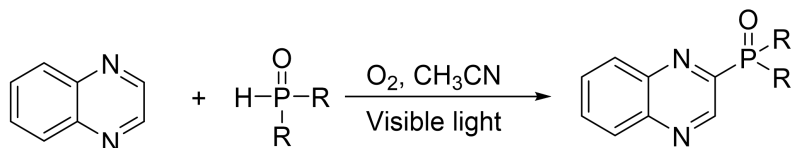
2020 年, Wang 课题组^[59]还开发了在没有外加光催化剂条件下光促进喹喔啉-2(1*H*)-酮与唑类的偶联反应, 该方案使用市售的吡唑类化合物作为胺化试剂, 底物范围广, 在室温下以良好的产率和较高区域选择性合成相应的 C3 位胺化产物。机理研究表明, 反应经历能量转移(ET)和单电子转移过程(SET)(Scheme 1-50)。



Scheme 1-50 无外加光催化剂条件下光促进的喹喔啉-2(1*H*)-酮与唑类化合物的偶联反应

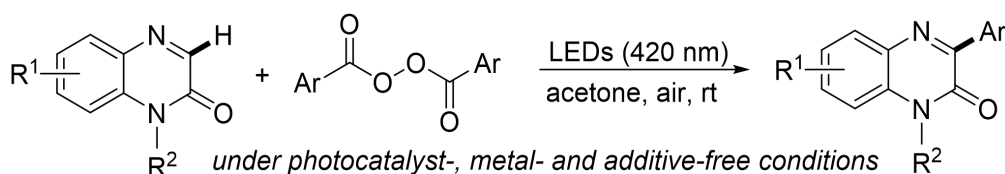
2020 年, Subbarayappa 课题组^[60]报道了在室温氧气条件下, 可见光促进喹

喹啉磷酸化反应。该反应具有无外加碱，产物收率良好，与烷基或芳基磷酸酯相容性好等优点(Scheme 1-51)。



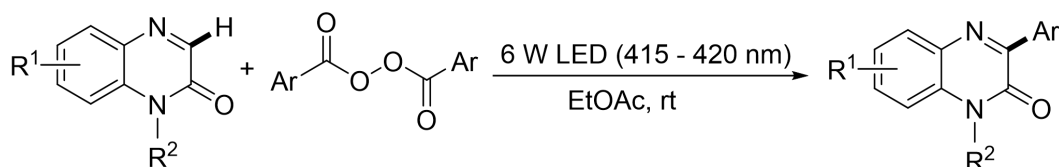
Scheme 1-51 光促进喹啉磷酸化反应

2020 年，Li 课题组^[61]开发了一种在没有光催化剂和过渡金属存在下，可见光促进喹喔啉-2(1*H*)-酮与芳基过氧化物的脱氢偶联反应，反应通过自由基过程顺利进行，以 36%–84% 的产率合成了 3-芳基喹喔啉-2(1*H*)-酮(Scheme 1-52)。



Scheme 1-52 无金属和光催化剂条件下可见光促进喹喔啉-2(1*H*)-酮 C3 位芳基化反应

2021 年，He 课题组^[62]在没有金属催化剂和外加光敏剂条件下，室温下由廉价且容易获得的过氧化物产生芳基自由基合成 3-芳基喹喔啉-2(1*H*)-酮(Scheme 1-53)。

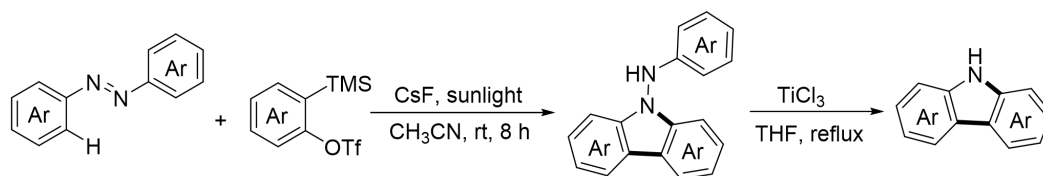


Scheme 1-53 在无外加金属和光敏剂条件下可见光促进喹喔啉-2(1*H*)-酮 C3 芳基化反应

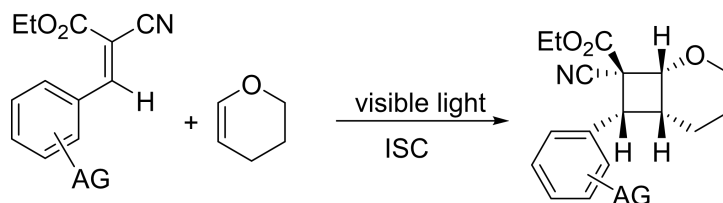
2021 年，Wang 课题组^[63]开展了在没有过渡金属和光催化剂的条件下，光促进偶氮苯与 2-（三甲基硅基）三氟甲烷磺酸盐的偶联反应。通过 N-N 键还原裂解，产物很容易转化为简单的咪唑(Scheme 1-54)。

2021 年，Wang 课题组^[64]还开展了在可见光促进下分子间环加成反应。以 15%–79% 的产率合成非对映选择性产物。值得注意的是，在反应过程中没有观察到烯烃的几何异构化(Scheme 1-55)。

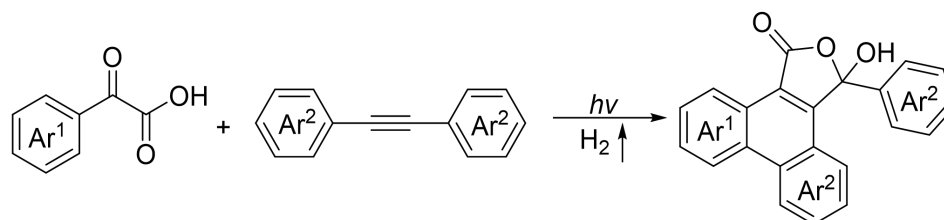
2021 年，Wang 课题组^[65]又开展了光促进 α -酮酸和炔烃合成一系列 3-羟基菲[9,10-*c*]咪唑-1(3*H*)-酮的新方法，在温和的条件下以良好的产率提供了一系列结构多样的产物，机理研究表明，该反应经历了自由基加成过程(Scheme 1-56)。



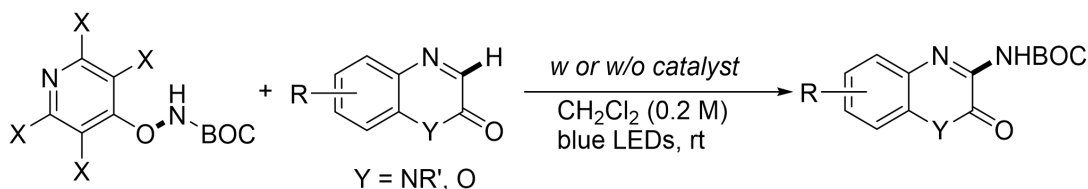
Scheme 1-54 光促进偶氮苯合成咪唑骨架的反应



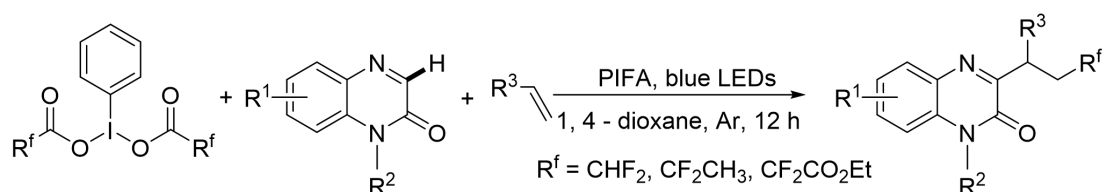
Scheme 1-55 在无光催化剂条件下可见光促进烯烃非对映选择性加成反应


 Scheme 1-56 光促进合成 3-羟基菲[9,10-*c*]呋喃-1(3*H*)-酮

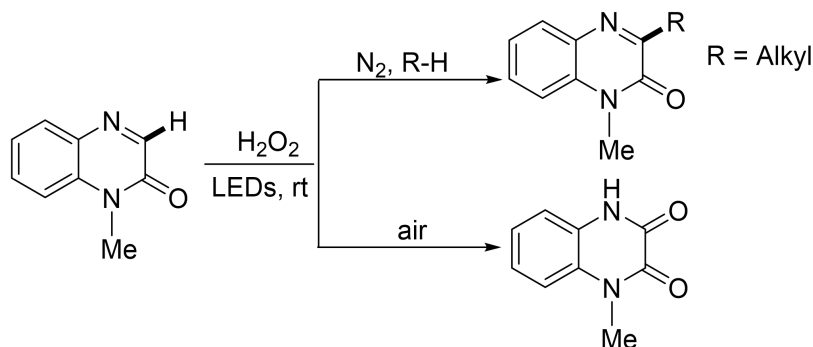
2021 年, Yang 课题组^[66]报道了无任何外加光催化剂条件下, 光促进的喹喔啉-2(1*H*)-酮 C3 位胺化反应, 反应中使用市售便宜的 HONH₂ 作为氨基源(Scheme 1-57)。


 Scheme 1-57 光促进喹喔啉-2(1*H*)-酮 C3 位胺化反应

2022 年, Lu 课题组^[67]报道了一种光促进喹喔啉酮、烯烃和含氟高碘试剂三组分串联反应, 该反应具有良好的反应活性, 在温和反应条件下以 36%–91% 的产率合成了各种 3-二氟烷基喹喔啉-2(1*H*)-酮。实验研究表明该反应经历自由基历程(Scheme 1-58)。

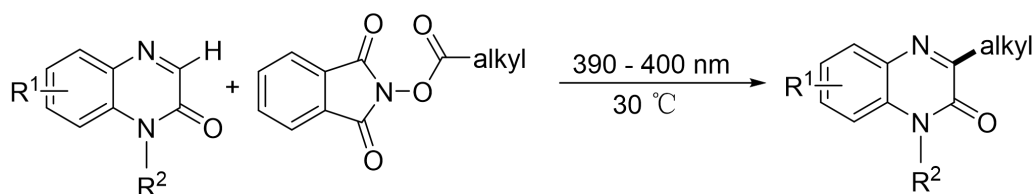

 Scheme 1-58 光促进喹喔啉-2(1*H*)-酮的三组分反应

2023 年, Ke 课题组^[68]报道了使用 H_2O_2 作为绿色氧化剂催化喹喔啉-2(1*H*)-酮的 C3 官能化反应。该反应由不同的反应气氛控制, 分别以 60%–91% 的产率合成 3-烷基喹喔啉-2(1*H*)-酮, 以 55% – 75% 的产率合成喹喔啉-2,3(1*H*, 4*H*)-二酮 (Scheme 1-59)。



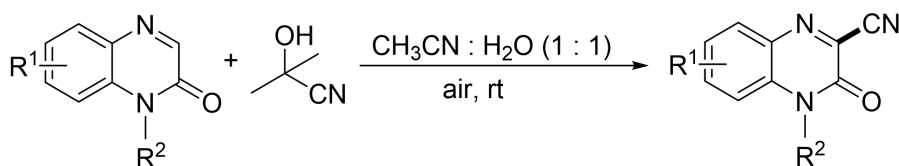
Scheme 1-59 无外加光敏剂条件下光促进喹喔啉-2(1*H*)-酮 C3 位选择性官能化反应

2023 年, Yatham 课题组^[69]开发了光促进的喹喔啉-2(1*H*)-酮 C3 位烷基化反应。反应中烷基 NHP 酯作为烷基自由基供体, 喹喔啉-2(1*H*)-酮衍生物作为烷基自由基受体。该反应操作简单、条件温和、官能团耐受性好, 可以合成各种与生物相关的 3-烷基喹喔啉-2(1*H*)-酮 (Scheme 1-60)。



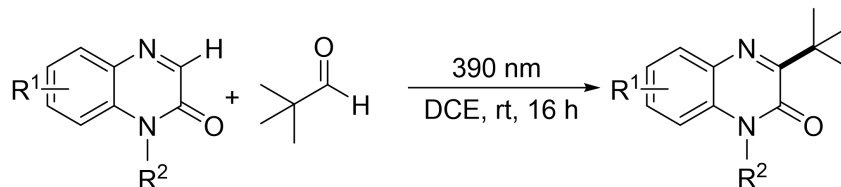
Scheme 1-60 光促进喹啉 2(1*H*)-酮 C3 位烷基化反应

2023 年, Adimurthy 课题组^[70]描述了在室温条件下可见光促进喹喔啉-2(1*H*)-酮的 C3 位氰化反应。2-羟基-2-甲基丙腈作为氰基来源, 该反应官能团耐受性良好, 产物的收率高, 机理研究表明经历自由基历程 (Scheme 1-61)。



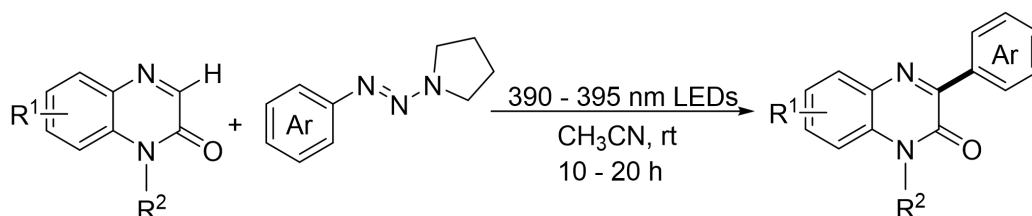
Scheme 1-61 可见光促进喹喔啉-2(1*H*)-酮 C3 位氰化反应

2023 年, Wang 课题组^[71]开发了一种光促进的喹喔啉-2(1*H*)-酮和脂肪醛在室温下以空气为氧化剂的脱羰烷基化反应。在无外加光催化剂条件下大批量合成了 3-烷基喹喔啉-2(1*H*)-酮(Scheme 1-62)。



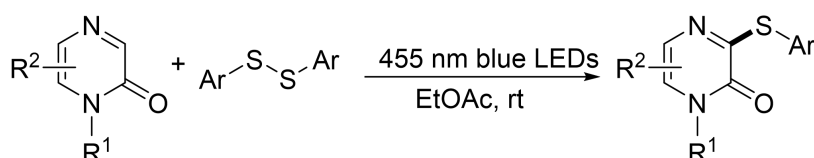
Scheme 1-62 无催化剂条件下光促进喹喔啉-2(1*H*)-酮脱羰烷基化反应

2023 年, Zhang 课题组^[72]开发了在无外加催化剂下, 光促进喹喔啉-2(1*H*)-酮的直接芳基化反应。本方法原料易合成, 反应条件温和并且操作步骤简单(Scheme 1-63)。



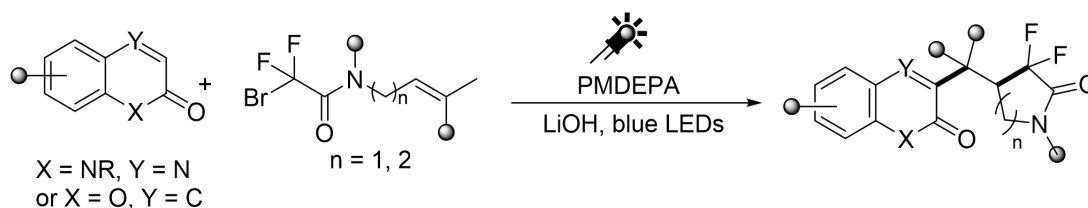
Scheme 1-63 无催化剂条件下光促进的喹啉-2(1*H*)-酮 C3 位芳基化反应

2023 年, Wu 课题组^[73]描述了可见光促进的 *N*-杂环和二硫醚的自由基交叉偶联反应。在没有光催化剂和金属催化剂的条件下合成一系列具有生物活性的化合物(Scheme 1-64)。



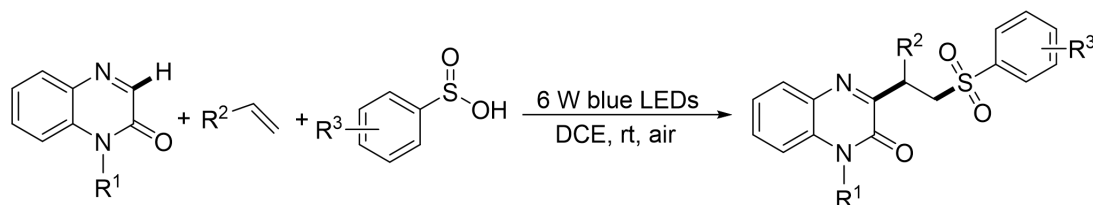
Scheme 1-64 光促进的自由基交叉脱氢偶联反应

2023 年, Chen 课题组^[74]在没有外部光催化剂的条件下, 可见光促进喹喔啉-2(1*H*)-酮与 *N*-烯丙基-2-溴-2,2-二氟乙酰胺之间的偶联反应。在环境条件下获得 49 例 α,α -二氟- γ -十八烷-稠合喹喔啉-2(1*H*)-酮(Scheme 1-65)。



Scheme 1-65 无光催化剂条件下光促进喹喔啉-2(1*H*)-酮 C3 官能化反应

2023 年, Yang 课题组^[75]发展了在无金属、强氧化剂和外部光催化剂的条件下, 可见光促进喹喔啉-2(1*H*)-酮、烯炔和亚磺酸的三组分反应。该反应在室温下使用空气作为绿色氧化剂, 以 19%–87% 的产率获得了喹喔啉-2(1*H*)-酮 C3 位烷基化产物(Scheme 1-66)。



Scheme 1-66 可见光促进的喹喔啉-2(1*H*)-酮、烯炔和亚磺酸的三组分串联反应

1.4 小结与展望

本章对光促进的喹喔啉-2(1*H*)-酮 C3 位官能化和菲及其衍生物的合成进行了总结, 主要从光敏剂催化和无外加光敏剂条件下的反应分类叙述。大多数可见光促进的反应, 需要过渡金属或者其他比较昂贵的光敏剂, 不符合绿色化有机合成化学的要求, 因而发展无外加光敏剂条件下光促进的有机合成反应具有重要的学术价值和广阔的应用前景。受文献启发和本实验室前期工作基础上, 本论文将围绕无外加光敏剂条件下光促进的 3-酰基喹喔啉酮及菲环的合成开展研究工作, 发展温和、绿色的 3-酰基喹喔啉-2(1*H*)-酮和菲环合成新方法。

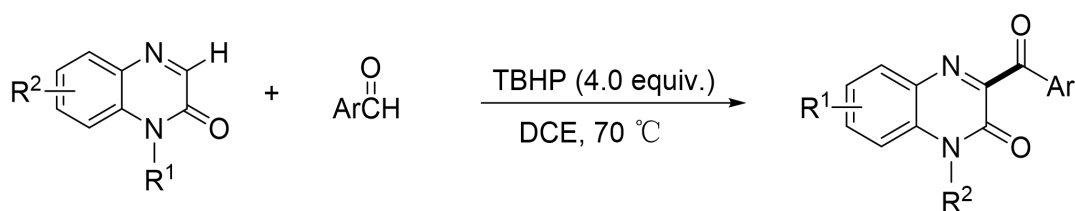
第 2 章 无外加光敏剂条件下可见光促进的 3-酰基喹喔啉酮的合成

2.1 研究背景

交叉脱氢偶联 (CDC) 反应是当前有机合成化学的热点之一, 它直接偶联两个氢原子的有机片段, 仅产生 H_2 和 H_2O 作为副产物^[76-80]。该方法通过更环保、更高效的方式进行有机合成, 并已成功应用于各种反应^[81-82]。在过去的几十年里, 过渡金属催化^[83-87]、有机催化^[88-89]、光催化^[90]和电催化^[91]等各种方法已被用于 CDC 反应。尽管在这一领域取得了许多重要进展, 但开发一种简单、高效和对环境无害的 CDC 反应仍然是非常有必要的。

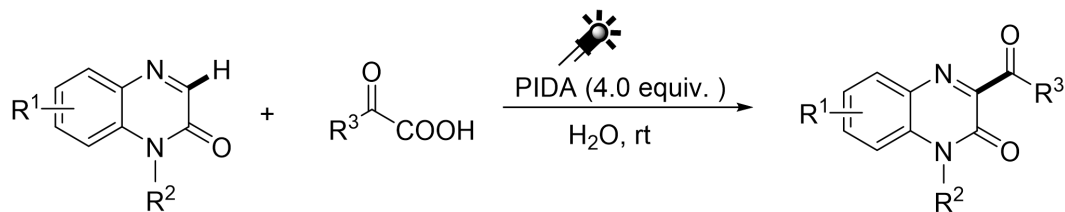
喹啉-2(1*H*)-酮是一类重要的结构单元, 广泛应用于药物、材料和合成化学中^[92-94]。C3 取代的喹喔啉 2(1*H*)-酮由于其显著的生物和药物性质引起了化学家的广泛关注^[95-96], 人们致力于开发喹喔啉-2-(1*H*)各种 C3 官能化的方法, 包括烷基化、芳基化、酰化、烷氧羰基化、酰胺化、胺化和膦化等^[97-103]。它们不仅表现出优异的生物和药物活性, 而且是合成各种功能化喹喔啉酮衍生物的有价值的合成前体^[104-105]。

2018 年, Yuan 课题组^[106]开发了在无金属条件下, TBHP 促进的喹喔啉-2(1*H*)-酮与芳香醛的直接氧化偶联, 制备了各种 3-酰基喹喔啉-2(1*H*)-酮。该反应条件温和, 底物范围广泛, 官能团耐受性好(Scheme 2-1)。



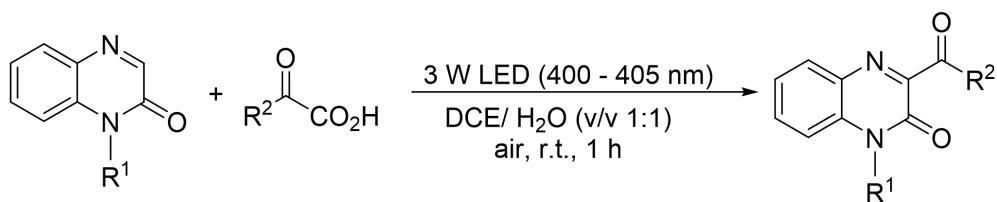
Scheme 2-1 喹喔啉-2(1*H*)酮与芳香醛的酰基化反应

2020 年, Xuan 课题组^[107]采用可见光促进喹喔啉-2(1*H*)-酮与酮酸的脱羧酰化, 合成 3-酰基喹喔啉-2(1*H*)-酮。该反应在水相中进行, 实验操作简单并且不需要额外加入光催化剂(Scheme 2-2)。



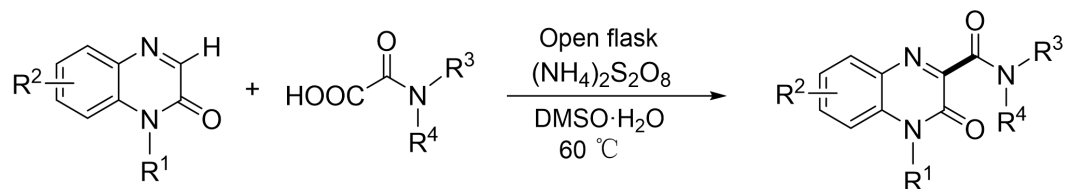
Scheme 2-2 无光催化剂条件下可见光促进的喹啉-2(1*H*)-酮 C3 位酰基化反应

2020 年, He 课题组^[108]开发了室温下以空气做为氧化剂, 可见光促进喹啉-2(1*H*)-酮和酮酸的脱羧酰化反应, 以 36%–87%的产率合成了 32 例产物(Scheme 2-3)。



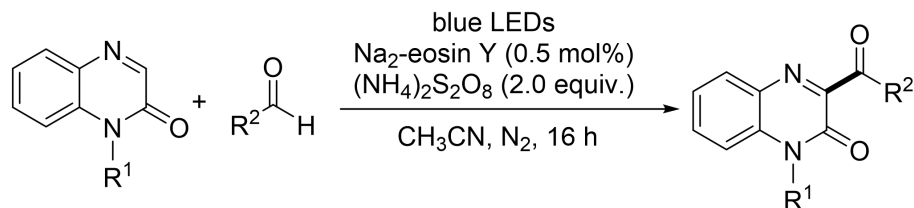
Scheme 2-3 在无金属无外加光敏剂条件下可见光催化喹啉-2(1*H*)-酮 C3 位脱羧酰化反应

2020 年, Qu 课题组^[109]开发了在 60 °C 条件下, 过硫酸铵催化喹啉-2(1*H*)-酮 C3 位酰基化反应, 以 64%–88%的产率合成了 37 例 3-酰基喹啉-2(1*H*)-酮 (Scheme 2-4)。



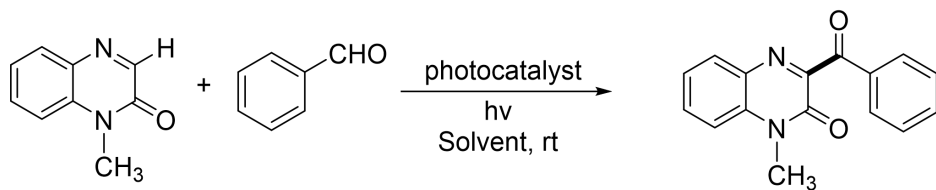
Scheme 2-4 无过渡金属条件下喹啉-2(1*H*)-酮 C3 位的酰基化反应

2021 年, Zhao 课题组^[110]发展了 Eosin Y 作光催化剂, 光照促进 3-酰基喹啉-2(1*H*)-酮的合成。EosinY 促进氢原子转移(HAT)生成酰基自由基(Scheme 2-5)。



Scheme 2-5 光促进喹啉-2(1*H*)-酮 C3 位酰基化反应

上述反应大多需要催化剂或者反应较为复杂, 本工作旨在探索更加简便绿色合成 3-酰基喹啉-2(1*H*)-酮的新方法。用喹啉-2(1*H*)-酮与苯甲醛为底物, 在无外加光敏剂条件下, 利用可见光对喹啉-2(1*H*)-酮 C3 位进行结构修饰得到目标产物。



Scheme 2-6 可见光促进喹啉 2(1H)-酮 C3 位酰基化反应

2.2. 反应条件优化

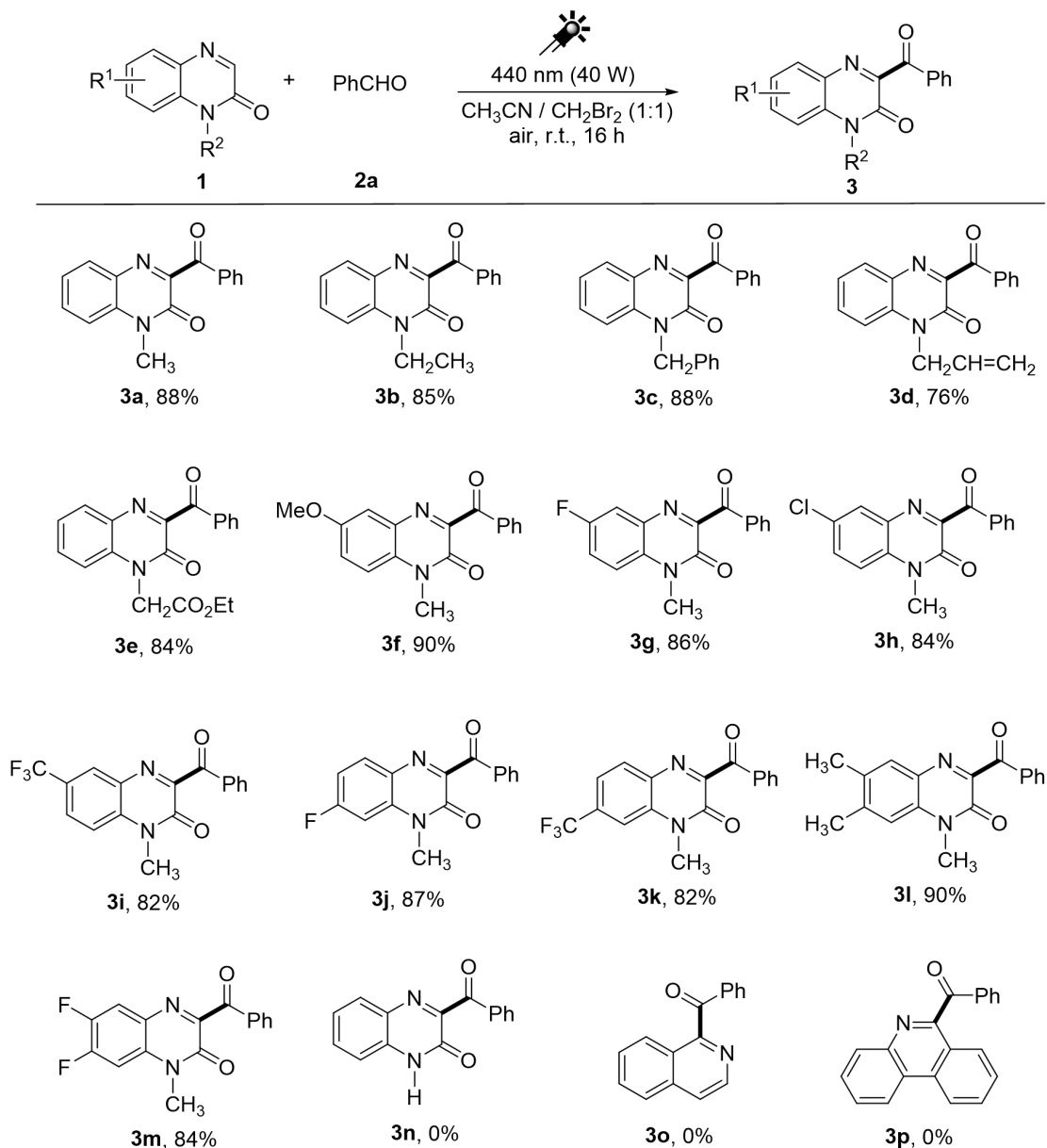
为了实现该想法, 选择了喹啉-2(1H)-酮 (**1a**) 与 PhCHO (**2a**) 作为模板反应。在 4CzIPN 作为光敏剂条件下, 将 **1a** 和 **2a** 与二氯甲烷 (2.0 mL) 加入密闭反应管中, 在室温下用蓝光 LED (440 nm, 40W) 照射 16 小时, 以 38% 的收率得到产物 3-酰基(苯基)喹啉 2(1H)-酮 **3a** (Table 2-1, entry 1)。将 Eosin Y 作为光敏剂, 在相似的反应条件下, 以 27% 的收率得到所需的产物 **3a** (entry 2)。值得注意的是, 在无外加光敏剂条件下, 以 15% 的收率得到所需的产物 **3a** (entry 3), 使反应体系更加绿色环保。为了提高该反应的产率, 对反应溶剂进行了筛选。令人高兴的是, 氯化溶剂比其他溶剂反应效果更好。以二溴甲烷为溶剂时, **3a** 的产率为 88% (entry 4), 使用溴乙烷、1, 2-二溴乙烷、叔丁基溴、二氯乙烷作为溶剂时, 分别以 53%、76%、65%、19% 的产率得到所需产物 **3a** (entries 5–8)。而乙腈、四氢呋喃和二甲基亚砜做溶剂时该反应不能顺利进行 (entries 9–11)。另外, 当 CH₃CN: CH₂Br₂ (1: 1, V/V) 时可以在 88% 的产率下产生 **3a**, 而当使用 CH₃CN: CH₂Br₂ (2: 1, V/V) 的混合溶剂时, 分离出产率较低的 **3a** (entries 12 and 13)。并且在黑暗中反应或者黑暗中加热至 80℃ 进行反应时, 没有产物 **3a** 的生成 (entry 14), 这表明可见光对该反应至关重要。进一步研究, 在氮气保护下, 以 60% 的收率得到所需的产物 **3a**, 延长反应时间到 36 小时, 能提高产率以 85% 的收率得到所需的产物 **3a** (entry 15)。当反应在空气中敞口进行时, **3a** 产率略有降低, 然而, 当使用氧气球代替空气气氛时, 仅检测到微量的所需产物 **3a**, 并且大部分起始材料 **1a** 被回收 (entry 16)。在筛选了光源的波长、功率、反应物的比例以及反应时间后, 在室温下, 将 **1a** 和 1.5 当量的 **2a** 在乙腈和二溴甲烷的混合溶剂 (1:1, V/V) 投入密封反应管中, 在 40 W 蓝色 LED (440 nm) 照射下反应 16 小时是该反应的最佳条件 (entries 12 and 17–20)。

Table 2-1 反应条件的优化^a

Entry	PC	Solvent	Yield (%) ^b
1	4CzIPN	CH ₂ Cl ₂	38
2	Eosin Y	CH ₂ Cl ₂	27
3	-	CH ₂ Cl ₂	15
4	-	CH ₂ Br ₂	87
5	-	CH ₃ CH ₂ Br	53
6	-	BrCH ₂ CH ₂ Br	76
7	-	^t BuBr	65
8	-	DCE	19
9	-	CH ₃ CN	0
10	-	THF	0
11	-	DMSO	0
12	-	CH ₃ CN/CH ₂ Br ₂ (1:1)	88
13	-	MeCN/CH ₂ Br ₂ (2:1)	61
14	-	CH ₂ Br ₂	0 ^c , 0 ^d
15	-	MeCN/CH ₂ Br ₂ (1:1)	60 ^e , 85 ^f
16	-	MeCN/CH ₂ Br ₂ (1:1)	70 ^g , trace ^h
17	-	CH ₃ CN/CH ₂ Br ₂ (1:1)	63 ⁱ
18	-	MeCN/CH ₂ Br ₂ (1:1)	70 ^j , 65 ^k
19	-	MeCN/CH ₂ Br ₂ (1:1)	71 ^l , 87 ^m
20	-	MeCN/CH ₂ Br ₂ (1:1)	79 ⁿ , 85 ^o

^[a] Reaction conditions: *N*-Methylquinoxalin-2(1*H*)-one (**1a**, 0.2 mmol), photocatalyst (2 mol%) and benzaldehyde (**2a**, 0.3 mmol, 1.5 equiv.) in solvent (2.0 mL) were irradiated with kessil lamp (440 nm, 40 W) in a sealed tube under air atmosphere at room temperature for 16 h, unless otherwise stated. ^[b] Isolated yield. ^[c] in dark. ^[d] in an 80 °C oil bath and in dark. ^[e] N₂ atmosphere. ^[f] N₂ atmosphere, 36 h. ^[g] open to air, 16 h. ^[h] with an oxygen balloon, 16 h. ^[i] (440 nm, 20 W). ^[j] LED (427 nm, 40 W). ^[k] LED (456 nm, 40 W). ^[l] 1.0 equiv of **2a** was used. ^[m] 2.0 equiv of **2a** was used. ^[n] 12 h. ^[o] 24 h.

2.3 反应底物拓展



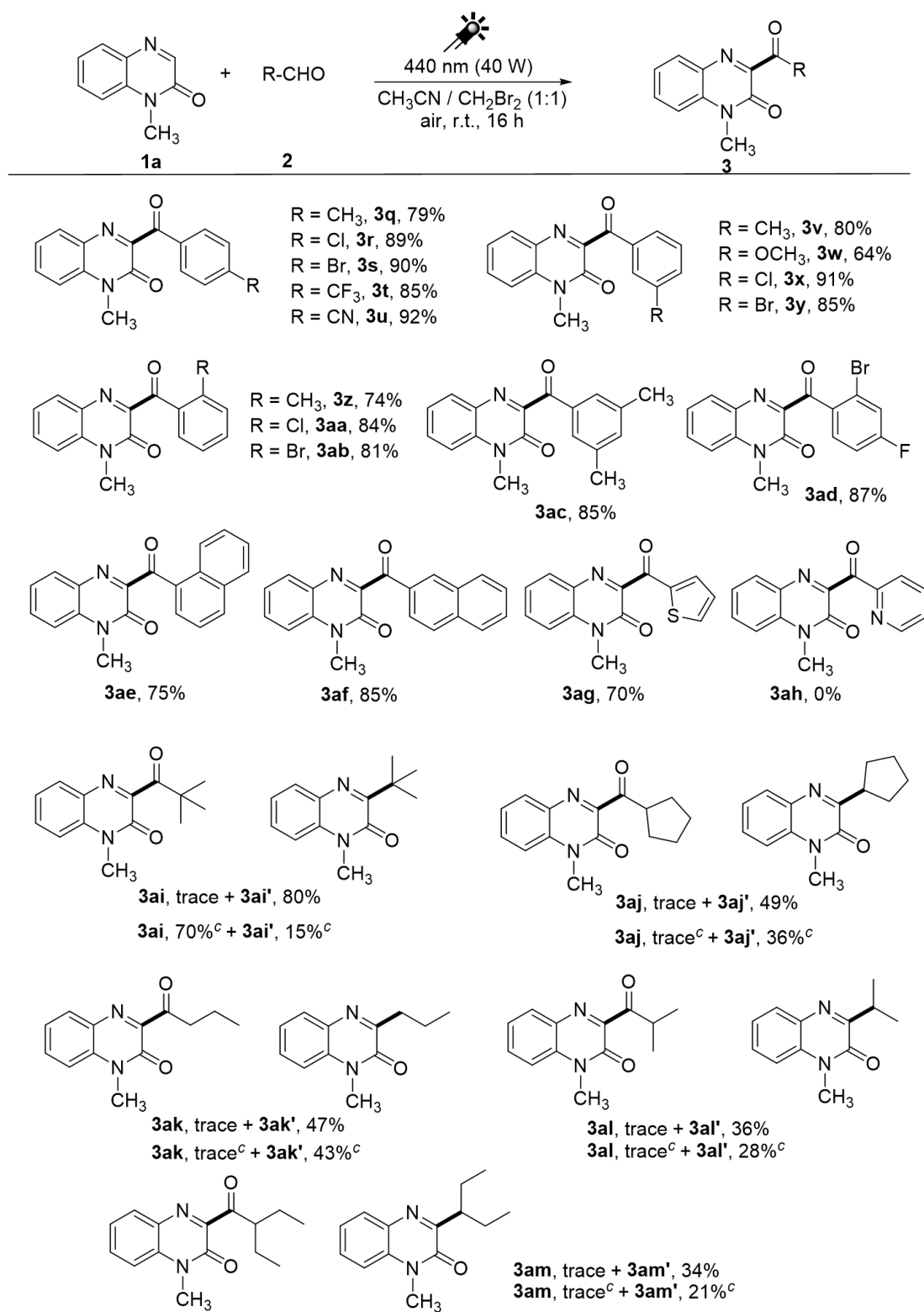
The scope of *N*-heteroarenes ^{a,b}: ^aReaction conditions: *N*-heteroarene (**1**, 0.2 mmol) and benzaldehyde (**2a**, 0.3 mmol, 1.5 equiv.) in the mixed solvent of acetonitrile and methylene bromide (2.0 mL, V/V = 1:1) was irradiated with kessil lamp (440 nm, 40 W) in a sealed tube under air atmosphere at room temperature for 16 h. ^bIsolated yield

Scheme 2-7 底物拓展 I ^{a,b}

在优化的反应条件下,研究了喹喔啉-2(1*H*)-酮 (**1**) 与苯甲醛 (**2a**) 脱氢偶联的底物范围,结果总结在 Scheme 2-7 中。一系列具有 *N*-取代基的喹喔啉-2(1*H*)-酮 (**1**),如 *N*-CH₃、*N*-C₂H₅、*N*-CH₂Ph、*N*-CH₂CH=CH₂ 和 *N*-CH₂CO₂Et 在该反应中是相容的,并且以 76%–88%的产率分离出所需的 C3 位酰化产物 **3a–3e**。同时,

在苯环的 6 位或 7 位上带有吸电子或给电子基团 (例如-OMe、F、-Cl 和-CF₃) 的喹喔啉-2(1*H*)-酮是可容忍的, 在优化的条件下反应顺利进行, 以 82%–90%的产率得到所需的产物 **3f–3k**, 并且底物的电子和空间效应可以忽略。此外, 二取代的喹喔啉-2(1*H*)-酮在该方案中也表现良好, 分别以 90%和 84%的产率提供相应的产物 **3l** 和 **3m**。遗憾的是, 没有 *N*-保护基的喹喔啉-2(1*H*)和其他简单的 *N*-杂芳烃, 如异喹啉和氮杂菲, 在当前条件下不能进行反应, 没有检测到目标产物, 并且回收了起始材料。

接下来, 在标准反应条件下, 还研究了醛在该反应中的底物范围, 结果如 Scheme 2-8 所示。在优化的反应条件下, 多种含有富电子和贫电子取代基的苯甲醛反应顺利, 以良好至优异的产率得到相应的产物 (**3q–3ab**)。通常, 具有吸电子基团的苯甲醛的产率高于具有给电子基团的苯甲醛, 而芳香醛的空间位阻效应对交叉脱氢偶联反应的影响很小。值得注意的是, 当带有强吸电基团的芳醛, 如三氟甲基和氰基, 在标准条件下参与反应时, 相应的产物 **3t** 和 **3u** 也可以分别以 85%和 92%的产率分离。此外, 二取代的芳醛和萘醛在该转化中具有良好的选择性, 以 75%–87%的产率得到所需的产物 **3ac–3af**。值得注意的是, 噻吩-2-甲醛耐受性良好, 以 70%的产率提供产物 **3ag**, 而吡啶-2-甲醛在当前条件下未能进行该转化, 没有获得预期的 C3 酰化产物 **3ah**, 并且回收了 **1a**。为了进一步验证这种方法的可行性, 几种脂族醛参与了这种转化。当特戊醛参与该反应时, 仅检测到微量的预期 C3 酰化产物 **3ai**, 而以 80%的产率分离出脱碳的 C3 烷基化产物 **3ai'**。令人感兴趣的是, 当 *N*-甲基喹喔啉-2(1*H*)-酮和特戊醛在氮气气氛下进行反应时, 预期的 C3 酰化产物 **3ai** 和脱碳的 C3 烷基化产物 **3ai'**分别以 70%和 15%的产率分离。环戊醛、正丁醛、异丁醛和 2-乙基丁醛也容易与 *N*-甲基喹喔啉 2(1*H*)-酮反应, 分别以 45%、43%、28%和 21%的产率得到脱碳 C3 烷基化产物 **3aj'**和 **3ak'**, 而仅检测到预期 C3 酰化 **3aj**、**3ak**、**3al** 和 **3am** 的微量产物。



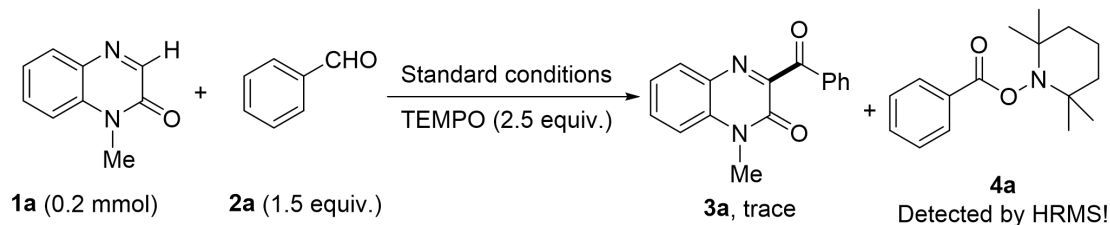
The scope of aldehydes ^{a,b,c,a} Reaction conditions: *N*-Methylquinoxalin-2(1*H*)-one (**1a**, 0.2 mmol) and aldehyde (**2**, 0.3 mmol, 1.5 equiv.) in the mixed solvent of acetonitrile and methylene bromide (2.0 mL, V/V = 1:1) was irradiated with kessil lamp (440 nm, 40 W) in a sealed tube under air atmosphere at room temperature for 16 h. ^bIsolated yield. ^c Under N₂ atmosphere, 24 h.

Scheme 2-8 底物拓展 II ^{a,b,c}

2.4 反应机理的探究

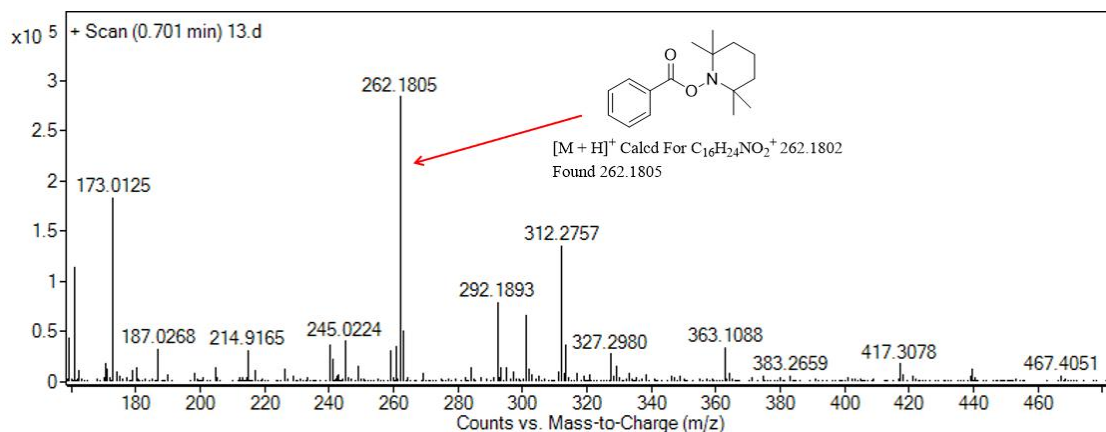
2.4.1 自由基淬灭实验

(1) **1a** 和苯甲醛反应自由基淬灭实验

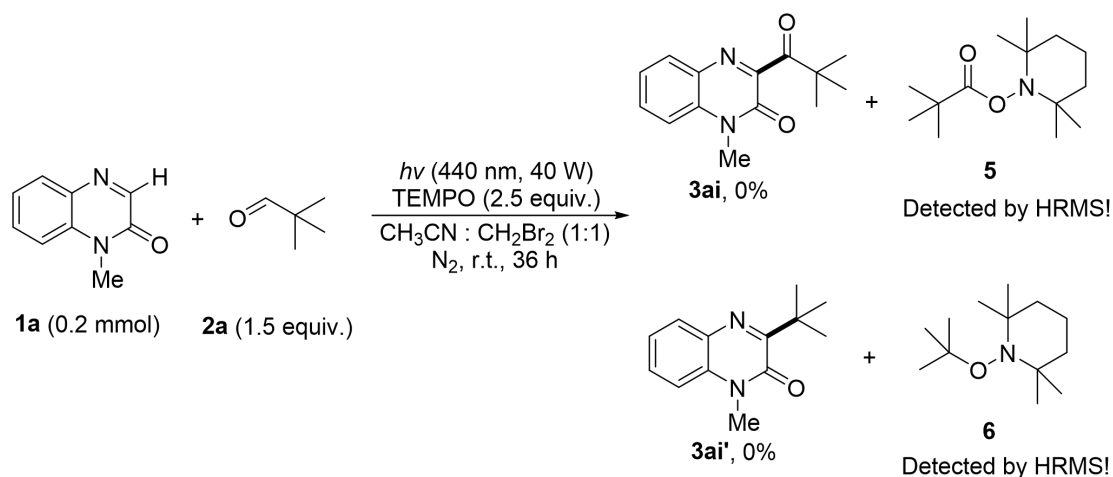


Scheme 2-9 **1a** 和苯甲醛反应自由基淬灭实验

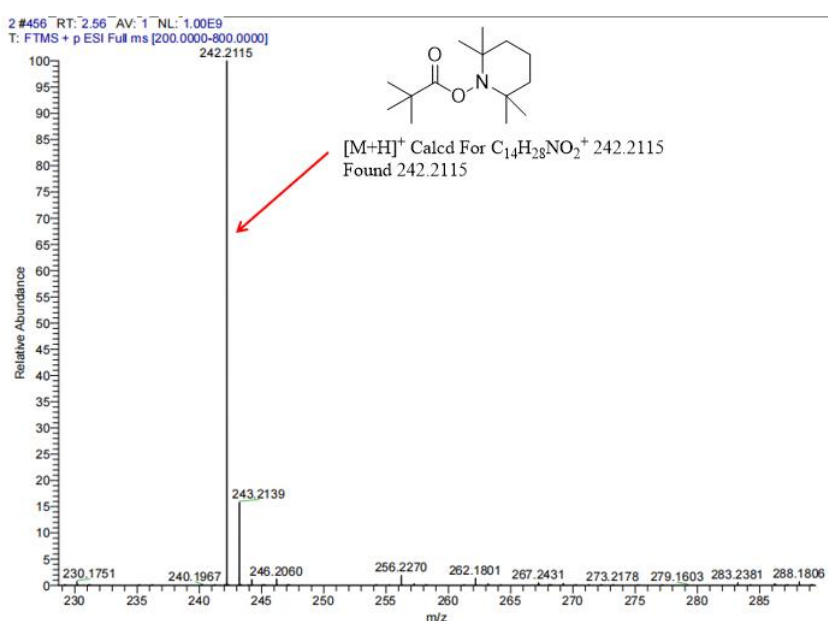
通过自由基捕获实验探究可能的机理，如 Scheme 2-9 所示。称取喹喔啉 2(1*H*)-酮(**1a**, 32.0 mg, 0.2 mmol)，苯甲醛(31.9 mg, 0.3 mmol, 1.5 equiv.)，2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO, 78.1 mg, 0.5 mmol, 2.5 equiv.)，加入乙腈(1.0 mL)和二溴甲烷(1.0 mL)，投入反应试管中，封闭反应管。在可见光(440 nm, 40 W)照射下，室温搅拌反应 16 小时。反应结束后，TLC 点板跟踪，没有目标产物，酰基化反应完全被抑制，表明这一反应经历自由基过程。用 HRMS 检测到混合反应体系中有 TEMPO 和苯甲酰自由基的加合物 **4**，结果如 Scheme 2-10 所示。

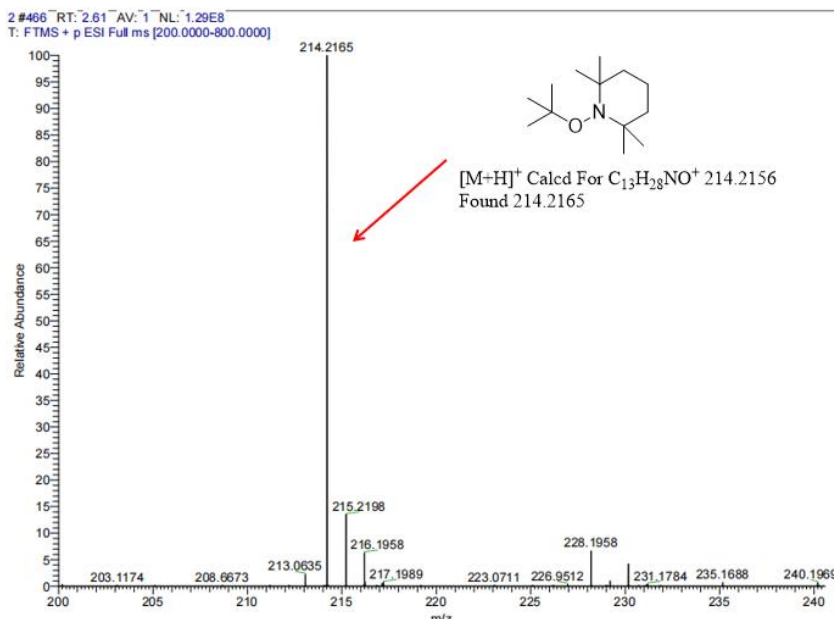


Scheme 2-10 TEMPO 和苯甲酰自由基加合物 **4**

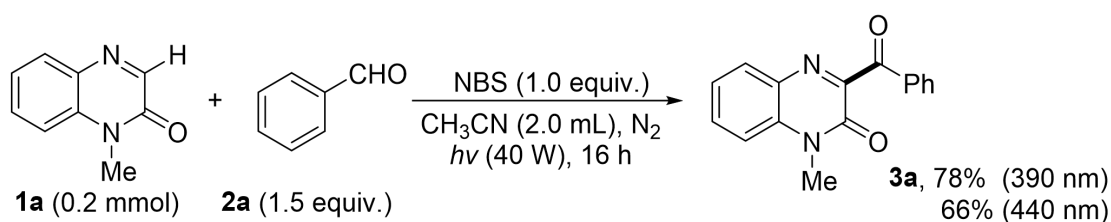
(2) **1a** 和特戊醛反应自由基淬灭实验Scheme 2-11 **1a** 和特戊醛反应自由基淬灭实验

为了进一步探究该反应可能的反应机理，对 **1a** 和特戊醛反应进行了自由基淬灭实验，如 Scheme 2-11 所示。称取喹喔啉 2(1*H*)-酮(**1a**, 32.0 mg, 0.2 mmol), 特戊醛(25.8 mg, 0.3 mmol, 1.5 equiv.), 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO, 78.1 mg, 0.5 mmol, 2.5 equiv.), 加入乙腈(1.0 mL)和二溴甲烷(1.0 mL), 氮气保护封闭反应管。在可见光(440 nm, 40 W)照射下, 室温搅拌反应 36 小时。反应结束后, TLC 点板跟踪, 没有目标产物反应完全被抑制, 表明这一反应经历自由基过程。用高分辨质谱 HRMS 检测混合反应体系, 有 TEMPO 和特戊酰基加合物 **5**, 如 Scheme 2-12 所示, TEMPO 和叔丁基加合物 **6**, 如 Scheme 2-13 所示。

Scheme 2-12 TEMPO 和特戊酰基自由基加合物 **5**



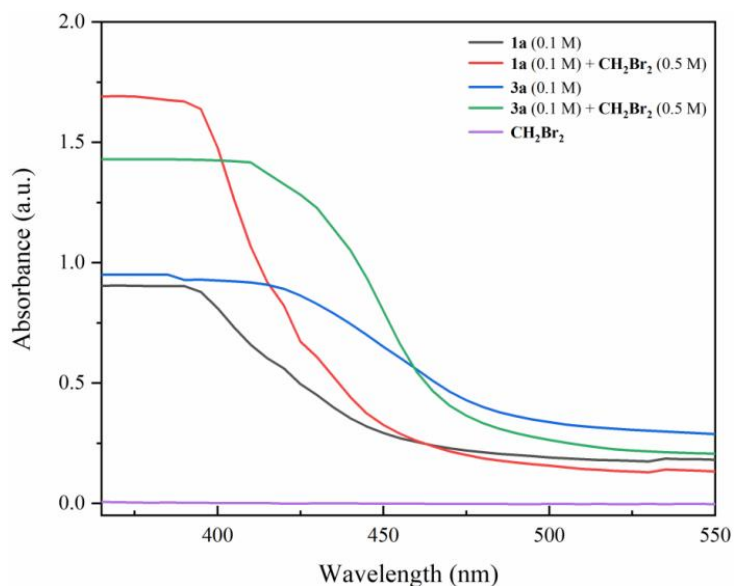
Scheme 2-13 TEMPO 和新戊基自由基加合物 6

2.4.2 NBS 促进的 **1a** 和苯甲醛偶联反应Scheme 2-14 NBS 促进的 **1a** 和苯甲醛偶联反应

分别称取称取喹喔啉 2(1*H*)-酮(**1a**, 32.0 mg, 0.2 mmol), 苯甲醛(31.9 mg, 0.3 mmol, 1.5 equiv.), *N*-溴代丁二酰亚胺(NBS, 35.6 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.), 加入乙腈(2.0 mL), 投入反应试管中, 氮气保护封闭反应管。分别在紫外光(395 nm, 40 W)和蓝光(440 nm, 40 W)照射下, 室温搅拌反应 16 小时。分别以 78% (390 nm)和 66% (440 nm)的收率得到所需的产物 **3a**。

2.4.3 紫外-可见吸收光谱

用紫外可见光 U-4100 分光光度计测定了 **1a** (0.1 M), **1a** (0.1 M) + CH₂Br₂ (0.5 M), **3a** (0.1 M) 和 **3a** (0.1 M) + CH₂Br₂ (0.5 M) 分别在乙腈溶液中的紫外-可见吸收光谱, 如 Scheme 2-15 所示。**1a**, **1a** + CH₂Br₂, **3a** 和 **3a** + CH₂Br₂ 的吸收范围从 360 nm 到 500 nm, 这与实验中使用的 LED 波长 (440 nm) 一致。

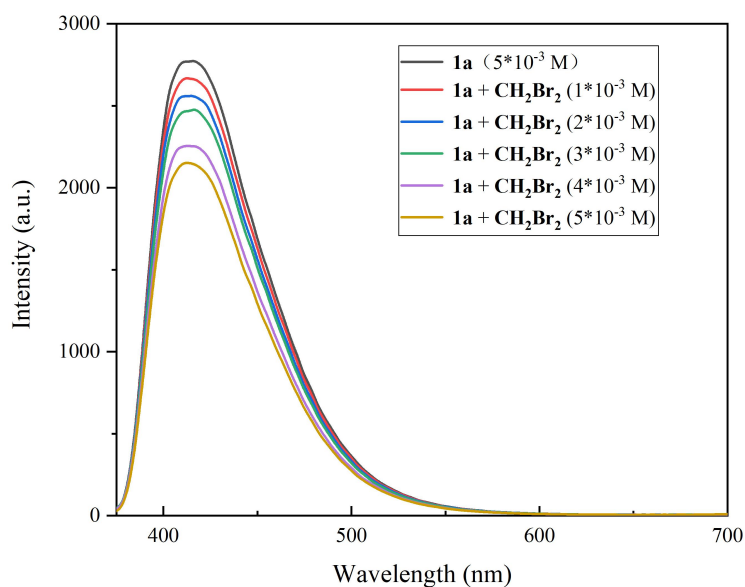


Scheme 2-15 **1a**, **1a** + CH_2Br_2 , **3a** 和 **3a** + CH_2Br_2 在乙腈中的紫外-可见吸光光谱

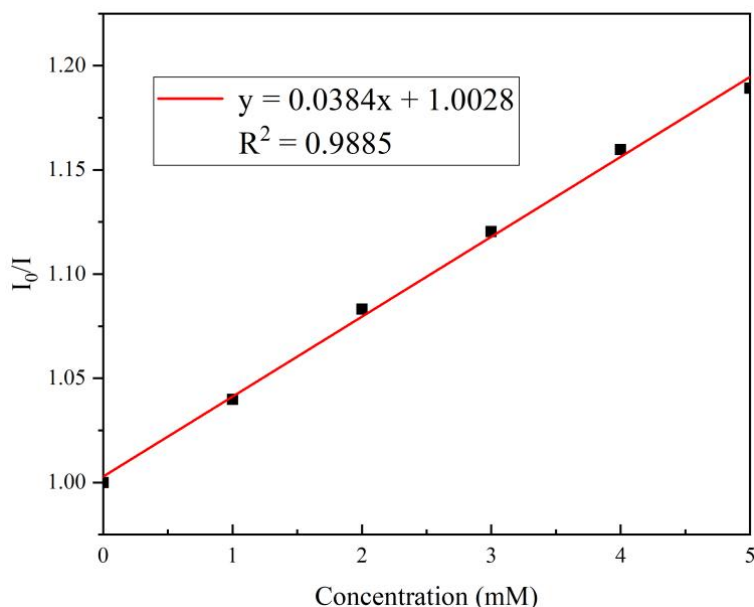
2.4.4 荧光淬灭实验

(1) 二溴甲烷对 **1a** 的荧光淬灭实验

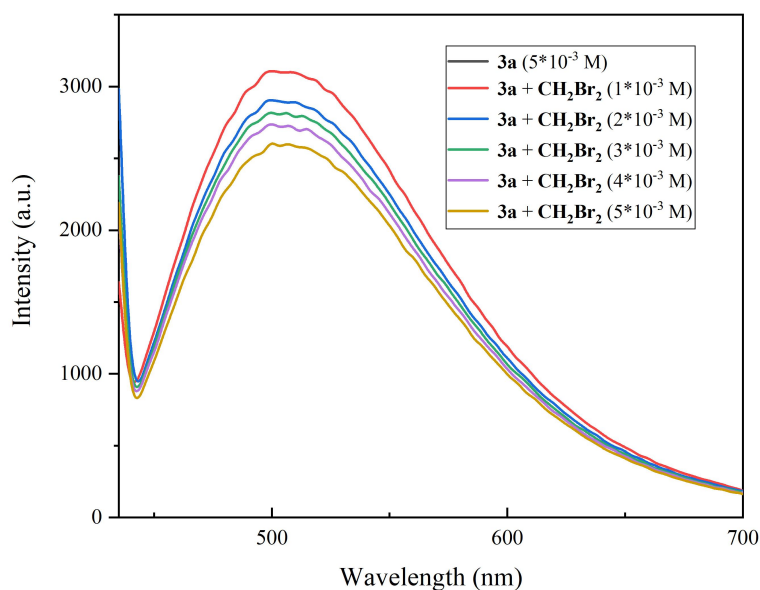
为了继续探究该反应可能的反应机理,开展了 CH_2Br_2 对 **1a** 的荧光淬灭实验。将 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的 **1a**/ CH_3CN 溶液等体积放入不同石英比色皿中,向 **1a**/ CH_3CN 溶液中分别加入不同浓度的二溴甲烷溶液(0 mM, 1 mM, 2 mM, 3 mM, 4 mM, 5 mM),记录每次的发射光谱。测量结果表明了 **1a** 的发射强度有明显变化如 Scheme 2-16 所示,拟合后可以看出来 I_0/I 与二溴甲烷浓度呈现线性关系,计算得出 K_{SV} 是 $[0.0384 \text{ mM}^{-1}]$ 如 Scheme 2-17 所示。实验结果表明, CH_2Br_2 的加入对 **1a** 的荧光强度有明显的淬灭作用,该反应是一个能量转移反应。

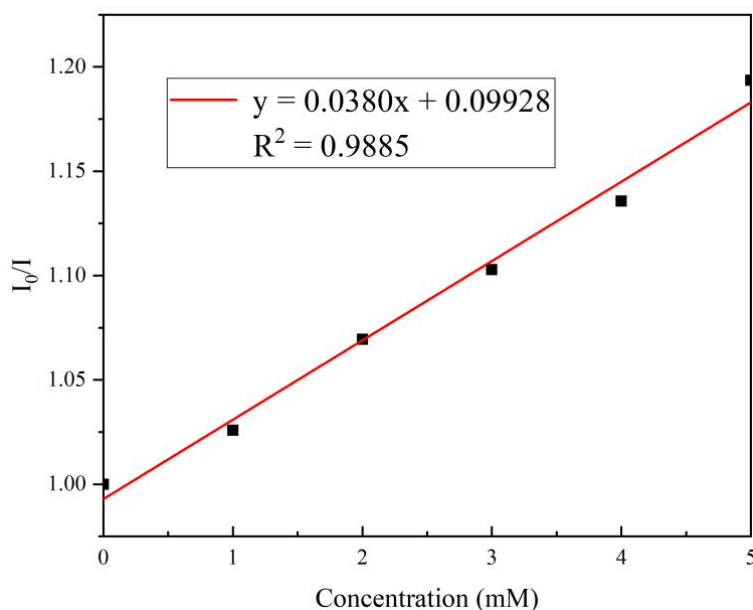


Scheme 2-16 二溴甲烷对 **1a** 的荧光淬灭

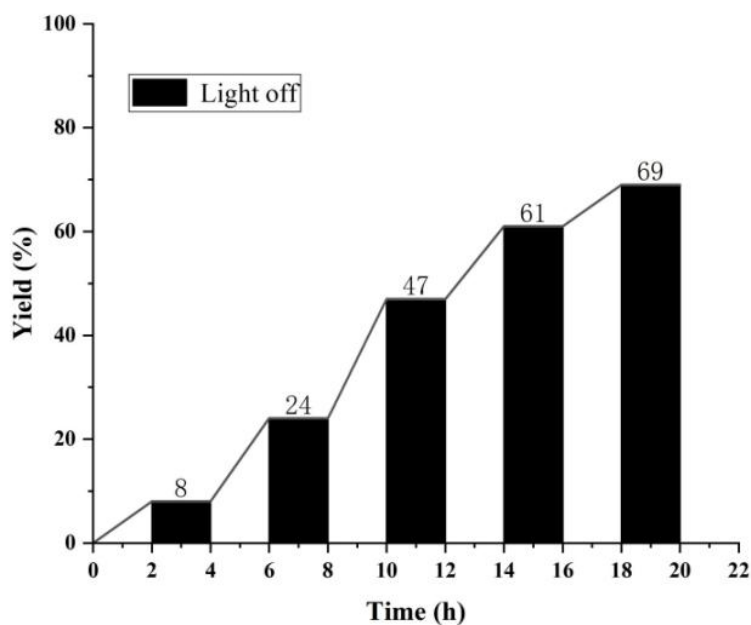
Scheme 2-17 二溴甲烷对 **1a** 荧光淬灭的拟合方程(2) 二溴甲烷对 **3a** 的荧光淬灭实验

接下来开展了二溴甲烷对 **3a** 的荧光淬灭实验。将 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的 **3a**/ CH_3CN 溶液等体积放入不同石英比色皿中，向 **3a**/ CH_3CN 溶液中分别加入不同浓度的二溴甲烷溶液 (0 mM, 1 mM, 2 mM, 3 mM, 4 mM, 5 mM)，记录每次的发射光谱。测量结果表明了 **3a** 的发射强度有明显变化如 Scheme 2-18，拟合后可以看出 I_0/I 与二溴甲烷浓度呈现线性关系，计算得出 K_{sv} 是 $[0.0380 \text{ mM}^{-1}]$ 如 Scheme 2-19。实验结果说明，二溴甲烷的加入对 **3a** 的荧光强度有非常明显的淬灭作用，该反应是一个能量转移反应。

Scheme 2-18 二溴甲烷对 **3a** 的荧光淬灭

Scheme 2-19 二溴甲烷对 **3a** 荧光淬灭的拟合方程

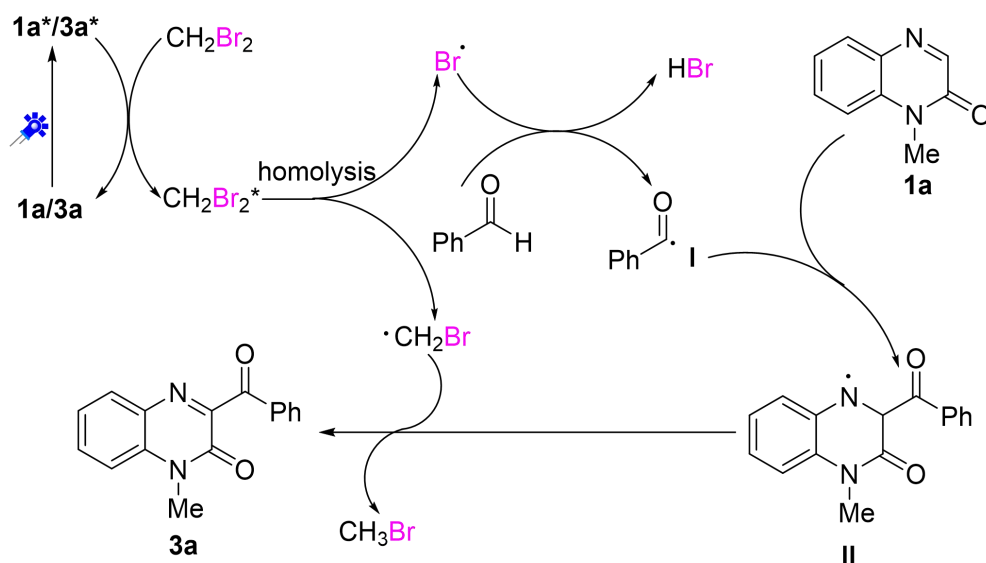
2.4.5 开关灯实验



Scheme 2-20 开关灯实验

称取喹喔啉 2(1*H*)-酮(**1a**, 32.0 mg, 0.2 mmol), 苯甲醛(31.9 mg, 0.3 mmol, 1.5 equiv.)放入反应管中, 加入 CH_3CN (1mL)和 CH_2Br_2 (1mL), 封闭反应管。在可见光(440 nm, 40 W)照射下, 室温搅拌反应 2 小时取样, 使用 GC-MS 检测生成物产率, 然后在黑暗条件下继续反应 2 小时取样检测。可以看出光照条件下生成物产率逐渐增加, 而不光照条件下产率无明显变化, 由此可以证明持续光照对该反应是必要的。

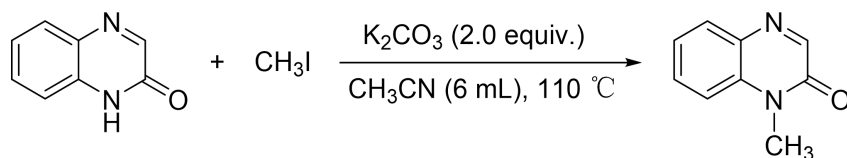
2.4.6 可能的反应机理



Scheme 2-21 可能的反应机理

根据上述对照实验和文献报道^[111-114], 提出了可能的反应机制, 如 Scheme 2-21 所示。首先, 在可见光照射下, **1a** 被激发为激发态 **1a***, 然后与 CH_2Br_2 进行能量转移, 得到激发态 CH_2Br_2^* 并使基态 **1a** 再生。由激发态 CH_2Br_2^* 的均裂裂解产生溴自由基($\text{Br}\cdot$)和溴甲基自由基($\text{BrCH}_2\cdot$), 溴自由基($\text{Br}\cdot$)在 **2a** 中夺取 H 原子生成苯甲酰基自由基(**I**)。然后, 将苯甲酰基自由基 **I** 加入到 *N*-甲基喹喔啉-2(1*H*)-酮(**1a***)的激发态中, 得到 *N*-自由基中间体 **II**。同时, 上述形成的溴甲基自由基从中间体 **II** 中夺取氢原子, 得到所需产物 **3a**。反应过程中, 生成的产物 **3a** 可以作为光敏剂完成催化循环。

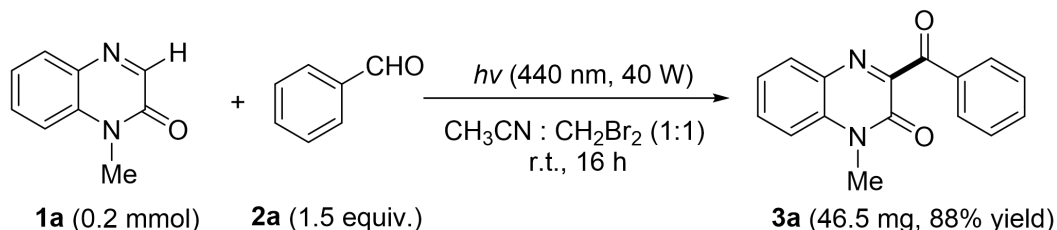
2.5 实验部分

2.5.1 喹喔啉 2(1*H*)-酮 (**1a**) 的制备Scheme 2-22 喹喔啉 2(1*H*)-酮 (**1a**) 的制备

称取喹喔啉-2-(1*H*) (1.461 g, 10.0 mmol), 碘甲烷 (1.703 g, 12.0 mmol, 1.2 equiv.), 碳酸钾 (2.764 g, 20.0 mmol, 2.0 equiv.) 和乙腈 (6 mL) 加入干燥后的耐压瓶中, 在 80 °C 的油浴中剧烈搅拌反应 24 h。反应完成后, 加入 H_2O (50 mL),

然后用 EtOAc 萃取混合物 3 次。合并的有机相用无水 Na_2SO_4 干燥，用旋转蒸发仪减压蒸馏浓缩。使用 PE/EA (5:1, V/V) 做展开剂，柱层析法分离纯化混合物，得到黄色固体 **1a** (1.490g, 93% 产率)。

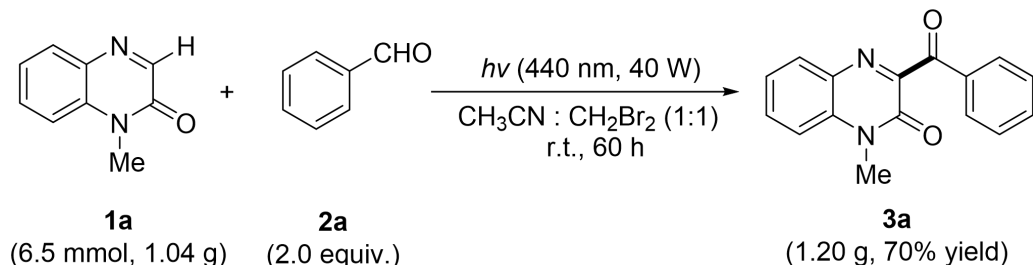
2.5.2 喹喔啉 2(1H)-酮酰基化反应的代表性方法



Scheme 2-23 喹喔啉 2(1H)-酮酰基化反应的代表性方法

称取喹喔啉 2(1H)-酮(**1a**, 32.0 mg, 0.2 mmol), 苯甲醛(**2a**, 31.9 mg, 0.3 mmol, 1.5 equiv.), 投入 10 mL 反应试管中, 加入乙腈(1.0 mL)和二溴甲烷(1.0 mL), 封闭反应管。在蓝光(440 nm, 40 W)照射下, 室温搅拌反应 16 h。反应完成后, 转移至圆底烧瓶中, 用旋转蒸发仪减压蒸馏浓缩。用 PE/EA (5:1, V/V) 作为展开剂, 柱层析法分离纯化混合物, 得到白色固体 **3a** (46.5 mg, 88% 产率)。

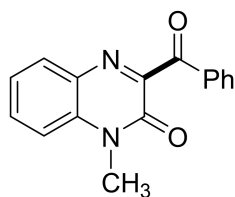
2.5.3 克级实验



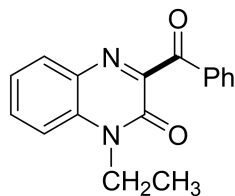
Scheme 2-24 克级实验

为了验证该实验的实用性, 进行了克级实验。称取喹喔啉 2(1H)-酮(**1a**, 1.04 g, 6.5 mmol), 苯甲醛(**2a**, 1.38 g, 13.0 mmol, 2.0 equiv.), 投入 100 mL 反应试管中, 加入乙腈(20.0 mL)和二溴甲烷(20.0 mL), 封闭反应管。在蓝光(440 nm, 40 W)照射下, 室温搅拌反应 60 h。反应完成后, 转移至圆底烧瓶中, 用旋转蒸发仪减压蒸馏浓缩。用 PE/EA (5:1, V/V) 作为展开剂, 柱层析法分离纯化混合物, 得到白色固体 **3a** (1.20 g, 70% 产率)。

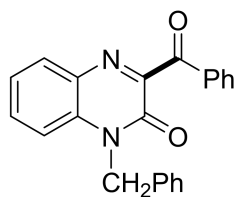
2.6 产物的表征数据



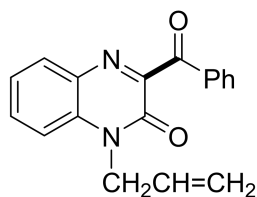
3-Benzoyl-1-methylquinoxalin-2(1H)-one (3a). White solid; m.p. 157–158 °C; 88% yield (46.5 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.96–7.94 (m, 1H), 7.87 (dd, J = 7.8, 1.2 Hz, 1H), 7.64–7.61 (m, 1H), 7.58 (t, J = 7.2 Hz, 1H), 7.44 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.38–7.35 (m, 2H), 3.69 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 191.8, 154.6, 153.3, 134.8, 134.2, 133.8, 132.1, 130.8, 129.9, 128.7, 124.2, 114.1, 29.0.



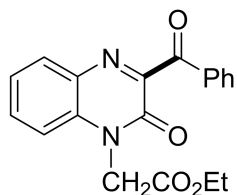
3-Benzoyl-1-ethylquinoxalin-2(1H)-one (3b). Yellow solid; m.p. 152–153 °C; 85% yield (47.3 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.99–7.98 (m, 2H), 7.93 (dd, J = 7.8, 1.2 Hz, 1H), 7.68–7.65 (m, 1H), 7.61 (t, J = 7.2 Hz, 1H), 7.48 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.43 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.40–7.38 (m, 1H), 4.36 (q, J = 7.2 Hz, 2H), 1.42 (t, J = 7.2 Hz, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 192.0, 154.8, 152.9, 135.0, 134.3, 133.0, 132.6, 132.1, 131.3, 130.1, 128.8, 124.1, 113.9, 37.5, 12.6.



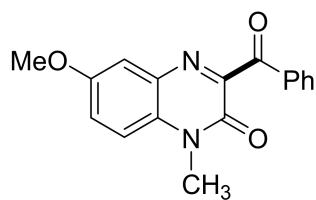
3-Benzoyl-1-benzylquinoxalin-2(1H)-one (3c). Yellow solid; m.p. 128–129 °C; 88% yield (59.9 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.03–8.02 (m, 2H), 7.93 (dd, J = 7.8, 1.2 Hz, 1H), 7.64 (t, J = 7.2 Hz, 1H), 7.56–7.53 (m, 1H), 7.50 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.38–7.29 (m, 7H), 5.53 (s, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 191.8, 154.9, 153.6, 135.0, 134.9, 134.4, 133.3, 132.6, 132.1, 131.2, 130.1, 129.1, 128.8, 128.0, 127.2, 124.3, 114.9, 46.0.



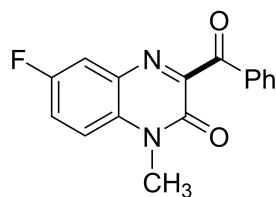
1-Allyl-3-benzoylquinoxalin-2(1H)-one (3d). Yellow solid; m.p. 111–112 °C; 76% yield (44.1 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.98 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 7.92 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 7.64–7.60 (m, 2H), 7.47 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.39 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 5.97–5.90 (m, 1H), 5.30 (d, J = 10.2 Hz, 1H), 5.25 (d, J = 17.4 Hz, 1H), 4.94 (d, J = 5.4 Hz, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 191.8, 154.7, 153.0, 134.9, 134.3, 133.2, 132.4, 132.1, 131.1, 130.4, 130.0, 128.8, 124.3, 118.8, 114.7, 44.6.



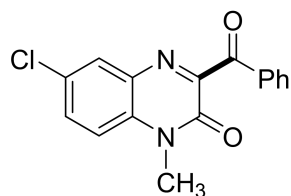
Ethyl 2-(3-benzoyl-2-oxoquinoxalin-1(2H)-yl)acetate (3e). Yellow solid; m.p. 133–134 °C; 84% yield (56.5 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.97 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 7.93 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.61 (q, J = 7.8 Hz, 2H), 7.46 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.39 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.17 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 5.05 (s, 2H), 4.24 (q, J = 7.2 Hz, 2H), 1.26 (t, J = 7.2 Hz, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 191.4, 166.7, 154.4, 152.9, 134.8, 134.3, 133.1, 132.33, 132.29, 131.3, 130.1, 128.8, 124.5, 113.6, 62.3, 43.4, 14.1.



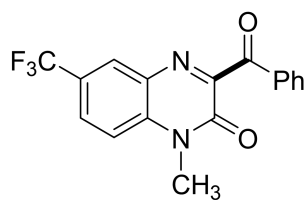
3-Benzoyl-6-methoxy-1-methylquinoxalin-2(1H)-one (3f). Yellow solid; m.p. 190–191 °C; 90% yield (53.0 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.98 (dd, J = 8.4, 1.2 Hz, 2H), 7.64–7.61 (m, 1H), 7.48 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.38 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 7.34–7.29 (m, 2H), 3.88 (s, 3H), 3.75 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 192.0, 156.5, 155.3, 153.2, 135.0, 134.4, 133.2, 130.2, 128.8, 128.4, 121.8, 115.0, 112.1, 56.0, 29.3.



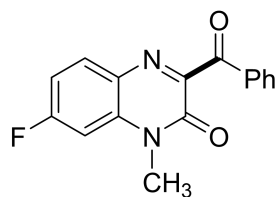
3-Benzoyl-6-fluoro-1-methylquinoxalin-2(1H)-one (3g). Yellow solid; m.p. 160–161 °C; 86% yield (48.6 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.94 (dd, J = 8.4, 1.2 Hz, 2H), 7.63–7.60 (m, 1H), 7.58 (dd, J = 8.4, 3.0 Hz, 1H), 7.46 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.42–7.36 (m, 2H), 3.72 (s, 3H); ^{19}F NMR (564 MHz, CDCl_3): δ = 117.7; ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 191.5, 158.9 (d, J = 243.8 Hz), 156.1, 153.0, 134.6, 134.5, 132.7 (d, J = 11.0 Hz), 130.6 (d, J = 1.8 Hz), 130.0, 128.8, 120.0 (d, J = 23.9 Hz), 116.2 (d, J = 22.2 Hz), 115.4 (d, J = 8.6 Hz), 29.4.



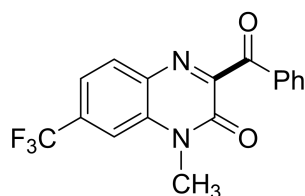
3-Benzoyl-6-chloro-1-methylquinoxalin-2(1H)-one (3h). Yellow solid; m.p. 189–190 °C; 84% yield (50.2 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.97 (d, J = 0.6 Hz, 1H), 7.96 (d, J = 1.2 Hz, 1H), 7.91 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 7.65–7.61 (m, 2H), 7.46 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.34 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 3.73 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 191.4, 156.0, 153.1, 134.7, 134.5, 132.8, 132.7, 132.1, 130.3, 130.1, 129.8, 128.9, 115.3, 29.4.



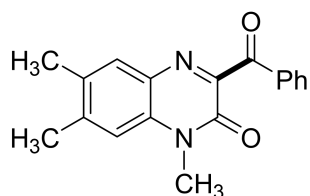
3-Benzoyl-1-methyl-6-(trifluoromethyl)quinoxalin-2(1H)-one (3i). Yellow solid; m.p. 172–173 °C; 82% yield (54.5 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.19 (d, J = 1.2 Hz, 1H), 7.97 (d, J = 1.2 Hz, 1H), 7.96–7.95 (m, 1H), 7.88 (dd, J = 8.4, 1.8 Hz, 1H), 7.65–7.62 (m, 1H), 7.52–7.48 (m, 3H), 3.76 (s, 3H); ^{19}F NMR (564 MHz, CDCl_3): δ = -62.1; ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 191.1, 156.2, 153.2, 136.3, 134.64, 134.56, 131.6, 130.1, 128.9, 128.5 (q, J = 3.8 Hz), 128.4 (q, J = 3.3 Hz), 126.7 (q, J = 33.7 Hz), 123.6 (q, J = 270.6 Hz), 114.9, 29.5.



3-Benzoyl-7-fluoro-1-methylquinoxalin-2(1H)-one (3j). Yellow solid; m.p. 169–170 °C; 87% yield (49.1 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.95 (dd, J = 8.4, 1.2 Hz, 2H), 7.92 (dd, J = 8.4, 6.0 Hz, 1H), 7.62–7.59 (m, 1H), 7.47–7.45 (m, 2H), 7.11–7.06 (m, 2H), 3.67 (s, 3H); ^{19}F NMR (564 MHz, CDCl_3): δ = –103.8; ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 191.5, 164.5 (d, J = 252.4 Hz), 153.4 (d, J = 3.8 Hz), 153.2, 135.6 (d, J = 11.9 Hz), 134.8, 134.3, 133.1 (d, J = 10.8 Hz), 130.0, 129.0 (d, J = 1.8 Hz), 128.8, 112.3 (d, J = 23.6 Hz), 101.1 (d, J = 28.0 Hz), 29.4; HRMS (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ Calcd For $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{F}^+$ 283.0877; Found 283.0876.

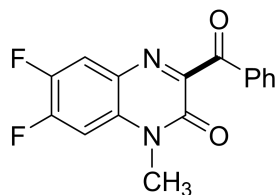


3-Benzoyl-1-methyl-7-(trifluoromethyl)quinoxalin-2(1H)-one (3k). Yellow solid; m.p. 181–182 °C; 82% yield (54.5 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.04 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.96 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.64–7.63 (m, 3H), 7.49 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 3.77 (s, 3H); ^{19}F NMR (564 MHz, CDCl_3): δ = –62.6; ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 191.2, 157.2, 153.1, 134.7, 134.5, 134.1, 133.9, 133.4 (q, J = 32.7 Hz), 131.9, 130.1, 128.9, 123.5 (q, J = 271.2 Hz), 120.8 (q, J = 3.7 Hz), 111.6 (q, J = 3.9 Hz), 29.4; HRMS (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ Calcd For $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{F}_3^+$ 333.0845; Found 333.0846.

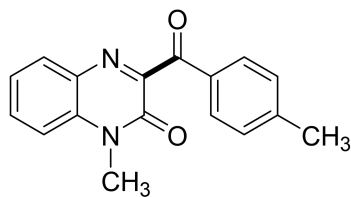


3-Benzoyl-1,6,7-trimethylquinoxalin-2(1H)-one (3l). Yellow solid; m.p. 161–162 °C; 90% yield (52.6 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.97 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 7.65 (s, 1H), 7.60 (t, J = 7.2 Hz, 1H), 7.46 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.16 (s, 1H), 3.71 (s, 3H), 2.45 (s, 3H), 2.35 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 192.1, 153.5, 153.4, 142.6, 135.2, 134.1, 133.4, 132.1, 131.0, 130.7, 130.1, 128.7, 114.6, 29.0, 20.9,

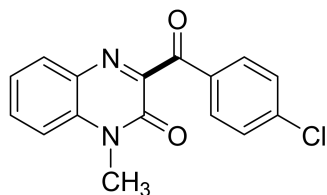
19.3.



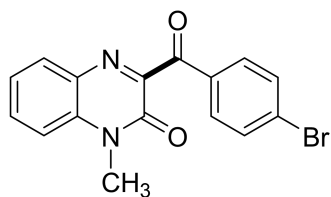
3-Benzoyl-6,7-difluoro-1-methylquinoxalin-2(1H)-one (3m). Yellow solid; m.p. 185–186 °C; 84% yield (50.4 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.94 (dd, J = 7.8, 1.2 Hz, 2H), 7.73 (dd, J = 9.6, 8.4 Hz, 1H), 7.63 (t, J = 7.2 Hz, 1H), 7.48 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.94 (dd, J = 11.4, 7.2 Hz, 1H), 3.69 (s, 3H); ^{19}F NMR (564 MHz, CDCl_3): δ = -127.1 (d, J = 24.1 Hz), -140.5 (d, J = 23.3 Hz); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 191.2, 155.1 (d, J = 4.0 Hz), 153.0, 152.8 (dd, J = 255.3, 14.5 Hz), 147.1 (dd, J = 247.8, 14.1 Hz), 134.7, 134.6, 131.5 (d, J = 10.3 Hz), 130.1, 128.9, 128.5 (dd, J = 9.0, 2.8 Hz), 118.6 (dd, J = 17.6, 1.9 Hz), 102.9 (d, J = 23.0 Hz), 29.7.



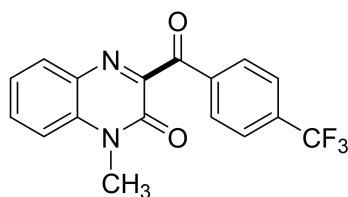
1-Methyl-3-(4-methylbenzoyl)quinoxalin-2(1H)-one (3q). White solid; m.p. 184–185 °C; 79% yield (44.0 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.90–7.89 (m, 1H), 8.87 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.66–7.63 (m, 1H), 7.39–7.37 (m, 2H), 7.26 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 3.72 (s, 3H), 2.40 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 191.5, 154.9, 153.3, 145.4, 133.9, 132.4, 132.2, 132.0, 130.9, 130.1, 129.4, 124.2, 114.1, 29.1, 21.9.



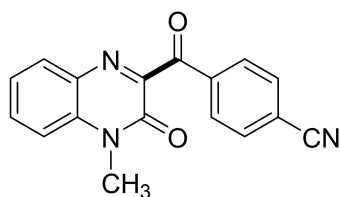
3-(4-Chlorobenzoyl)-1-methylquinoxalin-2(1H)-one (3r). Yellow solid; m.p. 181–182 °C; 89% yield (53.2 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.932–7.90 (m, 3H), 7.69–7.66 (m, 1H), 7.44 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.42–7.39 (m, 2H), 3.74 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 190.5, 154.0, 153.3, 140.9, 134.0, 133.4, 132.4, 132.2, 131.4, 131.1, 129.1, 124.4, 114.1, 29.2.



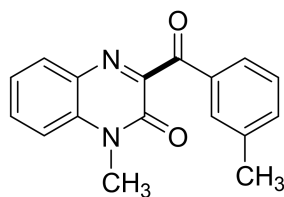
3-(4-Bromobenzoyl)-1-methylquinoxalin-2(1H)-one (3s). Yellow solid; m.p. 195–196 °C; 90% yield (61.8 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.91 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 7.84 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.68 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.61 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.42–7.40 (m, 2H), 3.74 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 190.8, 154.0, 153.4, 134.0, 133.8, 132.4, 132.23, 132.16, 131.5, 131.2, 129.8, 124.4, 114.2, 29.2.



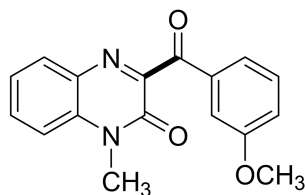
1-Methyl-3-(4-(trifluoromethyl)benzoyl)quinoxalin-2(1H)-one (3t). Yellow solid; m.p. 207–208 °C; 85% yield (56.5 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.10 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.93 (dd, J = 8.4, 1.8 Hz, 1H), 7.75 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.72–7.69 (m, 1H), 7.44–7.42 (m, 2H), 3.76 (s, 3H); ^{19}F NMR (564 MHz, CDCl_3): δ = –63.2; ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 190.7, 153.6, 153.4, 137.8, 135.3 (q, J = 32.6 Hz), 134.1, 132.7, 132.3, 131.3, 130.4, 125.8 (q, J = 4.0 Hz), 124.5, 123.6 (q, J = 271.0 Hz), 114.2, 29.2.



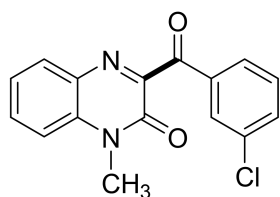
4-(4-Methyl-3-oxo-3,4-dihydroquinoxaline-2-carbonyl)benzonitrile (3u). Yellow solid; m.p. 211–212 °C; 92% yield (53.2 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.06 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.90 (dd, J = 8.4, 1.2 Hz, 1H), 7.76 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.72–7.69 (m, 1H), 7.43–7.41 (m, 2H), 3.74 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 190.2, 153.3, 153.0, 138.1, 134.1, 132.8, 132.5, 132.1, 131.2, 130.3, 124.5, 117.9, 117.1, 114.2, 29.2.



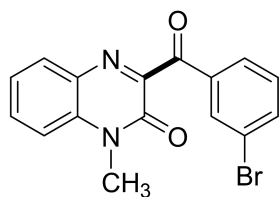
1-Methyl-3-(3-methylbenzoyl)quinoxalin-2(1H)-one (3v). Yellow solid; m.p. 146–147 °C; 80% yield (44.5 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.92 (dd, J = 7.8, 1.2 Hz, 1H), 7.79 (s, 1H), 7.75 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.68–7.65 (m, 1H), 7.43–7.39 (m, 3H), 7.36 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 3.74 (s, 3H), 2.39 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 192.2, 155.1, 153.4, 138.7, 135.2, 135.0, 134.0, 132.3, 132.1, 131.1, 130.4, 128.7, 127.4, 124.3, 114.1, 29.1, 21.4.



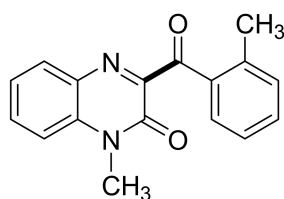
3-(3-Methoxybenzoyl)-1-methylquinoxalin-2(1H)-one (3w). Yellow solid; m.p. 131–132 °C; 64% yield (37.7 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.93 (dd, J = 8.4, 1.2 Hz, 1H), 7.69–7.66 (m, 1H), 7.59–7.58 (m, 1H), 7.47 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.42–7.40 (m, 2H), 7.36 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.18–7.16 (m, 1H), 3.86 (s, 3H), 3.75 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 191.7, 160.0, 154.8, 153.4, 136.3, 134.0, 132.3, 132.2, 131.1, 129.8, 124.3, 123.4, 121.2, 114.1, 113.5, 55.7, 29.2.



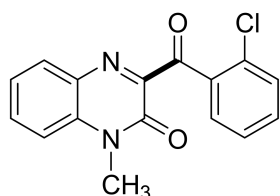
3-(3-Chlorobenzoyl)-1-methylquinoxalin-2(1H)-one (3x). Yellow solid; m.p. 126–127 °C; 91% yield (54.4 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.90 (s, 1H), 7.86 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.81 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.65–7.62 (m, 1H), 7.53 (dd, J = 7.8, 0.6 Hz, 1H), 7.37 (q, J = 8.4 Hz, 3H), 3.70 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 190.4, 153.6, 153.2, 136.4, 134.9, 134.0, 133.8, 132.4, 132.0, 130.9, 130.0, 129.6, 128.1, 124.3, 114.1, 29.1.



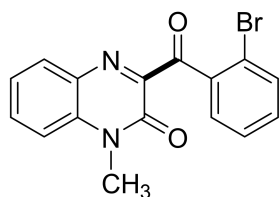
3-(3-Bromobenzoyl)-1-methylquinoxalin-2(1H)-one (3y). Yellow solid; m.p. 138–139 °C; 85% yield (58.3 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.07–8.06 (m, 1H), 7.88–7.86 (m, 2H), 7.70–7.63 (m, 2H), 7.39–7.36 (m, 2H), 7.34–7.31 (m, 1H), 3.70 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 190.3, 153.5, 153.2, 136.9, 136.6, 133.8, 132.5, 132.4, 132.0, 130.9, 130.3, 128.6, 124.3, 122.9, 114.1, 29.1.



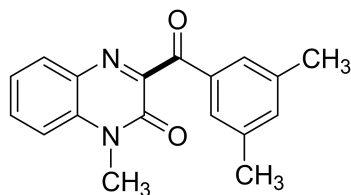
1-Methyl-3-(2-methylbenzoyl)quinoxalin-2(1H)-one (3z). Yellow solid; m.p. 104–105 °C; 74% yield (41.2 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.90 (dd, J = 8.4, 1.2 Hz, 1H), 7.66–7.63 (m, 1H), 7.60 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.45–7.42 (m, 1H), 7.40–7.38 (m, 2H), 7.32 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.22 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 3.72 (s, 3H), 2.68 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 194.1, 155.8, 153.4, 140.8, 134.3, 133.9, 133.0, 132.3, 132.1, 132.0, 131.0, 125.7, 124.2, 114.1, 29.1, 21.8.



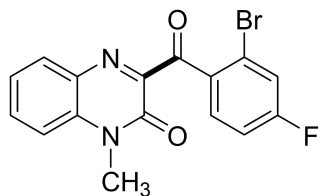
3-(2-Chlorobenzoyl)-1-methylquinoxalin-2(1H)-one (3aa). Yellow solid; m.p. 131–132 °C; 84% yield (50.2 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.89–7.86 (m, 2H), 7.65–7.63 (m, 1H), 7.47 (td, J = 7.2, 1.2 Hz, 1H), 7.42–7.34 (m, 4H), 3.71 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 191.6, 154.0, 153.3, 136.1, 134.2, 133.6, 133.3, 132.5, 132.4, 131.6, 131.3, 130.5, 127.2, 124.2, 114.1, 29.1.



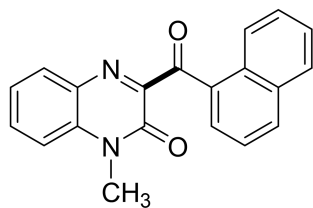
3-(2-Bromobenzoyl)-1-methylquinoxalin-2(1*H*)-one (3ab). Yellow solid; m.p. 119–120 °C; 81% yield (55.6 mg). ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.85 (dd, *J* = 7.8, 1.2 Hz, 1H), 7.80 (dd, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 1H), 7.65–7.63 (m, 1H), 7.57 (dd, *J* = 7.8, 1.2 Hz, 1H), 7.44 (td, *J* = 7.2, 1.2 Hz, 1H), 7.39–7.34 (m, 3H), 3.70 (s, 3H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 192.3, 153.3, 153.2, 138.4, 134.3, 133.6, 133.4, 132.6, 132.4, 131.8, 131.4, 127.7, 124.2, 121.4, 114.1, 29.1.



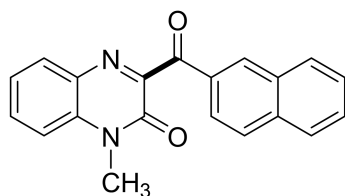
3-(3,5-Dimethylbenzoyl)-1-methylquinoxalin-2(1*H*)-one (3ac). Yellow solid; m.p. 173–174 °C; 85% yield (49.7 mg). ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.92 (dd, *J* = 8.4, 1.2 Hz, 1H), 7.68–7.65 (m, 1H), 7.56 (s, 2H), 7.41–7.39 (m, 2H), 7.24 (s, 1H), 3.73 (s, 3H), 2.33 (s, 6H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 192.4, 155.3, 153.4, 138.5, 136.2, 135.0, 133.9, 132.3, 132.0, 131.0, 127.7, 124.2, 114.1, 29.1, 21.3; HRMS (ESI) *m/z*: [M+H]⁺ Calcd For C₁₈H₁₇N₂O₂⁺ 293.1285; Found 293.1280.



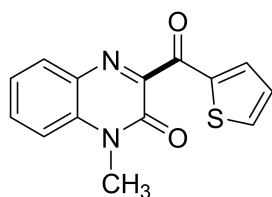
3-(2-Bromo-4-fluorobenzoyl)-1-methylquinoxalin-2(1*H*)-one (3ad). Yellow solid; mp 182–183 °C; 87% yield (62.8 mg). ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.89–7.86 (m, 2H), 7.67 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.40–7.38 (m, 2H), 7.34 (dd, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 1H), 7.19–7.16 (m, 1H), 3.72 (s, 3H); ¹⁹F NMR (564 MHz, CDCl₃): δ = –104.4; ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 191.1, 164.5 (d, *J* = 256.7 Hz), 153.4, 153.3, 134.7 (d, *J* = 3.3 Hz), 134.3, 133.9 (d, *J* = 9.6 Hz), 132.7, 132.5, 131.5, 124.3, 122.6 (d, *J* = 9.8 Hz), 121.2 (d, *J* = 24.4 Hz), 115.3 (d, *J* = 21.3 Hz), 114.1, 29.1; HRMS (ESI) *m/z*: [M+H]⁺ Calcd For C₁₆H₁₁N₂O₂BrF⁺ 360.9982; Found 360.9985.



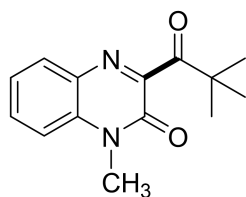
3-(1-Naphthoyl)-1-methylquinoxalin-2(1H)-one (3ae). Yellow solid; m.p. 176–177 °C; 75% yield (47.2 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 9.15 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 8.06 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.92–7.90 (m, 2H), 7.87–7.86 (m, 1H), 7.70–7.67 (m, 1H), 7.66–7.64 (m, 1H), 7.58 (t, J = 7.2 Hz, 1H), 7.45 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.40–7.38 (m, 2H), 3.73 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 194.1, 155.8, 153.6, 134.9, 134.1, 134.0, 133.0, 132.4, 132.1, 131.6, 131.2, 131.1, 129.0, 128.6, 126.9, 126.3, 124.32, 124.30, 114.1, 29.1.



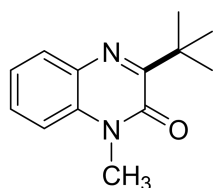
3-(2-Naphthoyl)-1-methylquinoxalin-2(1H)-one (3af). Yellow solid; m.p. 184–185 °C; 85% yield (53.4 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.41 (s, 3H), 8.13 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.95 (t, J = 9.0 Hz, 2H), 7.89 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.70 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.61 (t, J = 7.2 Hz, 1H), 7.52 (t, J = 7.2 Hz, 1H), 7.44–7.42 (m, 2H), 3.78 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 191.9, 155.0, 153.6, 136.3, 134.1, 133.1, 132.5, 132.43, 132.40, 132.2, 131.2, 130.0, 129.2, 128.9, 128.0, 127.0, 124.6, 124.4, 114.1, 29.2.



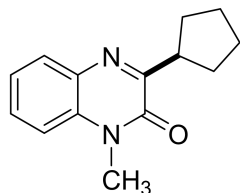
1-Methyl-3-(thiophene-2-carbonyl)quinoxalin-2(1H)-one (3ag). Yellow solid; m.p. 142–143 °C; 70% yield (37.8 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.92 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.79–7.76 (m, 2H), 7.69–7.66 (m, 1H), 7.41–7.38 (m, 2H), 7.15–7.13 (m, 1H), 3.74 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 183.1, 153.0, 152.8, 141.7, 136.21, 136.16, 134.2, 132.6, 131.9, 131.1, 128.4, 124.3, 114.1, 29.3.



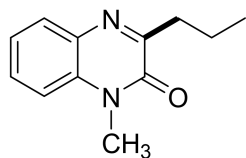
1-Methyl-3-pivaloylquinoxalin-2(1H)-one (3ai). Yellow solid; m.p. 137–138 °C; 70% yield (34.2 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.87 (dd, J = 7.8, 1.2 Hz, 1H), 7.64–7.61 (m, 1H), 7.39–7.37 (m, 1H), 7.35 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 3.70 (s, 3H), 1.36 (s, 9H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 208.3, 156.6, 153.1, 133.6, 132.2, 131.6, 130.8, 124.2, 114.0, 44.5, 29.0, 26.5.



3-(tert-Butyl)-1-methylquinoxalin-2(1H)-one (3ai'). Yellow solid; m.p. 121–122 °C; 80% yield (34.6 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.83 (dd, J = 7.8, 1.2 Hz, 1H), 7.52–7.49 (m, 1H), 7.32–7.30 (m, 1H), 7.27 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 3.67 (s, 3H), 1.49 (s, 9H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 165.4, 153.9, 133.5, 132.3, 130.3, 129.6, 123.3, 113.4, 39.6, 28.9, 28.0.

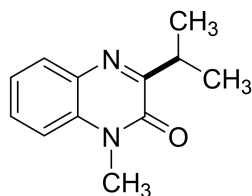


3-Cyclopentyl-1-methylquinoxalin-2(1H)-one (3aj'). Yellow solid; m.p. 129–130 °C; 49% yield (22.4 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.81 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.49 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.31 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.27 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 3.67 (s, 3H), 2.09–2.04 (m, 2H), 1.95–1.90 (m, 2H), 1.84–1.80 (m, 2H), 1.74–1.70 (m, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 163.8, 155.1, 133.1, 132.8, 129.8, 129.4, 123.4, 113.5, 42.8, 30.9, 29.1, 26.0.

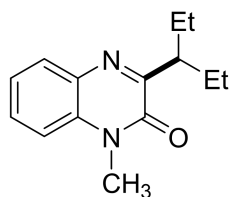


1-Methyl-3-propylquinoxalin-2(1H)-one (3ak'). Yellow solid; m.p. 101–102 °C;

47% yield (19.0 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.84 (dd, J = 7.8, 1.2 Hz, 1H), 7.54–7.51 (m, 1H), 7.35–7.32 (m, 1H), 7.30 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 3.71 (s, 3H), 2.93 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 1.86–1.80 (m, 2H), 1.05 (t, J = 7.8 Hz, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 161.4, 155.1, 133.3, 132.8, 129.74, 129.69, 123.7, 113.7, 36.4, 29.2, 20.4, 14.2.



3-Isopropyl-1-methylquinoxalin-2(1H)-one (3al'). White solid; m.p. 114–115 °C; 36% yield (14.6 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.83 (dd, J = 7.8, 1.2 Hz, 1H), 7.51–7.48 (m, 1H), 7.32–7.30 (m, 1H), 7.27 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 3.69 (s, 3H), 3.65–7.58 (m, 1H), 1.31 (d, J = 7.2 Hz, 6H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 165.1, 154.6, 133.1, 132.9, 129.9, 129.5, 123.5, 113.6, 31.3, 29.1, 20.3.



1-Methyl-3-(pentan-3-yl)quinoxalin-2(1H)-one (3am'). Yellow oil; 34% yield (15.7 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.84 (dd, J = 7.8, 1.2 Hz, 1H), 7.52–7.49 (m, 1H), 7.33–7.31 (m, 1H), 7.28 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 3.70 (s, 3H), 3.37–7.32 (m, 1H), 1.90–1.84 (m, 2H), 1.73–1.67 (m, 2H), 0.88 (t, J = 7.8 Hz, 6H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 163.9, 155.2, 132.95, 132.92, 129.9, 129.5, 123.5, 113.6, 44.7, 29.2, 25.8, 12.1.

2.7 本章小结

开发了在温和的反应条件下,通过可见光促进喹喔啉-2(1H)酮和芳醛的交叉脱氢偶联来合成 3-酰基喹喔啉-2-(1H)酮的方法。与现有的合成 3-酰基喹喔啉-2-(1H)酮的方法相比,该方法具有几个优点,如不需要外部光催化剂、反应条件温和以及喹喔啉-2(1H)-酮与芳醛官能团相容性良好。通过控制实验及反应中间体捕获对反应机理进行了初步研究,实验结果表明该反应经历自由基反应历程,喹

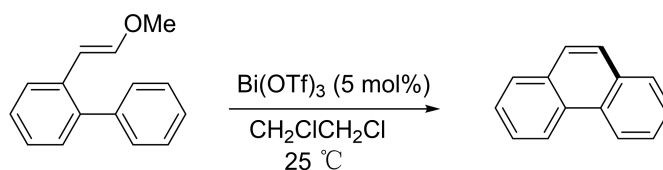
喔啉-2-(1*H*)酮和其酰基化产物 3-酰基化喹喔啉-2-(1*H*)酮可充当能量转移光催化剂。

第3章 无外加光敏剂条件下光促进的菲环及萘环合成

3.1 研究背景

菲环广泛存在于各种天然产物中,它可用于合成药用有益分子、染料、塑料、农药以及炸药^[115]。该多环芳烃(菲)是非极性分子,具有不带电以及稳定性良好等特点,天然存在的以及化学合成的含菲分子在药物研究具有重要意义,因为它具有抗癌、抗真菌^[116]、抗炎^[117]、抗血小板^[118]、抗细胞毒^[119]、抗精神病、抗氧化^[120]和抗微生物^[121]等药理特性。

2014年,Takai 课题组^[122]研究了三氟甲磺酸铋(III)催化 2-(2-芳基苯基)乙烯基醚合成菲。该反应还可应用于其他多环芳烃(PAHs)的构建,如白杨烯、螺旋烯和具有菲骨架的茈。该方法具有反应前体容易获得、操作简单、反应效率高的优点(Scheme 3-1)。



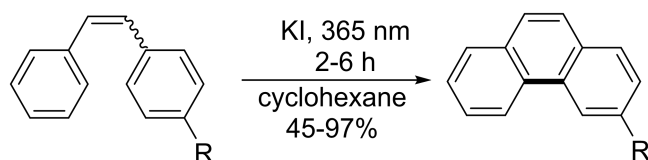
Scheme 3-1 2-(2-芳基苯基)乙烯基醚环化合成菲

2015年,Shibuya 课题组^[123]研究了钌催化 2-乙炔基二芳基环异构化反应。该反应以氯苯为溶剂、[η^6 -(*p*-cymene)RuCl₂(PR₃)]作催化剂、AgX 做促进剂,高产率构筑菲环(Scheme 3-2)。



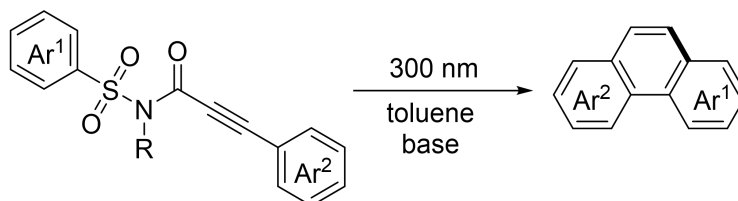
Scheme 3-2 2-乙炔基二芳基环异构化反应

2016年,Watanabe 课题组^[124]研究了碘化钾催化二苯乙烯衍生物的环化反应。与传统的合成方法相比,这种方法所需的反应时间更短,产物的产率更高,并且碘化钾容易处理(Scheme 3-3)。

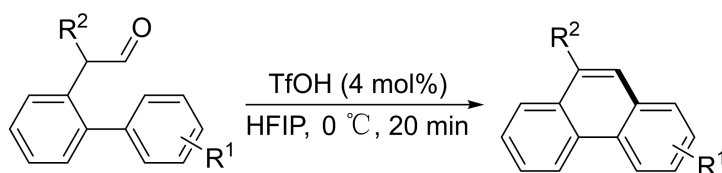


Scheme 3-3 碘化钾催化二苯乙烯衍生物环化反应

2017 年, Xia 课题组^[125]报道了 3-芳基-*N*-(芳基磺酰基)丙酰胺制备菲及其衍生物的方法。机理研究表明, 该过程涉及芳基迁移、C-C 偶联、1,3-氢转移、脱硫和消除反应。此外, 该方案允许使用流动反应器进行放大实验(Scheme 3-4)。

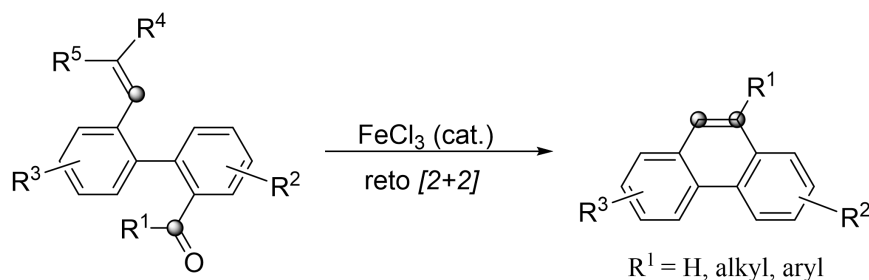
Scheme 3-4 3-芳基-*N*-(芳基磺酰基)丙酰胺合成菲及其衍生物

2017 年, Ichikawa 课题组^[126]发展了 Brønsted 酸催化 1,1,1,3,3,3-六氟丙烷-2-醇脱水芳构化合成菲及其衍生物。该方法可应用于多环芳烃合成(Scheme 3-5)。



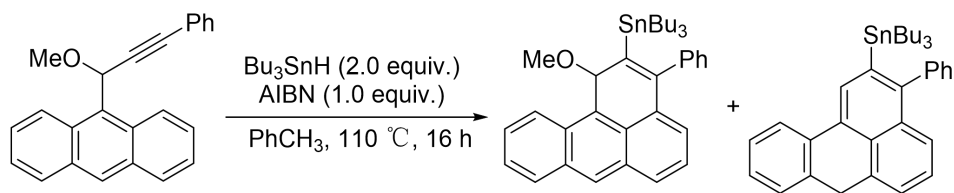
Scheme 3-5 酸催化 1,1,1,3,3,3-六氟丙烷-2-醇芳构化合成多环芳烃

2017 年, Schindler 课题组^[127]设计了铁(III)催化的羰基-烯烃复分解反应合成多环芳烃, 这种方法具有操作简单、官能团耐受性好、区域选择性高等优点, 反应过程中能捕获到反应中间体(Scheme 3-6)。



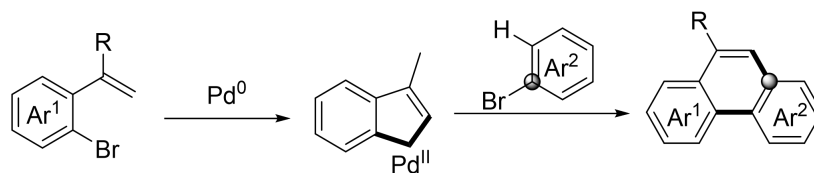
Scheme 3-6 铁(III)催化羰基-烯烃复分解合成多环芳烃

2018 年, Alabugin 课题组^[128]开发了自由基环化合成多环芳香化合物的反应, 炔基环化合成了 Bu₃Sn 取代的萘、苯、蒽等化合物(Scheme 3-7)。



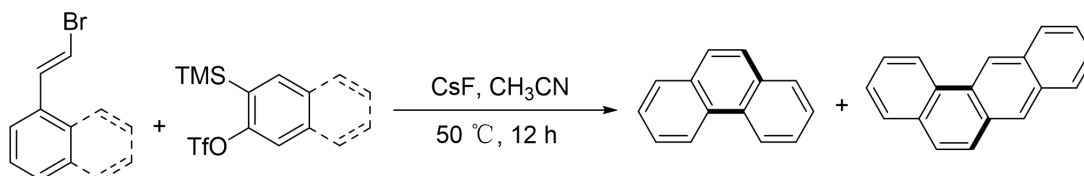
Scheme 3-7 自由基环化合成多环化合物

2019 年, Lin 课题组^[129]实现了邻乙烯基溴苯与芳香族溴化物偶联合成多环芳香化合物的方法。以 32%–86% 的产率合成了 42 例多环芳香化合物, 反应过程中具有良好的区域选择性(Scheme 3-8)。



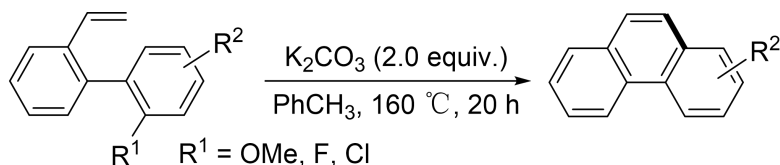
Scheme 3-8 邻乙烯基溴苯与芳香族溴化物偶联合成多环芳香化合物

2019 年, Lin 课题组^[130]开发了一种由 β -溴乙烯基芳烃合成多环芳烃化合物的方法。反应通过简单的芳构化可以直接构建菲和 1,2-苯并菲等多环芳烃(Scheme 3-9)。



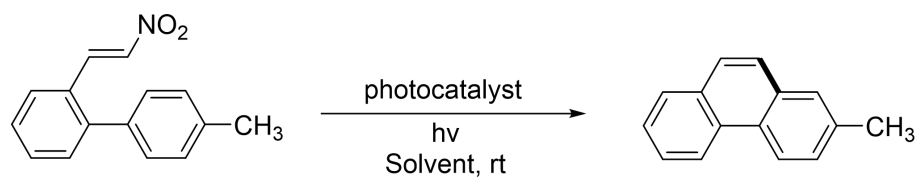
Scheme 3-9 芳构化合成多环芳烃化合物

2022 年, Tobisu 课题组^[131]报道了活化 2-乙烯基联苯合成菲及其衍生物的方法。以 60%–94% 的产率合成了大批量的多环芳香化合物(Scheme 3-10)。



Scheme 3-10 活化 2-乙烯基联苯合成多环化合物

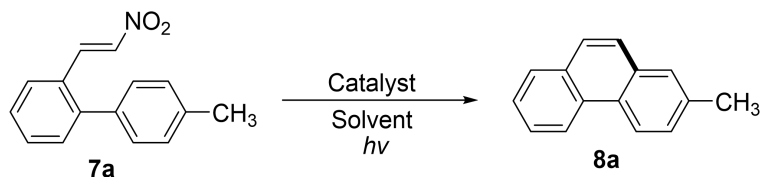
上述反应大多需要金属催化剂且反应条件较为苛刻操作复杂, 对环境不友好。本工作旨在探索更加绿色简便的合成菲及其衍生物的方法, 尝试使用 2-(4-甲基)苯基硝基苯乙烯为底物, 在无外加光敏剂条件下, 利用光照激发反应, 脱硝基环化构建菲环。



Scheme 3-11 光促进的菲及其衍生物的合成

3.2. 反应条件优化

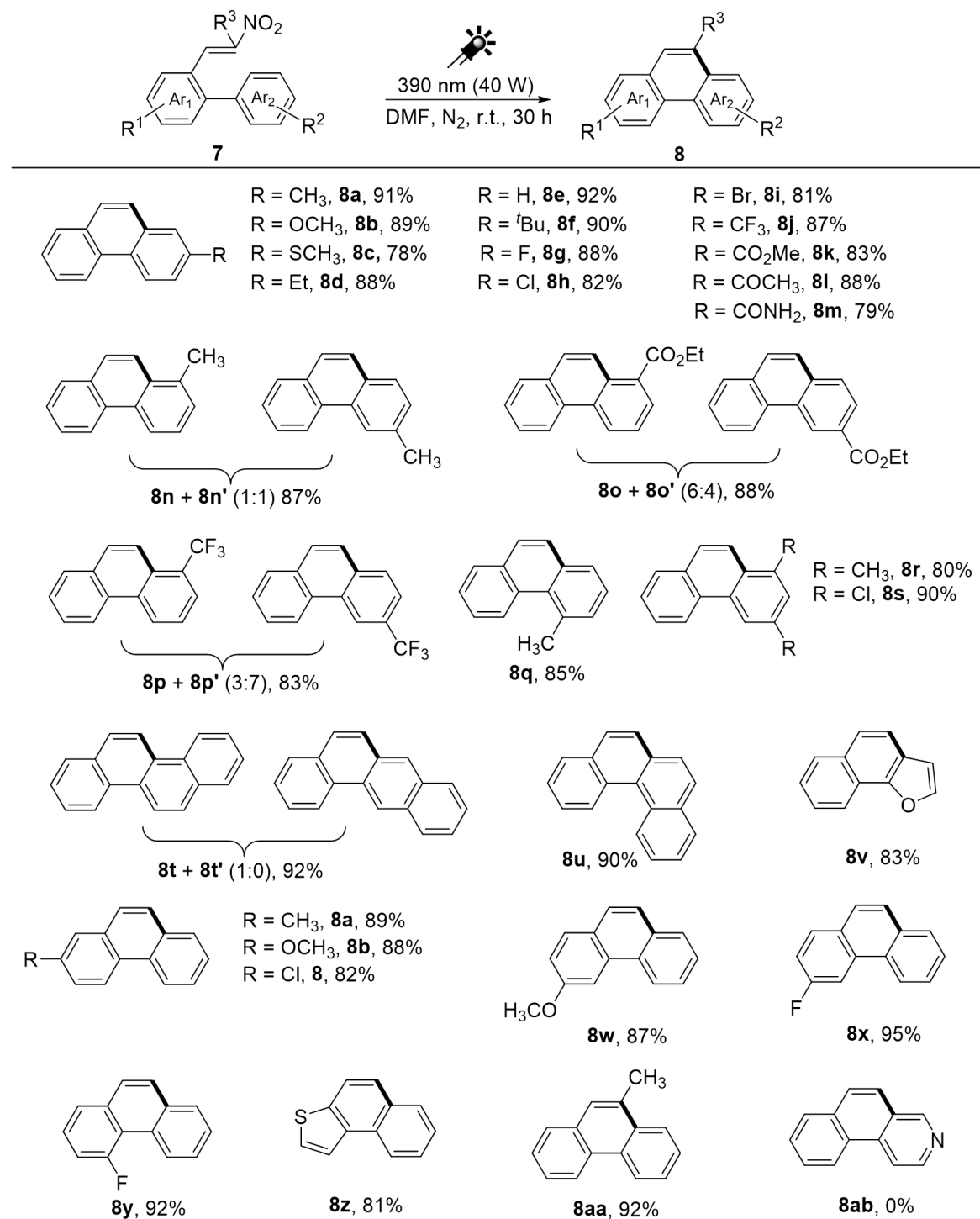
为了实现该想法，选择了 2-(4-甲基)苯基硝基苯乙烯作为模板反应底物。在 $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ 作为光敏剂条件下，将 **7a** 和 *N,N*-二甲基甲酰胺(2.0 mL)加入反应管中，氮气保护封闭反应管。在室温下用 10W 蓝光 LED (410 nm) 照射 30 小时，以 71% 的收率得到所需的产物 **8a** (Table 3-1, entry 1)。分别用 *fac*- $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 和 Eosin Y 作为光敏剂，在相同的反应条件下，分别以 62 % 和 64 % 的收率得到所需的产物 **8a** (entries 2 and 3)。令人欣喜的是，在无外加光敏剂条件下，也能以 61 % 的收率得到所需的产物 **8a** (entry 4)，使反应体系更加绿色环保。为了提高该反应的产率，对光源的波长和光源的功率进行了筛选。实验现象表明，当用紫外光照射时，反应产率比蓝光照射时反应产率高，提高光源的功率，反应产率也随之提高，分别以 56%、73%、70%、91% 的产率得到所需产物 **8a** (entries 5–8)。并且在黑暗中反应或者黑暗中加热至 80℃ 进行反应时，没有产物 **8a** 的生成 (entry 9)，这表明光照对该反应至关重要。当反应在空气中进行时，**8a** 产率降低为 73 % (entry 10)。进一步研究反应溶剂对反应产率的影响，大多数溶剂在该反应中均存在反应活性，分别筛选了二氯甲烷、1,2-二氯甲烷、二甲基亚砜、丙酮、乙腈、四氢呋喃和甲苯这七种溶剂，都以良好的产率得到所需的产物 **8a** (entries 11–17)。在相同反应条件下，缩短反应时间至 24 小时或者延长反应时间到 36 小时，分别以 78 % 和 90 % 的收率得到所需的产物 **8a** (entry 18)。在筛选了光源的不同波长、光源的功率以及反应时间后，在室温下，将 **7a** (0.2 mmol) 和 *N,N*-二甲基甲酰胺(2.0 mL)投入反应管中，氮气保护封闭反应管，在 40 W 紫外光 LED (390 nm) 照射下反应 30 小时是该反应的最佳条件 (entry 8)。

Table 3-1 反应条件的优化 ^a

Entry	Photocatalyst	LED (nm)	Solvent	Yield(%) ^b
1	Ru(bpy) ₃ Cl ₂	410 (10 W)	DMF	71
2	<i>fac</i> -Ir(ppy) ₃	410 (10 W)	DMF	62
3	Eosin Y	410 (10 W)	DMF	64
4	-	410 (10 W)	DMF	61
5	-	425 (10 W)	DMF	56
6	-	390 (10 W)	DMF	73
7	-	370 (10 W)	DMF	70
8	-	390 (40 W)	DMF	91
9	-	In dark	DMF	0 ^c , 0 ^d
10	-	390 (40 W)	DMF	73 ^e
11	-	390 (40 W)	CH ₂ Cl ₂	77
12	-	390 (40 W)	ClCH ₂ CH ₂ Cl	81
13	-	390 (40 W)	DMSO	80
14	-	390 (40 W)	Acetone	67
15	-	390 (40 W)	CH ₃ CN	74
16	-	390 (40 W)	THF	78
17	-	390 (40 W)	Toluene	64
18	-	390 (40 W)	DMF	78 ^f , 90 ^g

^aReaction conditions: **7a** (0.2 mmol), solvent (2.0 mL) and photocatalyst (2 mol%) at room temperature in N₂ atmosphere under LED irradiation for 30 h. ^bIsolated yield. ^cIn dark. ^dIn dark, 80 °C. ^eIn air atmosphere. ^fIrradiation for 24 h. ^gIrradiation for 36 h.

3.3 反应底物拓展

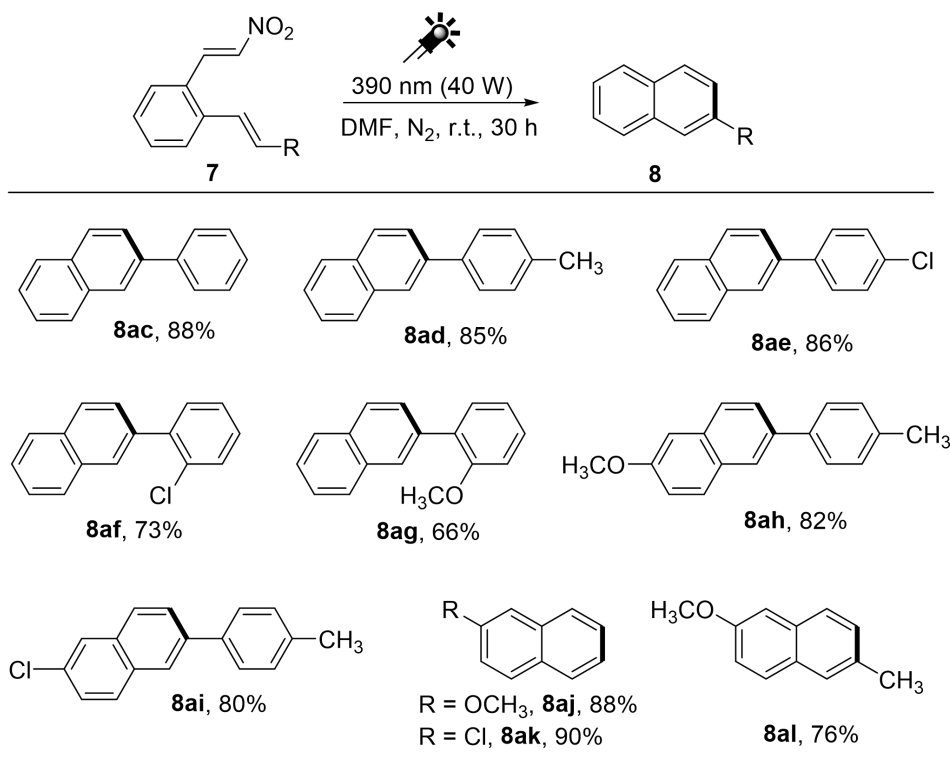


The scope of *N*-heteroarenes ^{a,b}: Reaction conditions: R-2-(2-nitrovinyl)-1,1'-biphenyl (**7**, 0.2 mmol) in the solvent of DMF (2.0 mL) was irradiated with kessil lamp (390 nm, 40 W) in a sealed tube under N₂ atmosphere at room temperature for 30 h. ^bIsolated yield

Scheme 3-12 底物拓展 I ^{a,b}

在优化的反应条件下，研究了 2-苯基硝基苯乙烯（**7**）的底物范围，结果总

结在 Scheme 3-12 中。在原料中 Ar₂ 苯环的 4 位上，无论是给电子基团还是吸电子基团(例如-OMe、CH₃、^tBu、SCH₃、CO₂Me、F、-Cl 和-CF₃ 等)都能顺利发生反应，并且以 79%–92%的产率分离出所需的关环产物 **8a–8m**。同时，在原料中 Ar₁ 苯环的 4 位上，也能顺利合成产物。在原料中 Ar₂ 苯环的间位取代基所得产物存在位点选择性 (例如-CH₃、-CO₂Et 和-CF₃)，在优化的条件下顺利发生反应，以 87%、88%和 83%的产率得到所需的产物 **8n : 8n'** (1:1)、**8o : 8o'** (6:4)、**8p : 8p'** (3:7)。苯环二取代的菲在该方案中也表现良好，分别以 80%和 90%的产率提供相应的产物 **8r** 和 **8s**。对于稠环芳烃， α -位活性更高选择性更好，反应产物全部在 α -位关环 **8t : 8t'** (1:0)，可从单晶中得到证明。在原料中 Ar₂ 苯环的 2 位、原料中 Ar₁ 苯环的 5 位和 6 位上，也能在优化的条件下顺利反应，以 85%–95%的产率得到所需的产物 **8q, 8w–8y**，并且底物的电子和空间效应可以忽略。杂环芳烃、原料中烯烃上的取代基的反应也能顺利完成反应，分别以 92%、81%和 83%的产率提供相应的产物 **8v, 8z 和 8aa**。遗憾的是，*N* 杂环的菲在当前条件下不能进行反应，没有检测到目标产物，并且回收了起始材料。



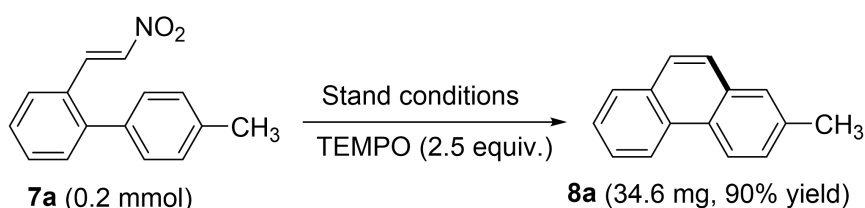
The scope of *N*-heteroarenes ^{a,b}: ^aReaction conditions: *R*-1-(2-nitrovinyl)benzene (**7**, 0.2 mmol) in the solvent of DMF (2.0 mL) was irradiated with kessil lamp (390 nm, 40 W) in a sealed tube under N₂ atmosphere at room temperature for 30 h. ^bIsolated yield

Scheme 3-13 底物拓展 II ^{a,b}

紧接着,在标准反应条件下,还探究了 2-烯基硝基苯乙烯的底物范围,结果如 Scheme 3-13 所示。在优化的反应条件下,多种含有富电子和贫电子取代基的烯炔反应顺利,以良好至优异的产率得到相应的产物 (**8ac–8ag**)。芳香烃的空间位阻效应对关环反应的影响很小。两个苯环均有取代基的原料在该转化中也能顺利反应,以 82%–80%的产率得到所需的产物 **8ah–8ai**。值得注意的是,可以以良好的产率(76%–90%)生成一取代(**8aj**、**8ak**)和二取代(**8al**)的萘。

3.4 反应机理的探究

3.4.1 自由基淬灭实验

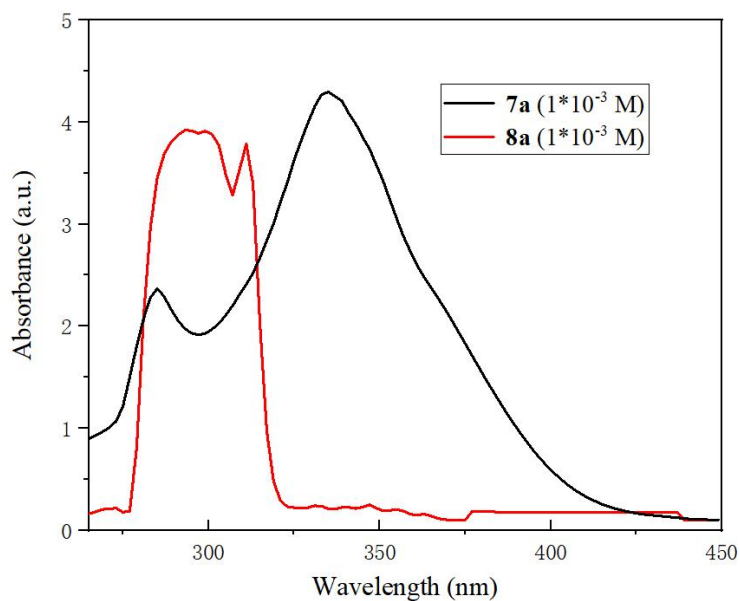


Scheme 3-14 **7a** 与 TEMPO 的自由基捕获实验

通过自由基淬灭实验探究可能的机理,如 Scheme 3-14 所示。称取 2-(4-甲基)苯基硝基苯乙烯(**7a**, 47.9 mg, 0.2 mmol), 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO, 78.1 mg, 0.5 mmol, 2.5 equiv.), 加入 *N,N*-二甲基甲酰胺(2.0 mL), 投入反应试管中, 氮气保护封闭反应管。在紫外光(390 nm, 40 W)照射下, 室温搅拌反应 30 小时。反应结束后, TLC 点板跟踪, 分子内关环反应顺利进行没有被抑制, 以 90%的产率得到白色固体 **8a**, 表明这一反应过程不经历自由基过程。

3.4.2 紫外-可见吸收光谱

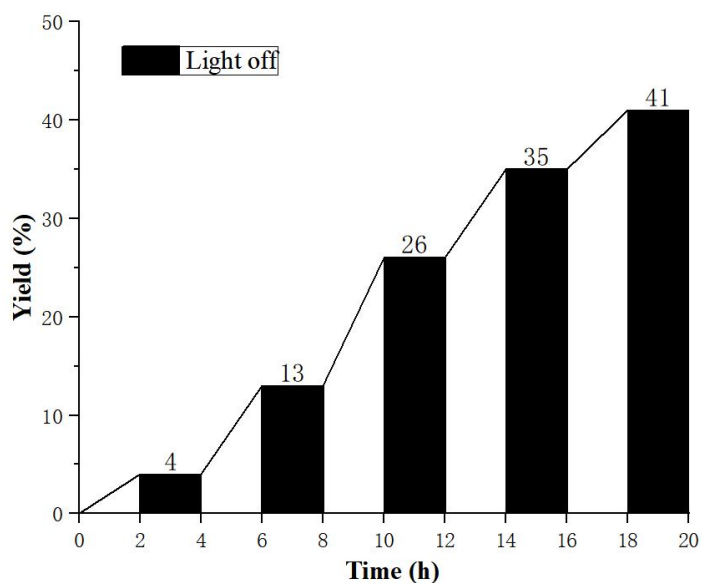
用紫外可见光 U-4100 分光光度计上测定了 **7a** (1×10^{-3} M)谱和 **8a** (1×10^{-3} M)在的 *N,N*-二甲基甲酰胺溶液中的紫外-可见吸收光谱, 如 Scheme 3-15 所示。**7a** 的吸收光谱在 340 nm 处有最大值, **8a** 的吸收光谱在 300 nm 处有最大值, **7a** 和 **8a** 的吸收范围从 275 nm 到 450 nm, 这与实验中使用的 LED 波长 (390 nm)一致。



Scheme 3-15 紫外-可见吸光光谱

3.4.3 开关灯实验

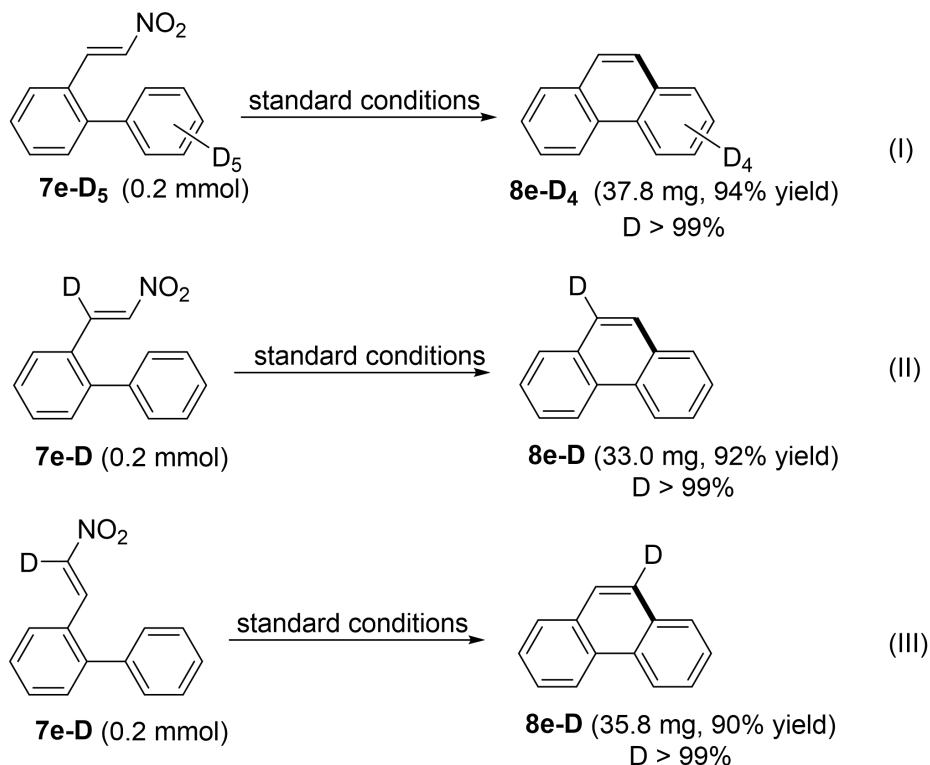
称取 2-(4-甲基)苯基硝基苯乙烯(**7a**, 47.9 mg, 0.2 mmol)放入反应管中, 加入 *N,N*-二甲基甲酰胺 (2mL), 氮气保护封闭反应管。在紫外光(390 nm, 40 W)照射下, 室温搅拌反应 2 小时取样, 使用 GC-MS 检测生成物产率, 然后在黑暗条件下氮气保护继续反应 2 小时取样检测。可以看出光照条件下生成物产率逐渐增加, 而不光照条件下产率无明显变化, 由此可以证明持续光照对该反应是必要的。



Scheme 3-16 开关灯实验

3.4.4 同位素标记实验

(1) 同位素标记实验



Scheme 3-17 同位素标记实验

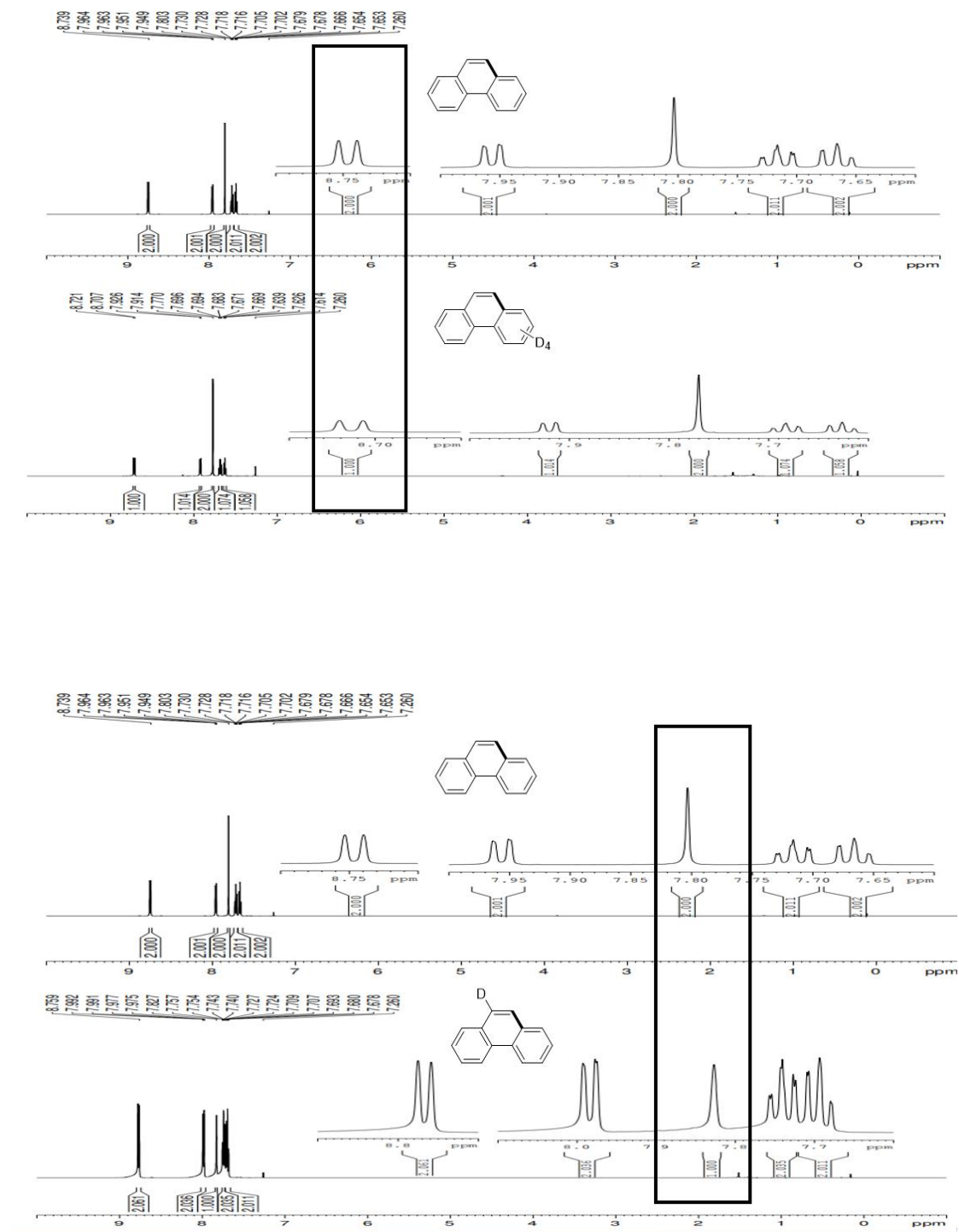
(2) 同位素标记实验核磁数据

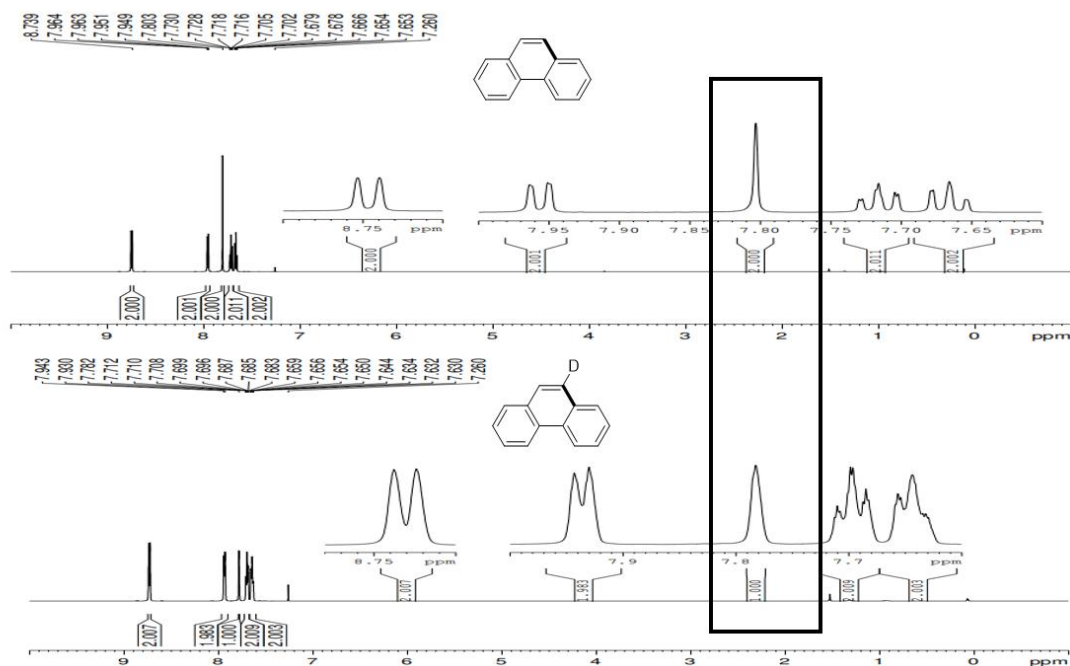
Phenanthrene-*d*₄ (8e-D₄) (I). White solid; 94% yield (37.8 mg). ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.71 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.92 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.77 (s, 2H), 7.70–7.67 (m, 1H), 7.63 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H).

Phenanthrene-9-*d* (8e-D) (II). White solid; 92% yield (33.0 mg). ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.77 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.98 (dd, *J* = 7.8, 1.2 Hz, 2H), 7.83 (s, 1H), 7.74 (td, *J* = 7.2, 1.2 Hz, 2H), 7.71–7.68 (m, 2H).

Phenanthrene-9-*d* (8e-D) (III). White solid; 90% yield (35.8 mg). ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.73 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.94 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.78 (s, 1H), 7.71–7.68 (m, 2H), 7.66–7.63 (m, 2H).

(3) 同位素标记实验核磁图

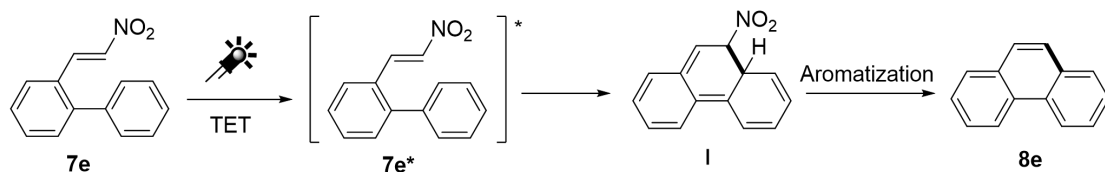




Scheme 3-18 同位素标记实验核磁图

为了进一步探究该反应的机理，对 **7e** 进行了不同位置的同位素标记实验。在标准反应条件下，同位素标记的 **7e-D₅** (I)、**7e-D** (II)和 **7e-D** (III)分别以 94%、92%和 90%的产率转化为 **8e-D₄** (I)、**8e-D** (II)和 **8e-D** (III)。从核磁 Scheme 3-18 中可以看出，反应过程中苯环上的 C-D 键参与反应，双键上的 C-D 键在反应中不受影响。

3.4.5 可能的反应机理

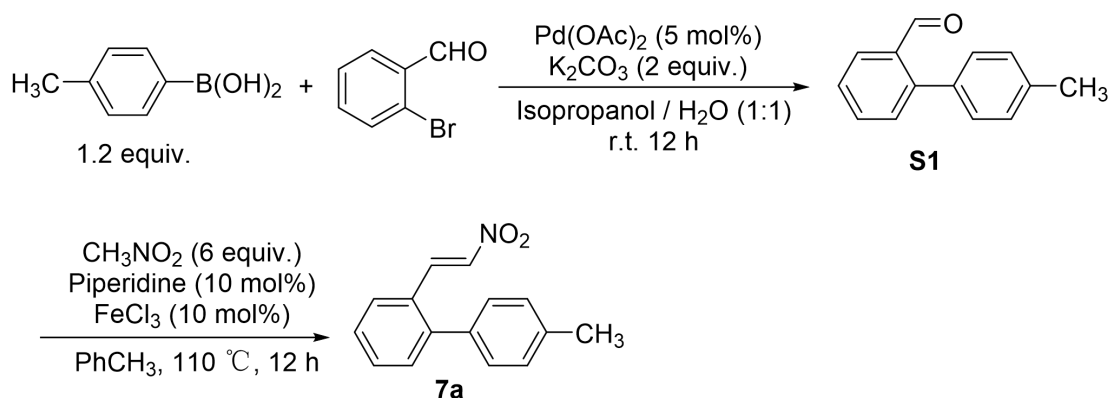


Scheme 3-19 可能的反应机理

根据上述实验和文献报道，提出了合理的反应机制，如 Figure 3-19 所示。首先，在紫外 LED 照射下，**7a** 被激发到激发态 **7a***，经历环加成反应得到中间体 I，接下来脱硝基得到产物 **8e**。猜测脱硝基过程生成亚硝酸盐，但具体机理还有待进一步研究。

3.5 实验部分

3.5.1 4-甲基-2-(2-硝基乙烯) 1-1-联苯 (7a) 的制备

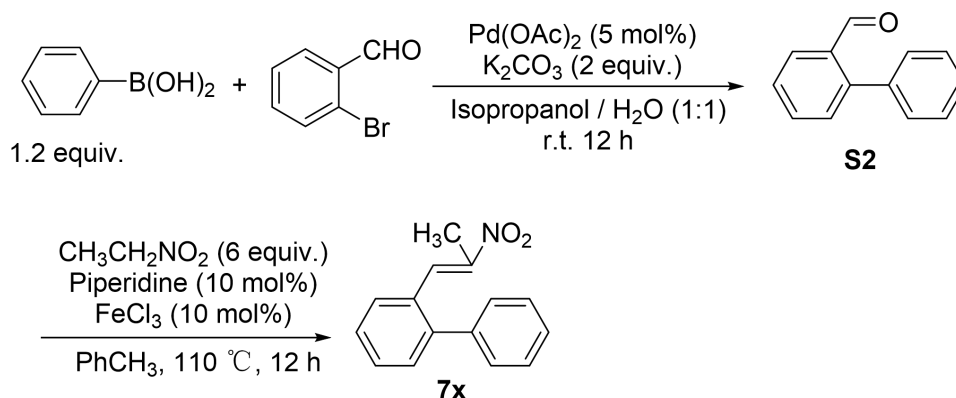


Scheme 3-20 4-甲基-2-(2-硝基乙烯) 1-1-联苯 (**7a**) 的制备

S1 的合成: 称取邻溴苯甲醛 (1.8502 g, 10.0 mmol), 对甲基苯硼酸 (1.6315 g, 12.0 mmol, 1.2 equiv.), 碳酸钾 (2.764 g, 20.0 mmol, 2.0 equiv.)和醋酸钯 (2.764 g, 20.0 mmol, 2.0 equiv.)加入干燥后的耐压瓶中, 然后加入异丙醇 (6 mL) 和水 (6 mL)。在室温下密闭搅拌反应 12 h。TLC 点板跟踪, 反应完成后, 加入 H₂O (50 mL) 稀释反应液, 然后用 EtOAc (50 mL) 萃取混合物 3 次。合并的有机相用无水 Na₂SO₄ 干燥, 加入适量硅胶用旋转蒸发仪减压蒸馏浓缩。用 PE/EA (100:1, V/V) 作为展开剂, 柱层析法分离纯化混合物, 减压蒸馏浓缩得到黄色固体 **S1** (1.8847 g, 94%的产率)。

7a 的合成: 称取 **S1** (1.7662 g, 9.0 mmol), 硝基甲烷 (3.2962 g, 54.0 mmol, 6.0 equiv.), 哌啶 (76.6 mg, 10 mol%)和三氯化铁 (146.0 mg, 10 mol%)加入干燥后的耐压瓶中, 然后加入甲苯 (10 mL)。在 110 °C 的热油浴中, 剧烈搅拌回流反应 12 h。TLC 点板跟踪, 反应完成后, 冷却, 转移至 250 mL 单口烧瓶中, 用旋转蒸发仪减压蒸馏浓缩。用 PE/EA (50:1, V/V) 作为展开剂, 柱层析法分离纯化混合物, 减压蒸馏浓缩得到黄色固体 **7a** (1.8304 g, 85%的产率)。

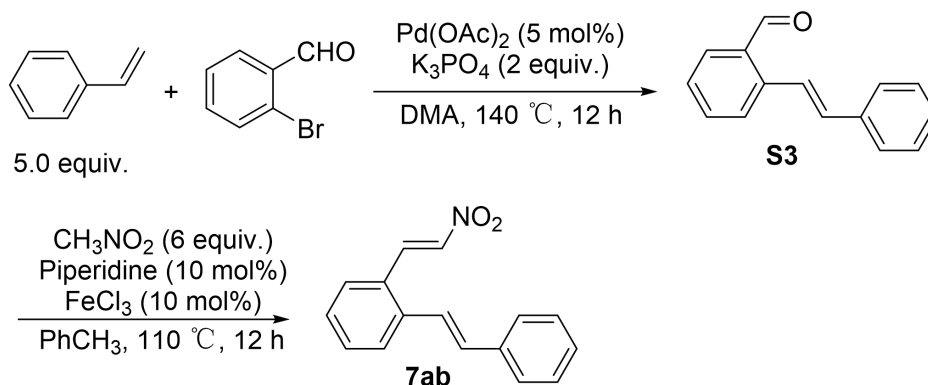
3.5.2 2-(2-硝基-1-丙烯-1-基) 1-1-联苯 (7x) 的制备



Scheme 3-21 2-(2-硝基-1-丙烯-1-基) 1-1-联苯 (7x) 的制备

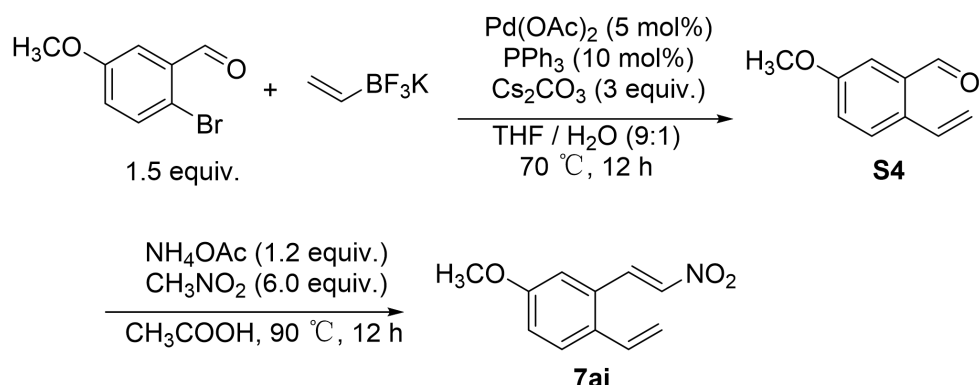
S2 的合成：称取邻溴苯甲醛 (1.8502 g, 10.0 mmol), 苯硼酸 (1.4632 g, 12.0 mmol, 1.2 equiv.), 碳酸钾 (2.764 g, 20.0 mmol, 2.0 equiv.) 和醋酸钯 (2.764 g, 20.0 mmol, 2.0 equiv.) 加入干燥后的耐压瓶中, 然后加入异丙醇 (6 mL) 和水 (6 mL)。在室温下密闭搅拌反应 12 h。TLC 点板跟踪, 反应完成后, 加入 H₂O (50 mL) 稀释反应液, 然后用 EtOAc (50 mL) 萃取混合物 3 次。合并的有机相用无水 Na₂SO₄ 干燥, 加入适量硅胶用旋转蒸发仪减压蒸馏浓缩。用 PE/EA (100:1, V/V) 作为展开剂, 柱层析法分离纯化混合物, 减压蒸馏浓缩得到黄色固体 **S2** (1.7493 g, 96% 的产率)。

7x 的合成：称取 **S2** (1.6400 g, 9.0 mmol), 硝基乙烷 (4.0536 g, 54.0 mmol, 6.0 equiv.), 哌啶 (76.6 mg, 10 mol%) 和三氯化铁 (146.0 mg, 10 mol%) 加入干燥后的耐压瓶中, 然后加入甲苯 (10 mL)。在 110 °C 的热油浴中, 剧烈搅拌回流反应 12 h。TLC 点板跟踪, 反应完成后, 冷却, 转移至 250 mL 单口烧瓶中, 用旋转蒸发仪减压蒸馏浓缩。用 PE/EA (50:1, V/V) 作为展开剂, 用柱层析法分离纯化混合物, 减压蒸馏浓缩得到黄色固体 **7x** (1.9166 g, 89% 的产率)。

3.5.3 1-(2-硝基乙烯基)-2-(苯乙烯基)苯 (**7ab**) 的制备Scheme 3-22 1-(2-硝基乙烯基)-2-(苯乙烯基)苯 (**7ab**) 的制备

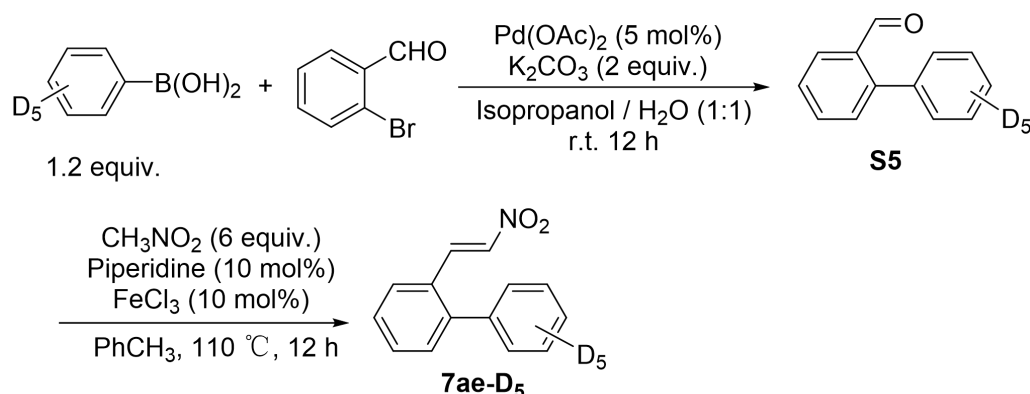
S3 的合成：称取邻溴苯甲醛 (1.8502 g, 10.0 mmol), 苯乙烯 (5.2076 g, 50.0 mmol, 5.0 equiv.), 磷酸钾 (4.2452 g, 20.0 mmol, 2.0 equiv.) 和醋酸钯 (112.3 mg, 5 mol%) 加入干燥后的耐压瓶中, 然后加入 *N,N*-二甲基乙酰胺 (10 mL)。在 140 °C 的热油浴中回流搅拌反应 12 h。TLC 点板跟踪, 反应完成后, 加入 H₂O (50 mL) 稀释反应液, 然后用 EtOAc (50 mL) 萃取混合物 3 次。合并的有机相用无水 Na₂SO₄ 干燥, 加入适量硅胶用旋转蒸发仪减压蒸馏浓缩。用 PE/EA (200:1, V/V) 作为展开剂, 柱层析法分离纯化混合物, 减压蒸馏浓缩得到黄色固体 **S3** (1.9993 g, 96% 的产率)。

7ab 的合成：称取 **S3** (1.8743 g, 9.0 mmol), 硝基甲烷 (3.2962 g, 54.0 mmol, 6.0 equiv.), 哌啶 (76.6 mg, 10 mol%) 和三氯化铁 (146.0 mg, 10 mol%) 加入干燥后的耐压瓶中, 然后加入甲苯 (10 mL)。在 110 °C 的热油浴中, 剧烈搅拌回流反应 12 h。TLC 点板跟踪, 反应完成后, 冷却, 转移至 250 mL 单口烧瓶中, 用旋转蒸发仪减压蒸馏浓缩。用 PE/EA (100:1, V/V) 作为展开剂, 柱层析法分离纯化混合物, 减压蒸馏浓缩得到黄色固体 **7ab** (2.0580 g, 91% 的产率)。

3.5.4 4-甲氧基-2-(2-硝基乙烯基)-1-乙烯基苯 (**7ai**) 的制备Scheme 3-23 4-甲氧基-2-(2-硝基乙烯基)-1-乙烯基苯 (**7ai**) 的制备

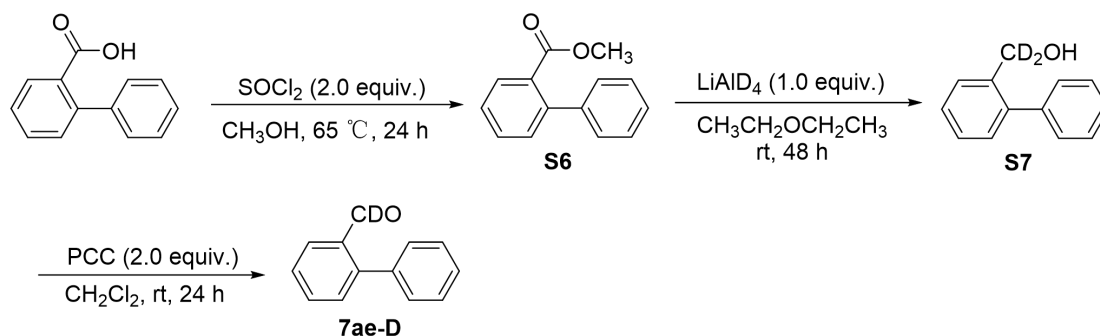
S4 的合成：称取乙烯基-三氟硼酸钾 (443.9 mg, 3.0 mmol), 2-溴-5-甲氧基苯甲醛 (967.7 mg, 4.5 mmol, 1.5 equiv.), 醋酸钯 (11.2 mg, 5 mol%), 三苯基磷 (78.7 mg, 10 mol%) 和碳酸铯 (2.9324 g, 9.0 mmol, 3.0 equiv.) 加入干燥后的耐压瓶中, 然后加入四氢呋喃 (9 mL) 和水 (1 mL)。在 70 °C 的热油浴中密闭搅拌反应 12 h。TLC 点板跟踪, 反应完成后, 加入 H₂O (20 mL) 稀释反应液, 然后用 EtOAc (20 mL) 萃取混合物 3 次。合并的有机相用无水 Na₂SO₄ 干燥, 加入适量硅胶用旋转蒸发仪减压蒸馏浓缩。用 PE/EA (200:1, V/V) 作为展开剂, 柱层析法分离纯化混合物, 减压蒸馏浓缩得到黄色固体 **S4** (447.6 mg, 92%的产率)。

7ai 的合成：称取 **S4** (324.4 mg, 2.0 mmol), 硝基甲烷 (732.5 mg, 12 mmol, 6.0 equiv.), 和醋酸铵 (185.0 mg, 2.4 mmol, 1.2 equiv.) 加入干燥后的耐压瓶中, 然后加入乙酸 (2 mL)。在 90 °C 的热油浴中回流搅拌反应 12 h。TLC 点板跟踪, 反应完成后, 加入 H₂O (20 mL) 稀释反应液, 然后用 EtOAc (20 mL) 萃取混合物 3 次。合并的有机相用无水 Na₂SO₄ 干燥, 用旋转蒸发仪减压蒸馏浓缩。用 PE/EA (200:1, V/V) 作为展开剂, 柱层析法分离纯化混合物, 减压蒸馏浓缩得到黄色固体 **7ai** (266.8 mg, 65%的产率)。

3.5.5 氘代 2-(2-硝基乙烯基)-1,1-联苯 (**7ae-D₅**) 的制备Scheme 3-24 氘代 2-(2-硝基乙烯基)-1,1-联苯 (**7ae-D₅**) 的制备

S5 的合成: 称取邻溴苯甲醛 (1.8502 g, 10.0 mmol), 苯硼酸-D₅ (1.7644 g, 12.0 mmol, 1.2 equiv.), 碳酸钾 (2.764 g, 20.0 mmol, 2.0 equiv.) 和醋酸钯 (112.3 mg, 5 mol%) 加入干燥后的耐压瓶中, 然后加入异丙醇 (6 mL) 和水 (6 mL)。在室温下密闭搅拌反应 12 h。TLC 点板跟踪, 反应完成后, 加入 H₂O (50 mL) 稀释反应液, 然后用 EtOAc (50 mL) 萃取混合物 3 次。合并的有机相用无水 Na₂SO₄ 干燥, 加入适量硅胶用旋转蒸发仪减压蒸馏浓缩。用 PE/EA (100:1, V/V) 作为展开剂, 柱层析法分离纯化混合物, 减压蒸馏浓缩得到黄色固体 **S5** (1.9696 g, 95% 的产率)。

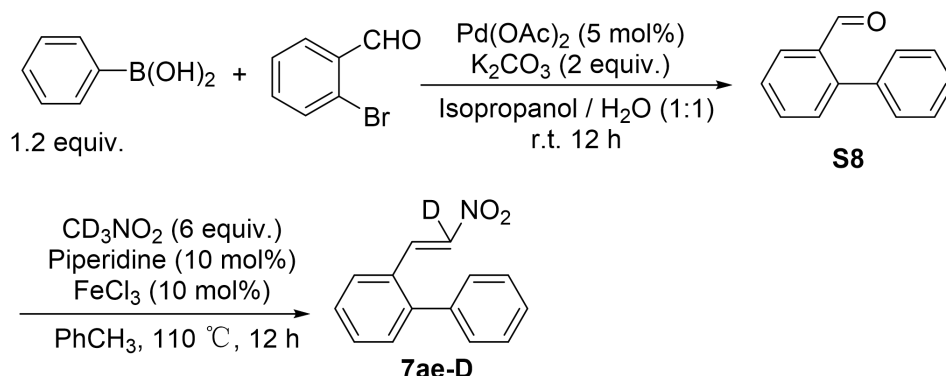
7ae-D₅ 的合成: 称取氘代联苯苯甲醛 (1.8659 g, 9.0 mmol), 硝基甲烷 (3.2962 g, 54.0 mmol, 6.0 equiv.), 哌啶 (76.6 mg, 10 mol%) 和三氯化铁 (146.0 mg, 10 mol%) 加入干燥后的耐压瓶中, 然后加入甲苯 (10 mL)。在 110 °C 的热油浴中剧烈搅拌回流反应 12 h。TLC 点板跟踪, 反应完成后, 冷却, 转移至 250 mL 单口烧瓶中, 用旋转蒸发仪减压蒸馏浓缩。用 PE/EA (50:1, V/V) 作为展开剂, 柱层析法分离纯化混合物, 减压蒸馏浓缩得到黄色固体 **7ae-D₅** (1.8701 g, 83% 的产率)。

3.5.6 氕代 2-(2-硝基乙烯基)-1,1-联苯 (**7ae-D**) 的制备Scheme 3-25 氕代 2-(2-硝基乙烯基)-1,1-联苯 (**7ae-D**) 的制备

S6 的合成: 称取 1,1-联苯-2-羧酸 (3.9644 g, 20.0 mmol) 和氯化亚砷 (4.7588 g, 40.0 mmol, 2.0 equiv.) 加入干燥后的耐压瓶中, 然后加入甲醇 (30 mL)。在 65 °C 的热油浴中回流搅拌反应 24 h。TLC 点板跟踪, 反应完成后, 加入 H₂O (50 mL) 稀释反应液, 然后用 EtOAc (50 mL) 萃取混合物 3 次。合并的有机相用无水 Na₂SO₄ 干燥, 加入适量硅胶用旋转蒸发仪减压蒸馏浓缩。用 PE/EA (5:1, V/V) 作为展开剂, 柱层析法分离纯化混合物, 减压蒸馏浓缩得到白色固体 **S6** (4.1600 g, 98%的产率)。

S7 的合成: 称取 **S6** (2.1225 g, 10.0 mmol) 加入干燥后的圆底烧瓶中, 然后加入乙醚 (20 mL), 冰水浴分三次加入氕代氢化铝锂 (0.4198 g, 10.0 mmol, 1.0 equiv.)。在室温下密闭搅拌反应 12 h。TLC 点板跟踪, 反应完成后, 加入乙醇淬灭, 随后加入 1 M 盐酸调节反应体系至酸性。加入乙醚 (50 mL) 稀释反应液, 然后用 EtOAc (50 mL) 萃取混合物 3 次。合并的有机相用无水 Na₂SO₄ 干燥, 用旋转蒸发仪减压蒸馏浓缩。用 PE/EA (4:1, V/V) 作为展开剂, 柱层析法分离纯化混合物, 减压蒸馏浓缩得到黄色固体 **S7** (0.9313 g, 50%的产率)。

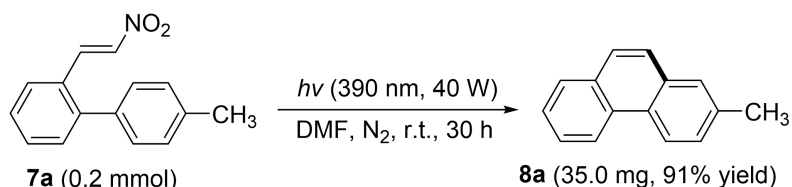
7ae-D 的合成: 称取 **S7** (0.7450 g, 4.0 mmol) 和氯铬酸吡啶 (2.3794 g, 8.0 mmol, 2.0 equiv.), 加入干燥后的耐压瓶中, 然后加入二氯甲烷 (40 mL)。在室温下密闭搅拌反应 24 h。TLC 点板跟踪, 反应完成后直接抽滤, 用二氯甲烷洗涤。合并滤液用无水 Na₂SO₄ 干燥, 加入适量硅胶用旋转蒸发仪减压蒸馏浓缩。用 PE/EA (5:1, V/V) 作为展开剂, 柱层析法分离纯化混合物, 减压蒸馏浓缩得到白色固体 **7ae-D** (0.7036 g, 96%的产率)。

3.5.7 氘代 2-(2-硝基乙烯基)-1,1-联苯 (**7ae-D**) 的制备Scheme 3-26 氘代 2-(2-硝基乙烯基)-1,1-联苯 (**7ae-D**) 的制备

S8 的合成: 称取邻溴苯甲醛 (1.8502 g, 10.0 mmol), 苯硼酸 (1.4632 g, 12.0 mmol, 1.2 equiv.), 碳酸钾 (2.7640 g, 20.0 mmol, 2.0 equiv.) 和醋酸钯 (112.3 mg, 5 mol%) 加入干燥后的耐压瓶中, 然后加入异丙醇 (6 mL) 和水 (6 mL)。在室温下密闭搅拌反应 12 h。TLC 点板跟踪, 反应完成后, 加入 H₂O (50 mL) 稀释反应液, 然后用 EtOAc (50 mL) 萃取混合物 3 次。合并的有机相用无水 Na₂SO₄ 干燥, 用旋转蒸发仪减压蒸馏浓缩。用 PE/EA (100:1, V/V) 作为展开剂, 柱层析法分离纯化混合物, 减压蒸馏浓缩得到黄色固体 **S8** (1.7493 g, 96% 的产率)。

7ae-D 的合成: 称取联苯苯甲醛 (1.6400 g, 9.0 mmol), 氘代硝基甲烷 (3.2962 g, 54.0 mmol, 6.0 equiv.), 哌啶 (76.6 mg, 10 mol%) 和三氯化铁 (146.0 mg, 10 mol%) 加入干燥后的耐压瓶中, 然后加入甲苯 (10 mL)。在 110 °C 的热油浴中, 剧烈搅拌回流反应 12 h。TLC 点板跟踪, 反应完成后, 冷却, 转移至 250 mL 单口烧瓶中, 用旋转蒸发仪减压蒸馏浓缩。用 PE/EA (50:1, V/V) 作为展开剂, 柱层析法分离纯化混合物, 减压蒸馏浓缩得到黄色固体 **7ae-D** (1.6494 g, 81% 的产率)。

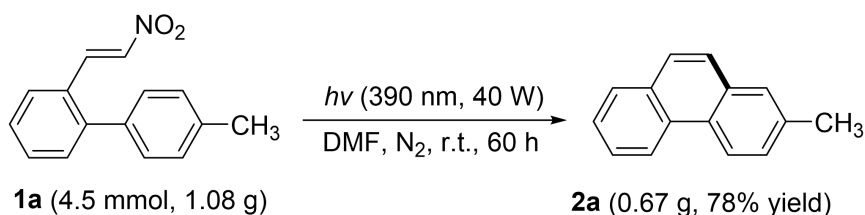
3.5.8 菲环合成的一般方法



Scheme 3-27 菲环合成的一般方法

称取 2-(4-甲基)苯基硝基苯乙烯(**7a**, 47.9 mg, 0.2 mmol), 加入 *N,N*-二甲基甲酰胺(2.0 mL), 投入 10 mL 反应试管中, 氮气保护封闭反应管, 在紫外光(390 nm, 40 W)照射下, 室温反应 30 h。反应完成后, 加入 H₂O (20 mL) 稀释反应液, 然后用 EtOAc (3*20 mL) 萃取混合物 3 次。合并的有机相用无水 Na₂SO₄ 干燥, 旋转蒸发仪减压蒸馏浓缩。用石油醚作为展开剂, 柱层析法分离纯化混合物, 减压蒸馏浓缩得到白色固体 **8a** (35.0 mg, 91%的产率)。

3.5.9 克级实验

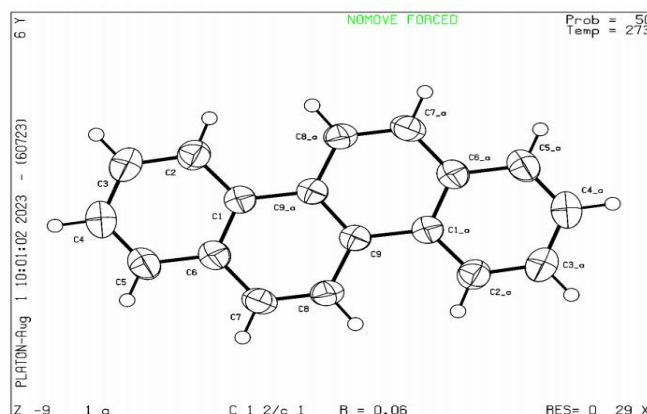


Scheme 3-28 克级实验

为了验证该实验的实用性, 进行了克级实验。称取 2-(4-甲基)苯基硝基苯乙烯(**7a**, 1.08 g, 4.5 mmol), 加入 *N,N*-二甲基甲酰胺(20.0 mL), 投入 100 mL 反应试管中, 氮气保护封闭反应管, 在紫外光(390 nm, 40 W)照射下, 室温反应 60 h。反应完成后, 加入 H₂O (50 mL) 稀释反应液, 然后用 EtOAc (3*50 mL) 萃取混合物 3 次。合并的有机相用无水 Na₂SO₄ 干燥, 旋转蒸发仪减压蒸馏浓缩。用石油醚作为展开剂, 柱层析法分离纯化混合物, 减压蒸馏浓缩得到白色固体 **8a** (0.67 g, 78%的产率)。

3.6 产物的表征数据

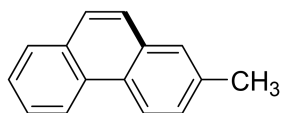
3.6.1 4,5-苯并菲 (**8p**) 的 x 射线单晶数据 (CCDC: 2286088)



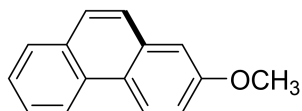
Bond precision:	C-C = 0.0024 Å		Wavelength=0.71073
Cell:	a=22.777 (3)	b=6.2101 (6)	c=8.3690 (8)
	alpha=90	beta=96.609 (6)	gamma=90
Temperature:	273 K		
	Calculated	Reported	
Volume	1175.9 (2)	1175.9 (2)	
Space group	C 2/c	C 1 2/c 1	
Hall group	-C 2yc	-C 2yc	
Moiety formula	C18 H12	C18 H12	
Sum formula	C18 H12	C18 H12	
Mr	228.28	228.28	
Dx, g cm-3	1.289	1.289	
Z	4	4	
Mu (mm-1)	0.073	0.073	
F000	480.0	480.0	
F000'	480.18		
h,k,lmax	29,8,10	29,8,10	
Nref	1355	1355	
Tmin,Tmax	0.991,0.993	0.413,0.746	
Tmin'	0.991		
Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.413 Tmax=0.746			
AbsCorr = NONE			
Data completeness=	1.000	Theta(max)= 27.483	
R(reflections)=	0.0555(957)	wR2(reflections)=	
		0.1703(1355)	
S =	1.058	Npar= 82	

Scheme 3-29 4,5-苯并菲 (8p) 的 x 射线单晶数据

3.6.2 产物的氢谱、碳谱、氟谱表征数据

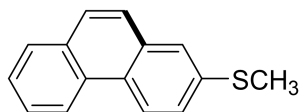


2-Methylphenanthrene (8a). White solid; m.p. 57–58 °C; 91% yield (35.0 mg). ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.78 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 8.69 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 8.03 (dd, *J* = 7.8, 0.6 Hz, 1H), 7.86 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 7.82–7.77 (m, 3H), 7.75–7.72 (m, 1H), 7.60 (dd, *J* = 8.4, 1.8 Hz, 1H), 2.70 (s, 3H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 136.3, 132.3, 131.8, 130.5, 128.6, 128.4, 128.3, 128.2, 127.0, 126.8, 126.5, 126.2, 122.63, 122.55, 21.5.

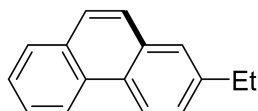


2-Methoxyphenanthrene (8b). White solid; m.p. 93–94 °C; 89% yield (37.1 mg). ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.61 (dd, *J* = 8.4, 3.0 Hz, 2H), 7.91 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.77 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 7.70 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.67 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.59 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H), 7.33 (dd, *J* = 9.0, 2.4 Hz, 1H), 7.30 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 3.98 (s, 3H); ¹³C

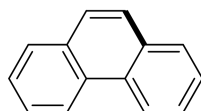
NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 158.4, 133.5, 131.1, 130.5, 128.7, 127.6, 126.8, 126.6, 125.7, 124.7, 124.4, 122.2, 117.1, 108.7, 55.4.



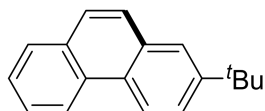
Methyl(phenanthren-2-yl)sulfane (8c). White solid; m.p. 97–98 °C; 78% yield (35.0 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.62 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 8.57 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.88 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.74 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 7.69 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 7.67–7.64 (m, 2H), 7.60–7.55 (m, 2H), 2.63 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 137.0, 132.7, 131.8, 130.3, 128.7, 127.9, 127.8, 126.9, 126.5, 126.3, 125.8, 124.9, 123.3, 122.5, 16.0.



2-Ethylphenanthrene (8d). White solid; m.p. 90–91 °C; 88% yield (36.3 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.72 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 8.66 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.95 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.80–7.76 (m, 3H), 7.71 (t, J = 7.2 Hz, 1H), 7.65 (t, J = 7.2 Hz, 1H), 7.58 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 2.94 (q, J = 7.8 Hz, 2H), 1.45 (t, J = 7.8 Hz, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 142.7, 132.4, 131.9, 130.5, 128.6, 128.5, 127.4, 126.99, 126.97, 126.9, 126.6, 126.2, 122.8, 122.6, 28.9, 15.7.

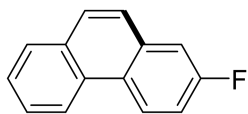


Phenanthrene (8e). White solid; m.p. 98–99 °C; 92% yield (32.8 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.75 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.96 (dd, J = 7.8, 0.6 Hz, 2H), 7.80 (s, 2H), 7.73–7.70 (m, 2H), 7.68–7.65 (m, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 132.2, 130.4, 128.7, 127.0, 126.7, 122.8.

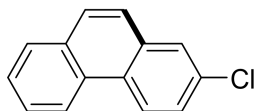


2-(tert-Butyl)phenanthrene (8f). White solid; m.p. 103–104 °C; 90% yield (42.2 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.69 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 8.65 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.91 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.89 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 7.78–7.75 (m, 3H), 7.67 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.60 (t, J = 7.2 Hz, 1H), 1.50 (s, 9H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ =

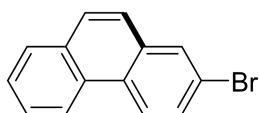
149.6, 132.1, 132.0, 130.4, 128.6, 128.3, 127.3, 126.9, 126.6, 126.3, 125.0, 124.4, 122.7, 122.6, 34.9, 31.5.



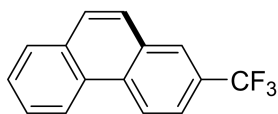
2-Fluorophenanthrene (8g). White solid; m.p. 100–101 °C; 88% yield (34.5 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.64 (dd, J = 9.0, 5.4 Hz, 1H), 8.60 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.91 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.78 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 7.69–7.66 (m, 2H), 7.63–7.61 (m, 1H), 7.54 (dd, J = 9.6, 3.0 Hz, 1H), 7.41 (td, J = 8.4, 2.4 Hz, 1H); ^{19}F NMR (564 MHz, CDCl_3): δ = -115.11; ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 161.4 (d, J = 244.8 Hz), 133.5 (d, J = 8.8 Hz), 131.6, 130.2, 128.8, 128.3, 127.1, 127.0 (d, J = 1.7 Hz), 126.5, 126.2 (d, J = 4.0 Hz), 125.1 (d, J = 8.7 Hz), 122.5, 115.4 (d, J = 23.2 Hz), 112.7 (d, J = 20.5 Hz).



2-Chlorophenanthrene (8h). White solid; m.p. 84–85 °C; 82% yield (37.9 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.58 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 8.55 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 7.89 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.86 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 7.75 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.67 (t, J = 7.2 Hz, 1H), 7.64–7.61 (m, 2H), 7.59 (dd, J = 9.0, 2.4 Hz, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 133.1, 132.4, 132.0, 130.0, 128.8, 128.7, 128.3, 127.5, 127.1, 127.0, 126.9, 125.9, 124.4, 122.6.

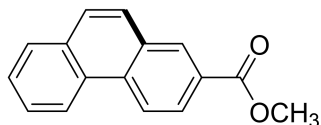


3-Bromophenanthrene (8i). White solid; m.p. 93–94 °C; 81% yield (41.7 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.57 (s, 1H), 8.48–8.45 (m, 1H), 8.02 (s, 1H), 7.88 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.76–7.70 (m, 2H), 7.68–7.59 (m, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 133.5, 132.0, 130.7, 130.0, 129.7, 129.0, 128.8, 128.2, 127.1, 127.0, 125.8, 124.5, 122.6, 120.6.

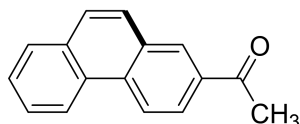


2-(Trifluoromethyl)phenanthrene (8j). White solid; m.p. 108–109 °C; 87% yield (42.8 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.68–8.61 (m, 2H), 8.15 (s, 1H),

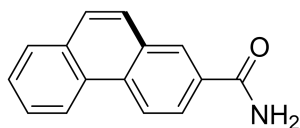
7.91–7.90 (m, 1H), 7.82–7.76 (m, 2H), 7.71–7.66 (m, 3H); ^{19}F NMR (564 MHz, CDCl_3): $\delta = -61.9$ (d, $J = 7.6$ Hz); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 132.8, 132.4, 131.4, 129.6, 128.8, 128.41, 128.39$ (q, $J = 32.2$ Hz), 127.7, 127.2, 126.7, 125.9 (q, $J = 4.1$ Hz), 124.6 (q, $J = 270.8$ Hz), 123.6, 123.1, 122.4 (q, $J = 3.1$ Hz).



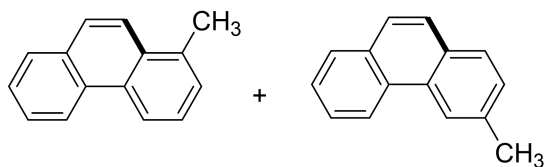
Methyl phenanthrene-2-carboxylate (8k). White solid; m.p. 96–97 °C; 83% yield (39.2 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.69$ (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 8.60 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 8.24 (dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz, 1H), 7.91 (dd, $J = 7.8, 1.2$ Hz, 1H), 7.79 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.70–7.64 (m, 2H), 4.00 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 167.3, 133.4, 133.0, 131.5, 131.0, 129.8, 128.8, 128.0, 127.9, 127.8, 127.3, 127.1, 126.5, 123.4, 123.0, 52.4$.



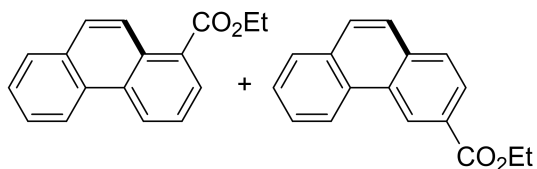
1-(Phenanthren-2-yl)ethan-1-one (8l). White solid; m.p. 139–140 °C; 88% yield (38.8 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.69$ (t, $J = 9.6$ Hz, 2H), 8.46 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 8.18 (dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz, 1H), 7.91 (dd, $J = 7.8, 1.2$ Hz, 1H), 7.79 (t, $J = 9.6$ Hz, 2H), 7.70–7.65 (m, 2H), 2.74 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 198.1, 135.0, 133.5, 133.1, 131.5, 129.9, 129.8, 128.8, 128.0, 127.9, 127.4, 127.1, 125.2, 123.4, 123.2, 26.9$.



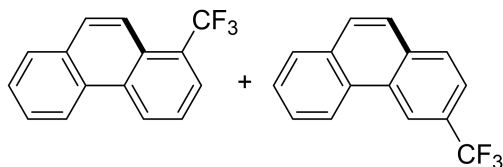
Phenanthrene-2-carboxamide (8m). White solid; m.p. 226–227 °C; 79% yield (35.0 mg). ^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 8.02$ (dd, $J = 12.0, 9.0$ Hz, 2H), 7.68 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 7.35 (s, 1H), 7.30 (dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz, 1H), 7.15 (dd, $J = 7.8, 1.2$ Hz, 1H), 7.04 (s, 2H), 6.87–6.81 (m, 2H), 6.67 (s, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 177.1, 141.7, 141.5, 140.8, 140.3, 138.6, 137.9, 137.5, 137.4, 136.8, 136.7, 136.4, 134.7, 132.7, 132.3$.



1-Methylphenanthrene and 3-methylphenanthrene (8n, 1:1). White solid; m.p.137–138 °C; 87% yield (33.5 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.73 (dd, J = 12.6, 8.4 Hz, 2H), 8.62 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 8.51 (s, 1H), 7.99 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 7.93 (dd, J = 7.8, 0.6 Hz, 1H), 7.91 (dd, J = 7.8, 0.6 Hz, 1H), 7.82 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 7.81 (d, J = 3.6 Hz, 1H), 7.75–7.55 (m, 7H), 7.49–7.46 (m, 2H), 2.79 (s, 3H), 2.66 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 136.4, 135.0, 132.3, 131.8, 130.9, 130.8, 130.5, 130.2, 130.1, 128.7, 128.6, 128.5, 128.4, 127.9, 126.9, 126.8, 126.7, 126.5, 126.4, 126.3, 126.1, 123.1, 123.0, 122.8, 122.5, 121.0, 22.3, 20.1.

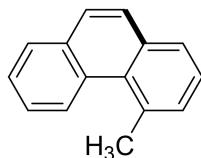


Ethyl phenanthrene-1-carboxylate and ethyl phenanthrene-3-carboxylate (8o, 6:4). Colorless oil; 88% yield (44.1 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 9.43 (s, 0.4H), 8.88 (d, J = 8.4 Hz, 0.6H), 8.79 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 8.67 (d, J = 8.4 Hz, 0.5H), 8.23–8.21 (m, 1H), 7.92–7.90 (m, 1.5H), 7.87 (d, J = 9.0 Hz, 0.6H), 7.83 (d, J = 9.0 Hz, 0.4H), 7.75–7.70 (m, 1H), 7.68–7.62 (m, 1H), 4.54–4.49 (m, 2H), 1.51–1.48 (m, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 168.1, 167.0, 134.9, 132.2, 131.7, 131.0, 130.7, 130.1, 129.8, 129.7, 129.5, 128.80, 128.75, 128.7, 128.6, 128.3, 127.3, 127.2, 127.1, 127.0, 126.9, 126.6, 126.4, 125.4, 125.2, 123.8, 123.0, 122.9, 61.32, 61.29, 14.6, 14.5.

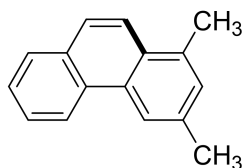


1-(Trifluoromethyl)phenanthrene and 3-(trifluoromethyl)phenanthrene (8p, 3:7). Colorless oil; 83% yield (40.9 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.95 (s, 0.7H), 8.88 (d, J = 7.8 Hz, 0.3H), 8.69–8.67 (m, 1H), 8.12 (d, J = 9.0 Hz, 0.3H), 7.98–7.96 (m, 1H), 7.92 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.88 (d, J = 9.0 Hz, 0.3H), 7.84 (d, J = 9.0 Hz, 0.7H), 7.79 (d, J = 8.4 Hz, 0.7H), 7.74 (d, J = 9.0 Hz, 0.7H), 7.72–7.69 (m, 1H), 7.68–7.65 (m, 1.3H); ^{19}F NMR (564 MHz, CDCl_3): δ = –58.8, –61.7; ^{13}C NMR (150

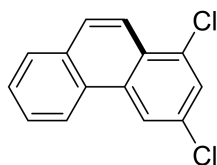
MHz, CDCl_3): $\delta = 134.0, 132.3, 131.6, 131.3, 130.2, 130.0, 129.9, 129.41, 129.37, 129.0, 128.9, 128.8, 128.5, 128.3$ (q, $J = 32.2$ Hz), $127.52, 127.49, 127.39, 127.36, 127.0, 126.8$ (q, $J = 30.5$ Hz), $126.2, 125.2, 125.0$ (q, $J = 273.9$ Hz), 124.8 (q, $J = 272.1$ Hz), 124.9 (q, $J = 6.2$ Hz), $122.9, 122.8, 122.6$ (q, $J = 3.2$ Hz), 122.2 (q, $J = 3.0$ Hz), 120.3 (q, $J = 4.2$ Hz).



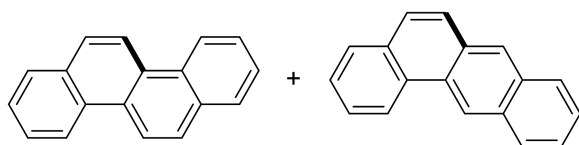
4-Methylphenanthrene (8q). White solid; m.p. 50–51 °C; 85% yield (32.7 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.95$ (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.95 (dd, $J = 7.8, 1.8$ Hz, 1H), $7.82\text{--}7.80$ (m, 1H), $7.77\text{--}7.73$ (m, 2H), $7.68\text{--}7.62$ (m, 2H), $7.54\text{--}7.51$ (m, 2H), 3.19 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 135.7, 133.9, 133.6, 131.8, 131.4, 130.2, 128.8, 128.1, 127.64, 127.58, 127.2, 126.0, 125.9, 125.7, 27.5$.



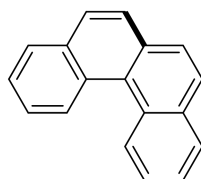
1,3-Dimethylphenanthrene (8r). White solid; m.p. 73–74 °C; 80% yield (33.0 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.72$ (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 8.40 (s, 1H), 7.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 7.90 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.74 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), $7.66\text{--}7.64$ (m, 1H), 7.60 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.31 (s, 1H), 2.75 (s, 3H), 2.61 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 135.9, 134.8, 132.0, 130.6, 130.5, 129.7, 128.9, 128.6, 126.42, 126.40, 125.8, 123.1, 122.9, 120.7, 22.2, 19.9$.



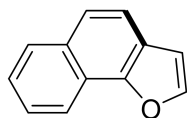
1,3-Dichlorophenanthrene (8s). White solid; m.p. 103–104 °C; 90% yield (44.5 mg). ^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 8.11$ (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), $8.08\text{--}8.06$ (m, 1H), 7.26 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), $7.23\text{--}7.20$ (m, 2H), 7.10 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), $6.94\text{--}6.90$ (m, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 141.7, 141.5, 141.0, 140.7, 138.4, 138.0, 137.8, 137.6, 137.2, 136.4, 136.3, 133.1, 131.5, 130.5$.



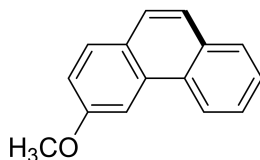
Tetraphene and chrysene (8t, 1:0). White solid; m.p. 242–243 °C; 92% yield (42.0 mg). ^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 8.13 (s, 1H), 8.12 (s, 1H), 8.08 (s, 1H), 8.06 (s, 1H), 7.31 (s, 1H), 7.30 (s, 1H), 7.29 (d, J = 0.6 Hz, 1H), 7.27 (s, 1H), 6.94–6.92 (m, 2H), 6.89–6.86 (m, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 141.1, 139.3, 137.8, 137.0, 136.7, 136.3, 136.0, 132.7, 130.7.



Benzo[c]phenanthrene (8u). White solid; m.p. 64–65 °C; 90% yield (41.1 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 9.19 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 8.06 (dd, J = 7.8, 0.6 Hz, 2H), 7.93 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.86 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.74–7.71 (m, 2H), 7.66 (t, J = 7.2 Hz, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 133.6, 131.1, 130.4, 128.7, 128.0, 127.6, 127.5, 127.0, 126.2, 126.0.

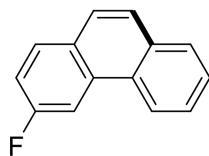


Naphtho[1,2-b]furan (8v). White solid; m.p. 107–108 °C; 83% yield (27.9 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.33 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.95 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.78 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 7.67 (s, 2H), 7.62–7.59 (m, 1H), 7.52–7.49 (m, 1H), 6.92 (d, J = 1.8 Hz, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 150.6, 144.1, 131.4, 128.3, 126.3, 125.1, 123.4, 122.9, 121.5, 120.0, 119.7, 107.6.

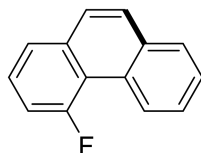


3-Methoxyphenanthrene (8w). White solid; m.p. 54–55 °C; 87% yield (36.2 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.59 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 8.03 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 7.85 (dd, J = 7.8, 1.2 Hz, 1H), 7.78 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.66 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.62–7.55 (m, 3H), 7.23–7.22 (m, 1H), 3.99 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 158.6, 132.5, 131.7, 130.1, 129.9, 128.7, 126.9, 126.73, 126.69, 126.2, 124.7, 122.8, 116.8,

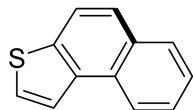
104.1, 55.6.



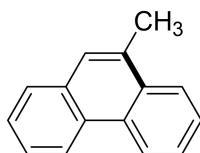
3-Fluorophenanthrene (8x). White solid; m.p. 71–72 °C; 95% yield (37.3 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.55 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 8.30 (dd, J = 10.8, 2.4 Hz, 1H), 7.92–7.90 (m, 1H), 7.87 (dd, J = 6.0, 9.0 Hz, 1H), 7.71 (q, J = 6.6 Hz, 2H), 7.68–7.63 (m, 2H), 7.37 (td, J = 16.8, 2.4 Hz, 1H); ^{19}F NMR (564 MHz, CDCl_3): δ = -113.4; ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 161.7 (d, J = 243.9 Hz), 132.3, 131.9 (d, J = 8.5 Hz), 130.7 (d, J = 9.1 Hz), 129.8 (d, J = 4.3 Hz), 128.8, 128.7, 127.3, 126.7, 126.4, 126.3 (d, J = 2.9 Hz), 123.0, 115.7 (d, J = 23.7 Hz), 107.9 (d, J = 22.4 Hz).



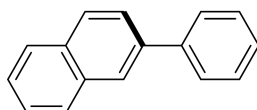
4-Fluorophenanthrene (8y). White solid; m.p. 68–69 °C; 92% yield (36.1 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 9.15–9.14 (m, 1H), 7.92 (dd, J = 7.8, 1.2 Hz, 1H), 7.77 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 7.74–7.63 (m, 4H), 7.55–7.52 (m, 1H), 7.40–7.36 (m, 1H); ^{19}F NMR (564 MHz, CDCl_3): δ = 109.8; ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 161.6 (d, J = 251.4 Hz), 134.9 (d, J = 4.8 Hz), 132.7, 128.6, 128.5 (d, J = 4.8 Hz), 128.4, 127.9 (d, J = 24.4 Hz), 127.3 (d, J = 2.0 Hz), 126.9 (d, J = 1.8 Hz), 126.7 (d, J = 10.1 Hz), 126.6 (d, J = 3.2 Hz), 124.6 (d, J = 3.8 Hz), 119.7 (d, J = 8.8 Hz), 113.5 (d, J = 24.9 Hz).



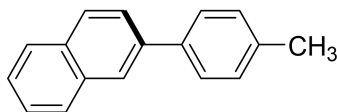
Naphtho[2,1-b]thiophene (8z). White solid; m.p. 112–113 °C; 81% yield (29.9 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.35 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 8.00 (dd, J = 5.4, 0.6 Hz, 1H), 7.96 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.90 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 7.76 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 7.64–7.60 (m, 2H), 7.56–7.53 (m, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 137.5, 136.0, 131.1, 129.5, 128.6, 126.6, 125.9, 125.4, 125.2, 123.7, 122.1, 120.8.



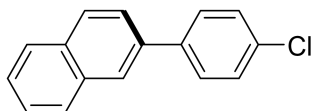
9-methylphenanthrene (8aa). White solid; m.p. 61–62 °C; 92% yield (35.4 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.75–8.74 (m, 1H), 8.68 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 8.09–8.08 (m, 1H), 7.84–7.82 (m, 1H), 7.71–7.66 (m, 2H), 7.63–7.58 (m, 3H), 2.76 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 132.6, 132.22, 132.16, 130.5, 129.8, 128.0, 126.9, 126.71, 126.65, 126.4, 125.9, 124.8, 123.1, 122.6, 20.2.



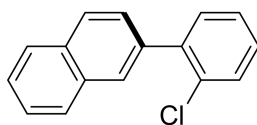
2-Phenylnaphthalene (8ac). White solid; m.p. 100–101 °C; 88% yield (36.0 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.06 (d, J = 0.6 Hz, 1H), 7.94–7.91 (m, 2H), 7.88 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.78–7.74 (m, 3H), 7.54–7.48 (m, 4H), 7.41–7.39 (m, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 141.3, 138.7, 133.8, 132.8, 129.0, 128.6, 128.3, 127.8, 127.6, 127.5, 126.4, 126.1, 125.9, 125.7.



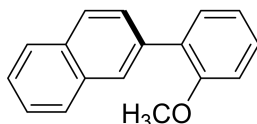
2-(p-Tolyl)naphthalene (8ad). White solid; m.p. 95–96 °C; 85% yield (37.1 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.04 (s, 1H), 7.91 (t, J = 5.4 Hz, 2H), 7.87 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.77–7.75 (m, 1H), 7.65–7.64 (m, 2H), 7.52–7.47 (m, 2H), 7.31 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 2.44 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 138.6, 138.4, 137.3, 133.9, 132.6, 129.7, 128.5, 128.3, 127.8, 127.4, 126.4, 125.9, 125.7, 125.6, 21.3.



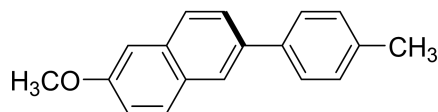
2-(4-Chlorophenyl)naphthalene (8ae). White solid; m.p. 127–128 °C; 86% yield (41.1 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.03 (s, 1H), 7.92 (q, J = 9.0 Hz, 3H), 7.72 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.66 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.57–7.53 (m, 2H), 7.48 (d, J = 7.8 Hz, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 139.6, 137.3, 133.7, 133.6, 132.8, 129.1, 128.7, 128.3, 127.8, 126.6, 126.3, 125.8, 125.3.



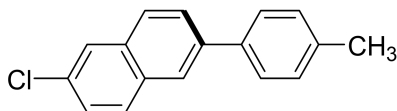
2-(2-Chlorophenyl)naphthalene (8af). Yellow oil; 73% yield (34.9 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.95–7.88 (m, 4H), 7.62 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.54–7.46 (m, 4H), 7.41–7.32 (m, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 140.6, 137.1, 133.3, 132.9, 132.8, 131.8, 130.1, 129.0, 128.8, 128.5, 128.3, 127.8, 127.7, 127.6, 127.2, 126.4.



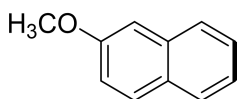
2-(2-Methoxyphenyl)naphthalene (8ag). Yellow oil; 66% yield (30.9 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.01 (d, J = 6.0 Hz, 1H), 7.91–7.89 (m, 3H), 7.75–7.73 (m, 1H), 7.53–7.46 (m, 3H), 7.41–7.38 (m, 1H), 7.12 (q, J = 6.6 Hz, 1H), 7.06 (dd, J = 8.4, 3.0 Hz, 1H), 3.86 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 156.8, 136.4, 133.6, 132.6, 131.3, 130.8, 128.9, 128.2, 127.7, 127.3, 126.0, 125.9, 121.1, 111.5, 55.7.



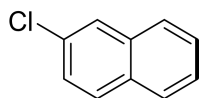
2-Methoxy-6-(*p*-tolyl)naphthalene (8ah). White solid; m.p. 140–141 °C; 82% yield (40.7 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.98 (s, 1H), 7.81 (t, J = 4.8 Hz, 2H), 7.74–7.72 (m, 1H), 7.62 (dd, J = 7.8, 1.8 Hz, 2H), 7.31–7.30 (m, 2H), 7.20–7.17 (m, 2H), 3.95 (s, 3H), 2.44 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 157.8, 138.4, 137.0, 136.5, 133.8, 129.8, 129.7, 129.4, 127.3, 127.2, 126.1, 125.4, 119.2, 105.7, 55.5, 21.2.



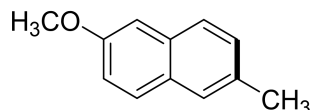
2-Chloro-6-(*p*-tolyl)naphthalene (8ai). White solid; m.p. 147–148 °C; 80% yield (40.4 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.99 (s, 1H), 7.83 (t, J = 10.2 Hz, 3H), 7.77 (dd, J = 8.4, 1.2 Hz, 1H), 7.61 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.44 (dd, J = 8.4, 1.8 Hz, 1H), 7.31 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 2.44 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 139.0, 137.9, 137.6, 133.2, 132.1, 131.5, 129.82, 129.80, 127.7, 127.32, 127.28, 126.8, 126.5, 125.4, 21.3.



2-Methoxynaphthalene (8aj). White solid; m.p. 73–74 °C; 85% yield (26.9 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.82 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.80 (s, 1H), 7.78 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 7.51–7.48 (m, 1H), 7.41–7.38 (m, 1H), 7.22 (dd, J = 9.0, 2.4 Hz, 1H), 7.19 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 3.96 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 157.7, 134.7, 129.5, 129.1, 127.8, 126.9, 126.5, 123.7, 118.8, 105.9, 55.4.



2-Chloronaphthalene (8ak). White solid; m.p. 59–60 °C; 83% yield (27.0 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.83 (d, J = 11.4 Hz, 2H), 7.78 (t, J = 9.0 Hz, 2H), 7.53–7.48 (m, 2H), 7.44 (dd, J = 9.0, 1.8 Hz, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 134.1, 131.8, 131.7, 129.6, 127.9, 127.2, 127.0, 126.9, 126.7, 126.2.



2-Methoxy-6-methylnaphthalene (8al). White solid; m.p. 77–78 °C; 51% yield (17.6 mg). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.65 (dd, J = 8.4, 6.0 Hz, 2H), 7.54 (s, 1H), 7.28 (dd, J = 8.4, 1.8 Hz, 1H), 7.12–7.11 (m, 2H), 3.91 (s, 3H), 2.48 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 157.2, 133.2, 132.8, 129.3, 128.9, 128.7, 126.8, 126.7, 118.8, 105.8, 55.4, 21.6.

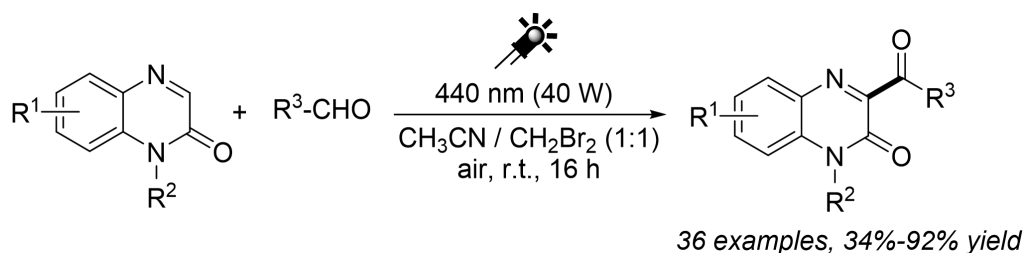
3.7 本章小结

总之，我们已经开发了在温和的反应条件下，通过光促进 2-苯基硝基苯乙烯分子内关环合成菲、萘的方法，以 66% – 95% 的产率合成了 36 例菲、萘及其衍生物。与文献报道的合成菲、萘及其衍生物的合成方法相比，该方法具有反应条件温和，不需要外加光催化剂以及底物中官能团相容性好等优点。通过控制性实验及同位素标记实验对反应机理进行了初步研究，实验结果表明该反应不经历自由基历程，反应底物可充当能量转移光催化剂。

第 4 章 全文总结

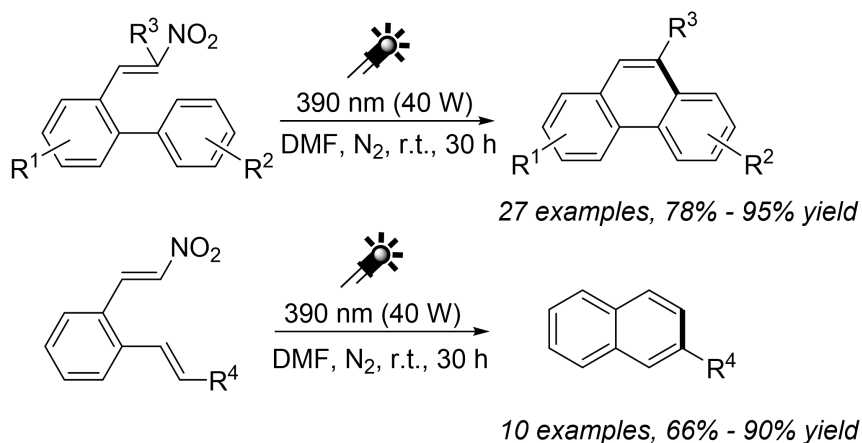
本篇文章研究了无外加光敏剂条件下光促进的有机合成反应,发展了无外加光敏剂条件下可见光促进的 3-酰基喹喔啉酮的合成以及无外加光敏剂条件下光促进的菲环及萘环的合成:

(1) 发展了无外加光敏剂条件下可见光喹喔啉-2-(1*H*)酮与醛的交叉脱氢偶联反应,以 34%-92%的产率合成了 36 例化合物。



Scheme 4-1 无外加光敏剂条件下可见光促进的 3-酰基喹喔啉酮的合成

(2) 发展了无外加光敏剂条件下 2-苯基硝基苯乙烯分子内关环合成菲、萘的方法,以 78% - 95%的产率合成了 27 例菲环及其衍生物,以 66%-90%的产率合成了 10 例萘环及其衍生物。



Scheme 4-2 无外加光敏剂条件下光促进的菲环及萘环的合成

参考文献

- [1] Gao, R. Y.; Zuo, L. L.; Wang, F.; etc. Recent Advances in Controllable Organic Reactions Induced by Visible Light without External Photocatalyst [J]. *Chin. J. Org. Chem.*, **2022**, 42 (7): 1883–1903.
- [2] Nicewicz, D. A.; MacMillan, D. W. C. Merging Photoredox Catalysis with Organocatalysis: The Direct Asymmetric Alkylation of Aldehydes [J]. *Science*, **2008**, 322 (5898): 77–80.
- [3] Skubi, K. L.; Blum, T. R.; Yoon, T. P. Dual Catalysis Strategies in Photochemical Synthesis [J]. *Chem. Rev.*, **2016**, 116 (17): 10035–10074.
- [4] Wei, Y.; Zhou, Q.-Q.; Tan, F.; etc. Visible-Light-Driven Organic Photochemical Reactions in the Absence of External Photocatalysts [J]. *Synthesis*, **2019**, 51 (16): 3021–3054.
- [5] Liu, W.; Li, C.-J., Recent Synthetic Applications of Catalyst-Free Photochemistry [J]. *Synlett*, **2017**, 28 (20): 2714–2754.
- [6] Li, L.; Mu, X.; Liu, W.; etc. Simple and Clean Photoinduced Aromatic Trifluoromethylation Reaction [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138 (18): 5809–5812.
- [7] Masuda, Y.; Ishida, N.; Murakami, M. Light-Driven Carboxylation of *o*-Alkylphenyl Ketones with CO₂ [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137 (44): 14063–14066.
- [8] Sato, Y.; Kawaguchi, S.; Nomoto, A.; etc. Highly Selective Phosphinylphosphination of Alkenes with Tetraphenyldiphosphine Monoxide [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55 (33): 9700–9703.
- [9] Ciamician, G; The Photochemistry of the future [J]. *Science*, **1912**, 36 (926): 385–394.
- [10] Kwon, S. J.; Jung, H. I.; Kim, D. Y. Visible Light Photoredox-Catalyzed Arylation of Quinoxalin-2(1*H*)-ones with Aryldiazonium Salts [J]. *ChemistrySelect*, **2018**, 3 (21): 5824–5827.

- [11] Wei, W.; Wang, L. L.; Bao, P. L.; etc. Metal-Free C(sp²)-H/N-H Cross-Dehydrogenative Coupling of Quinoxalinones with Aliphatic Amines under Visible-Light Photoredox Catalysis [J]. *Org. Lett.*, **2018**, 20 (22): 7125–7130.
- [12] Wei, W.; Wang, L. L.; Yue, H. L.; etc. Metal-Free Visible-Light-Induced C-H/C-H Cross-DehydrogenativeCoupling of Quinoxalin-2(*H*)-ones with Simple Ethers [J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018**, 6 (12): 17252–17257.
- [13] Yan, Z. Y.; Sun, B.; Zhang, X.; etc. Construction of C(sp²)-C(sp³) Bond between Quinoxalin-2(1*H*)-ones and N-Hydroxyphthalimide Esters via Photocatalytic Decarboxylative Coupling [J]. *Chem. Asian J.*, **2019**, 14 (19): 3344 – 3349.
- [14] Liu, L. X.; Pan, N.; Sheng, W.; etc. Visible Light-Induced Regioselective Decarboxylative Alkylation of the C(sp²)-H Bonds of Non-Aromatic Heterocycles [J]. *Adv. Synth. Catal.*, **2019**, 361 (17): 4126– 4132.
- [15] Xie, L.-Y.; Jiang, L.-L.; Tan, J.-X.; etc. Visible-Light-Initiated Decarboxylative Alkylation of Quinoxalin-2(1*H*)-ones wit Phenyliodine(III) Dicarboxylates in Recyclable Ruthenium(II) Catalytic System [J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2019**, 7 (16): 14153–14160.
- [16] Xie, L.-Y.; Hu, J.-L.; Song, Y.-X.; etc. Visible-Light-Initiated Cross-Dehydrogenative Coupling of Quinoxalin-2(1*H*)-ones and Simple Amides with Air as an Oxidant [J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2019**, 7 (24): 19993 – 19999.
- [17] Xie, L.-Y.; Chen, Y.-L.; Qin, L.; etc. Visible-light-promoted direct C-H/S-H crosscoupling of quinoxalin-2(1*H*)-ones with thiols leading to 3-sulphenylated quinoxalin-2(1*H*)-ones in air [J]. *Org. Chem. Front.*, **2019**, 6: 3950–3955.
- [18] Xue, W. X.; Su, Y. P.; Wang, K.-H.; etc. Visible-light induced decarboxylative alkylation of quinoxalin-2(1*H*)-ones at the C3-position [J]. *Org. Biomol. Chem.*, **2019**, 17 (27): 6654–6661.

- [19] Zhang, W.; Pan, Y.-L.; Yang, C.; etc. Metal-Free Direct C–H Cyanoalkylation of Quinoxalin-2(1*H*)-Ones by Organic Photoredox Catalysis [J]. *J. Org. Chem.*, **2019**, 84 (12): 7786–7795.
- [20] Mane, K. D.; Kamble, R. B.; Suryavanshi, G., A visible light mediated, metal and oxidant free highly efficient cross dehydrogenative coupling (CDC) reaction between quinoxalin-2(1*H*)-ones and ethers [J]. *New J. Chem.*, **2019**, 43 (19): 7403–7408.
- [21] Jin, C.; Zhuang, X. Y.; Sun, B.; etc. Merging Visible-Light Photoredox and Organoamine Catalysis for the C-3 Difluoroalkylation of Quinoxalin-2(1*H*)-Ones [J]. *Asian J. Org. Chem.*, **2019**, 8 (8): 1490–1494.
- [22] Wei, Z. J.; Qi, S. J.; Xu, Y. H.; etc. Visible Light-Induced Photocatalytic C-H Perfluoroalkylation of Quinoxalinones under Aerobic Oxidation Condition [J]. *Adv. Synth. Catal.*, **2019**, 361: 5490–5498.
- [23] Zhao, L. L.; Wang, L.; Gao, Y. H.; etc. Visible-Light-Induced Alkoxylation of Quinoxalin-2(1*H*)-ones with Alcohols for the Synthesis of Heteroaryl Ethers [J]. *Adv. Synth. Catal.*, **2019**, 361 (23): 5363–5370.
- [24] Zhou, J. D.; Zhou, P.; Zhao, T. T.; etc. (Thio)etherification of Quinoxalinones under Visible-Light Photoredox Catalysis [J]. *Adv. Synth. Catal.*, **2019**, 361 (23): 5371–5382.
- [25] Tian, M.; Liu, S. Y.; Bu, X. B.; etc. Covalent Organic Frameworks: A Sustainable Photocatalyst toward Visible-Light-Accelerated C3 Arylation and Alkylation of Quinoxalin-2(1*H*)-ones [J]. *Chem. Eur. J.*, **2020**, 26 (2): 369–373.
- [26] He, X.-K.; Lu, J.; Zhang, A.-J.; etc. BI-OAc-Accelerated C3-H Alkylation of Quinoxalin-2(1*H*)-ones under Visible-Light Irradiation [J]. *Org. Lett.*, **2020**, 22 (15):5984–5989.
- [27] Shao, M. Y.; Liang, H. B.; Liu, Y.-L.; etc. Photo-Mediated Decarboxylative Cross Coupling of Quinoxalin-2(1*H*)-ones with Aliphatic Carboxylic Acids in Aqueous Solution: Synthesis of Alkylated Quinoxalin-2(1*H*)-ones and Preliminary Antifungal Evaluation Against *Magnaporthe Grisea* [J]. *Asian J. Org. Chem.*, **2020**, 9 (5): 782–787.

- [28] Gao, Y. H.; Zhao, L. L.; Xiang, T. Y.; etc. Photoinitiated decarboxylative C3-difluoroarylmethylation of quinoxalin-2(1*H*)-ones with potassium 2,2-difluoro-2-arylacetaes in water [J]. *RSC Adv.*, **2020**, *10* (18): 10559–10568.
- [29] Xie, L.-Y.; Liu, Y.-S.; Ding, H.-R.; etc. C(sp²)–H/O–H cross-dehydrogenative coupling of quinoxalin-2(1*H*)-ones with alcohols under visible-light photoredox catalysis [J]. *Chin. J. Catal.*, **2020**, *41* (8): 1168–1173.
- [30] Xu, X. B.; Xia, C. C.; Li, X. J.; etc. Visible-light-induced aerobic C3-H fluoroalkoxylation of quinoxalin-2(1*H*)-ones with fluoroalkyl alcohols [J]. *RSC Adv.*, **2020**, *10* (4): 2016–2026.
- [31] Aganda, K. C. C.; Hong, B.; Lee, A.; etc. Visible-Light-Promoted Switchable Synthesis of C-3 Functionalized Quinoxalin-2(1*H*)-ones [J]. *Adv. Synth. Catal.*, **2021**, *363* (5): 1443–1448.
- [32] Samanta, R. K.; Meher, P.; Murarka, S.; etc. Visible Light Photoredox-Catalyzed Direct C-H Arylation of Quinoxalin-2(1*H*)-ones with Diaryliodonium Salts [J]. *J. Org. Chem.*, **2022**, *87* (16): 10947–10957.
- [33] Xie, S. H.; Wang, H.; Wang, Y.; etc. Visible-light-induced Catalyzed Dehydrogenative Coupling of Quinoxalin-2(1*H*)-ones with Azoles Using Carbon Nitride [J]. *Asian J. Org. Chem.*, **2022**, *11* (7): e202200195.
- [34] Wang, M.; Liu, J.; Zhang, Y. C.; etc. Decarbonylative C3-Alkylation of Quinoxalin-2(1*H*)-Ones with Aliphatic Aldehydes via Photocatalysis [J]. *Adv. Synth. Catal.*, **2022**, *364* (15): 2660–2665.
- [35] Singh, S.; Dagar, N.; Roy, S. R.; etc. Photoinduced ligand to metal charge transfer enabling cerium mediated decarboxylative alkylation of quinoxalin-2(1*H*)-ones [J]. *Chem. Commun.*, **2022**, *58* (23): 3831–3834.
- [36] Li, L. Q.; Gao, Y. H.; Wang, L.; etc. Visible-Light-Induced Site-Selective Difunctionalization of 2,3-Dihydrofuran with Quinoxalin-2(1*H*)-ones and Peroxides [J]. *Eur. J. Org. Chem.*, **2022**, *2022* (20): e202200373.
- [37] Wu, M.-C.; Li, M.-Z.; Chen, J.-Y.; etc. Photoredox-catalysed chlorination of quinoxalin-2(1*H*)-ones enabled by using CHCl₃ as a chlorine source [J]. *Chem. Commun.*, **2022**, *58* (82): 11591–11594.

- [38] Ma, C. H.; Meng, H.; Li, J.; etc. Photocatalytic Transition-Metal-Free Direct 3-Acetalation of Quinoxaline-2(1*H*)-ones [J]. *Chin. J. Chem.*, **2022**, 40 (22): 2655–2662.
- [39] Gao, R. Y.; Wang, F.; Geng, X.; etc. Visible-Light-Initiated Difunctionalization of Quinoxalin-2(1*H*)-ones with Acyloxy Nitroso Compounds [J]. *Org. Lett.*, **2022**, 24 (39): 7118–7122.
- [40] Yan, Q. L.; Cui, W. W.; Li, J. X.; etc. C-H benzylation of quinoxalin-2(1*H*)-ones via visible-light riboflavin photocatalysis [J]. *Org. Chem. Front.*, **2022**, 9 (10): 2653–2658.
- [41] Sau, S.; Mal, P., Visible-Light Promoted Regioselective Oxygenation of Quinoxalin-2(1*H*)-ones Using O₂ as an Oxidant [J]. *J. Org. Chem.*, **2022**, 87 (21): 14565–14579.
- [42] Wang, W.; Zhu, T.; Wu, J.; etc. Direct C(sp²)-H fluoroalkylation of quinoxalin-2(1*H*)-ones with (fluoroalkyl)triphenylphosphonium salts and alkenes [J]. *Org. Chem. Front.*, **2023**, 10 (21): 5375–5382.
- [43] Yi, B.; Tang, H.; Yi, Z. Q.; etc. Visible-light-photocatalysis driven denitrogenative/radical 1,3-shift of benzotriazole: access to 3-ary-laminoquinoxalin-2(1*H*)-one scaffolds [J]. *Org. Chem. Front.*, **2023**, 10 (2): 531–539.
- [44] Liu, Y. P.; Pei, C. C.; Chen, X. Y.; etc. Visible-Light-Induced Direct C-H Amination of Quinoxalin-2(1*H*)-ones [J]. *Adv. Synth. Catal.*, **2023**, 365 (5): 709–714.
- [45] Liu, J.; Huang, Z. B.; Wang, C.; etc. Visible-Light-Induced Photocatalytic C3-Trifluoroethylation of Quinoxalin-2-(1*H*)-ones [J]. *Eur. J. Org. Chem.*, **2023**, 26 (15): e202300129.
- [46] Lin, L.; Wang, P.; Dong, T.; etc. Radical Fluorosulfonyl Heteroarylation of Unactivated Alkenes with Quinoxalin-2(1*H*)-ones and Related *N*-Heterocycles [J]. *Org. Lett.*, **2023**, 25 (22): 1088–1093.

- [47] Zhang, M. X.; Zhang, J.; Zhou, Y. C.; etc. Photoredox-Catalyzed Three-Component Amidoheteroarylation of Unactivated Alkenes [J]. *Org. Lett.*, **2023**, 25 (22): 4113–4118.
- [48] Li, X. J.; Jr W. R. D., Visible-Light-Induced Three-Component Tetrafluoroethylheteroarylation of Alkenes with 1,1,2,2-Tetrafluoroethanesulfonyl Chloride and Quinoxalin-2(1*H*)-ones [J]. *Chem. Eur. J.*, **2023**, e202301814.
- [49] Hou, H. Q.; Wang, C. S.; Cheng, X.; etc. Visible light-induced direct and highly selective C-H functionalization of quinoxalin-2(1*H*)-one without orientating group [J]. *Catal. Sci. Technol.*, **2023**, 13 (2): 305–309.
- [50] Xie, L.-Y.; Xie, Q.-X.; Chen, Y.-D.; etc. Visible-Light-Induced Recyclable g-C₃N₄ Catalyzed C-H Hydroxylation of Quinoxalin-2(1*H*)-ones [J]. *Synthesis*, **2023**, 55 (3): 443–450.
- [51] Li, Y.; Miao, T.; Li, P. H.; etc. Photo-Driven Synthesis of C6-Polyfunctionalized Phenanthridines from Three-Component Reactions of Isocyanides, Alkynes, and Sulfinic Acids by Electron Donor–Acceptor Complex [J]. *Org. Lett.*, **2018**, 20 (7): 1735–1739.
- [52] Ni, K.; Meng, L.-G.; Wang, K.; etc. Visible-Light-Promoted Oxidative Amidation of Bromoalkynes with Anilines: An Approach to α -Ketoamides [J]. *Org. Lett.*, **2018**, 20 (8): 2245–2248.
- [53] Ruan, H. J.; Meng, L.-G.; Zhu, L. Q.; etc. Visible-Light-Induced Hydroxysulfurization and Alkoxysulfurization of Styrenes in the Absence of Photocatalyst: Synthesis of β -Hydroxysulfides and β -Alkoxysulfides [J]. *Adv. Synth. Catal.*, **2019**, 361 (13): 3217–3222.
- [54] Ni, K.; Meng, L.-G.; Ruan, H. J.; etc. Controllable chemoselectivity in the coupling of bromoalkynes with alcohols under visible-light irradiation without additives: synthesis of propargyl alcohols and α -ketoesters [J]. *Chem. Commun.*, **2019**, 55 (58): 8438–8441.
- [55] Zhang, Y. C.; Chen, W.; Jia, X. S.; etc. A visible-light-induced oxidative cyclization of *N*-propargylanilines with sulfinic acids to 3-sulfonated quinoline

- derivatives without external photocatalysts [J]. *Chem. Commun.*, **2019**, 55 (19): 2785–2788.
- [56] Teng, Q.-H.; Yao, Y.; Wei, W.-X.; etc. Direct C-H sulfenylation of quinoxalinones with thiols under visible-light-induced photocatalyst-free conditions [J]. *Green Chem.*, **2019**, 21 (23): 6241–6245.
- [57] Wang, J. Y.; Sun, B.; Zhang, L.; etc. Visible-Light-Induced Trifluoromethylation of Quinoxalin-2(1*H*)-Ones under Photocatalyst-Free Conditions [J]. *Asian J. Org. Chem.*, **2019**, 8 (10): 1942–1946.
- [58] Zou, L.; Wang, L.; Sun, L.; etc. Photo-driven haloazidation cyclization of 1,5-enynes having cyano groups with TMSN₃ and NIS/NCS/NBS under metal-free conditions [J]. *Chem. Commun.*, **2020**, 56 (57): 7933–7936.
- [59] Sun, M. L.; Wang, L.; Zhao, L. L.; etc. Visible-Light Photoredox Catalyzed -N Coupling of Quinoxaline-2(1*H*)-ones with Azoles without External Photosensitizer [J]. *ChemCatChem*, **2020**, 12 (20): 5261–5268.
- [60] Rawat, D.; Kumar, R.; Subbarayappa, A., Visible-light induced phosphonation of quinoxalines and quinoxalin-2(1*H*)-ones under aerobic metal-free conditions [J]. *Green Chem.*, **2020**, 22 (18): 6170–6175.
- [61] Xu, J.; Zhang, H. D.; Zhao, J. M.; etc. Photocatalyst-, metal- and additive-free, direct C-H arylation of quinoxalin-2(1*H*)-ones with aryl acyl peroxides induced by visible light [J]. *Org. Chem. Front.*, **2020**, 7 (24): 4031–4042.
- [62] Xie, L.-Y.; Peng, S.; Yang, L.-H.; etc. Aryl acyl peroxides for visible-light induced decarboxylative arylation of quinoxalin-2(1*H*)-ones under additive-, metal catalyst-, and external photosensitizer-free and ambient conditions [J]. *Green Chem.*, **2021**, 23 (1): 374–378.
- [63] Zhang, W. J.; Bu, J. H.; Wang, L.; etc. Sunlight-mediated [3+2] cycloaddition of azobenzenes with arynes: an approach toward the carbazole skeleton [J]. *Org. Chem. Front.*, **2021**, 8 (18): 5045–5051.
- [64] Xie, X. F.; Pan, H.; Zhou, T.-P.; etc. *ortho*-Ethynyl group assisted regioselective and diastereoselective [2 + 2] cross-photocycloaddition of alkenes under photocatalyst-, additive-, and solvent-free conditions [J]. *Org. Chem. Front.*, **2021**, 8 (20): 5872–5887.
- [65] Zhao, B. B.; Zhang, Z.; Ge, Y.; etc. Photochemical synthesis of 3-hydroxyphenanthro [9,10-*c*]furan-1(3*H*)-ones from α -keto acids and alkynes

- [J]. *Org. Chem. Front.*, **2021**, 8 (5): 975–982.
- [66] Zheng, L.; Qian, Y.-E.; Hu, Y.-Z.; etc. O-Perhalopyridin-4-yl Hydroxylamines: Amidyl-Radical Generation Scaffolds in Photoinduced Direct Amination of Heterocycles [J]. *Org. Lett.*, **2021**, 23 (5): 1643–1647.
- [67] Zhou, N. N.; Liu, R. Y.; Zhang, C. M.; etc. Photoinduced Three-Component Difluoroalkylation of Quinoxalinones with Alkenes via Difluoroiodane(III) Reagents [J]. *Org. Lett.*, **2022**, 24 (19): 3576–3581.
- [68] Liang, C. F.; Guo, Y. R.; Zhang, Y. R.; etc. Divergent synthesis of quinoxalin-2(1*H*)-one derivatives through photoinduced C-H functionalization without a photocatalyst [J]. *Org. Chem. Front.*, **2023**, 10 (3): 611–623.
- [69] Bisoyi, A.; Tripathy, A. R.; Yedase, G. S.; etc. Photoinduced Decarboxylative C3-H Alkylation of Quinoxalin-2(1*H*)-ones [J]. *J. Org. Chem.*, **2023**, 88 (4): 2631–2641.
- [70] Badhani, G.; Adimurthy, S.; Water-Mediated C-H Cyanation of Quinoxalin-2(1*H*)-ones and Quinoxalines Under Visible-Light Conditions [J]. *ChemistrySelect*, **2023**, 8 (27): e202302159.
- [71] Shi, X. D.; Cao, Y. P.; Liu, Y. X.; etc. Catalyst-free visible-light-induced decarbonylative C-H alkylation of quinoxalin-2(1*H*)-ones [J]. *Org. Chem. Front.*, **2023**, 10 (5), 1296–1300.
- [72] Wang, B.; Feng, Y.; Zhang, Y. P.; etc. Photo-Driven Direct C-H Arylation of Quinoxalin-2(1*H*)-Ones with Aryltriazenes under Catalyst-Free and Ambient Conditions [J]. *Eur. J. Org. Chem.*, **2023**, 26 (13): e202300044.
- [73] Li, L.; Liu, Y. M.; Li, J.; etc. Multicomponent Radical Cross-Coupling Reaction of [1.1.1] Propellane: Synthesis of 1-Arylthiol-3-Heteroaryl Bicyclo[1.1.1]pentanes [J]. *Adv. Synth. Catal.*, **2023**, 365, 3112–3117.
- [74] Zhao, W.; Xuan, L. M.; Liu, Y.; etc. Photoinduced tandem radical cyclization/heteroarylation of N-allylbromodifluoroacetamides with quinoxalin-2(1*H*)-ones or coumarins under Metal-and photocatalyst-free conditions [J]. *New J. Chem.*, **2023**, 47 (22): 10744–10750.
- [75] Peng, S.; Xie, L.-Y.; Yang, L.; A visible-light-mediated cascade reaction of quinoxalin-2(1*H*)-ones, alkenes, and sulfinic acids [J]. *Org. Biomol. Chem.*, **2023**, 21 (19): 4109–4113.

- [76] Li, C.; Cross-Dehydrogenative Coupling (CDC): Exploring C-C Bond Formations beyond Functional Group Transformations [J]. *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42* (2): 335–344.
- [77] Yeung, C. S.; Dong, V. M., Catalytic Dehydrogenative Cross-Coupling: Forming Carbon-Carbon Bonds by Oxidizing Two Carbon-Hydrogen Bonds [J]. *Chem. Rev.*, **2011**, *111* (3): 1215–1292.
- [78] Lv, F.; Yao, Z., Recent advances in direct dehydrogenative biphenyl couplings [J]. *Sci. China Chem.*, **2017**, *60* (6): 701–720.
- [79] Peng, K.; Dong, Z.-B.; Recent Advances in Cross-Dehydrogenative Couplings (CDC) of CH Bond in Aqueous Media [J]. *Adv. Synth. Catal.*, **2021**, *363* (5): 1185–1201.
- [80] Egorov, I. N.; Mukherjee, A.; Santra, S.; etc. Mechanochemically Induced Cross Dehydrogenative Coupling Reactions under Ball Milling [J]. *Adv. Synth. Catal.*, **2022**, *364* (15): 2462–2478.
- [81] Girard, S. A.; Knauber, T.; Li, C.-J., The Cross-Dehydrogenative Coupling of C_{sp3}-H Bonds: A Versatile Strategy for C-C Bond Formations [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53* (1): 74–100.
- [82] Chakraborty, C.; Luscombe, K., Cross-Dehydrogenative Coupling Polymerization via C-H Activation for the Synthesis of Conjugated Polymers [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, *62* (21): e202301247.
- [83] Shang, X. J.; Liu, Z.-Q., Transition metal-catalyzed C_{vinyl}-C_{vinyl} bond formation via double C_{vinyl}-H bond activation [J]. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42* (8): 3253–3260.
- [84] Phillips, A. M. F.; Pombeiro, A. J. L.; Recent Developments in Transition Metal-Catalyzed Cross-Dehydrogenative Coupling Reactions of Ethers and Thioethers [J]. *ChemCatChem*, **2018**, *10* (16): 3354–3383.
- [85] Rohit, K. R.; Radhika, S.; Saranya, S.; etc. Manganese-Catalysed Dehydrogenative Coupling – An Overview [J]. *Adv. Synth. Catal.*, **2020**, *362* (8): 1602–1650.

- [86] Nad, P.; Mukherjee, A., Acceptorless Dehydrogenative Coupling Reactions by Manganese Pincer Complexes [J]. *Asian J. Org. Chem.*, **2021**, *10* (8): 1958–1985.
- [87] Tian, T.; Li, Z. P.; Li, C.-J.; Cross-dehydrogenative coupling: a sustainable reaction for C–C bond formations [J]. *Green Chem.*, **2021**, *23* (19): 6789–6862.
- [88] Parvatkar, P. T.; Manetsch, R.; Banik, B., Metal-Free Cross-Dehydrogenative Coupling (CDC): Molecular Iodine as a Versatile Catalyst/Reagent for CDC Reactions [J]. *Chem. Asian J.*, **2019**, *14* (1): 6–30.
- [89] Batra, A.; Singh, P.; Singh, K. N.; Latest Advancements in Transition-Metal-Free Carbon-Heteroatom Bond Formation Reactions *via* Cross- Dehydrogenative Coupling [J]. *Asian J. Org. Chem.*, **2021**, *10* (5): 1024–1049.
- [90] Bagdi, A. K.; Rahman, M.; Bhattacharjee D.; Visible light promoted cross-dehydrogenative coupling: a decade update [J]. *Green Chem.*, **2020**, *22* (20): 6632–6681.
- [91] Röckl, J. L.; Pollok, D.; Franke, R.; etc. A Decade of Electrochemical Dehydrogenative C, C-Coupling of Aryls [J]. *Acc. Chem. Res.*, **2020**, *53* (1): 45–61.
- [92] Liu, R.; Huang, Z. H.; Murray, M. G.; etc. Quinoxalin-2(1*H*)-One Derivatives As Inhibitors Against Hepatitis C Virus [J]. *J. Med. Chem.*, **2011**, *54* (16): 5747–5768.
- [93] Vitaku, E.; Smith, D. T.; Njardarson, J. T., Analysis of the Structural Diversity, Substitution Patterns, and Frequency of Nitrogen Heterocycles among U.S. FDA Approved Pharmaceuticals [J]. *J. Med. Chem.*, **2014**, *57* (24): 10257–10274.
- [94] Abbas, H.-A. S.; Al-Marhabi, A. R.; Eissa, S. I.; etc. Molecular modeling studies and synthesis of novel quinoxaline derivatives with potential anticancer activity as inhibitors of c-Met kinase [J]. *Bioorg. Med. Chem.*, **2015**, *23* (20): 6560–6572.
- [95] Weiwer, M.; Spoonamore, J.; Wei, J. Q.; etc. A Potent and Selective Quinoxalinone-Based STK33 Inhibitor Does Not Show Synthetic Lethality in KRAS-Dependent Cells [J]. *ACS Med. Chem. Lett.*, **2012**, *3* (12): 1034–1038.

- [96] Qin, X. Y.; Hao, X.; Han, H.; etc. Design and Synthesis of Potent and Multifunctional Aldose Reductase Inhibitors Based on Quinoxalinones [J]. *J. Med. Chem.*, **2015**, 58 (3): 1254–1267.
- [97] Ke, Q. M.; Yan, G. B.; Yu, J.; etc. Recent advances in the direct functionalization of quinoxalin-2(1*H*)-ones [J]. *Org. Biomol. Chem.*, **2019**, 17 (24): 5863–5881.
- [98] Rostoll-Berenguer, J.; Blay, G.; Pedro, J.; etc. Recent Advances in Photocatalytic Functionalization of Quinoxalin-2-ones [J]. *Eur. J. Org. Chem.*, **2020**, 2020 (39): 6148–6172.
- [99] Sun, K.; Xiao, F.; Yu, B.; etc. Photo-/electrocatalytic functionalization of quinoxalin-2(1*H*)-ones [J]. *Chin. J. Catal.*, **2021**, 42 (11): 1921–1943.
- [100] Kiran; Rani, P.; Chahal, S.; etc. Transition metal-free C-3 functionalization of quinoxalin-2(1*H*)-ones: recent advances and sanguine future [J]. *New J. Chem.*, **2021**, 45 (40): 18722–18763.
- [101] Li, D. D.; Wang, X. C.; Li, S. S.; etc. Recent Advances in Electrochemical C(3)-H Functionalization of Quinoxalin-2(1*H*)-ones [J]. *Chin. J. Org. Chem.*, **2021**, 41 (12): 4610–4622.
- [102] Wang, K. L.; Ji, H.-T.; Ou, L.-J.; etc. Three-Component Reactions of Quinoxalin-2(1*H*)-ones: Recent Advances [J]. *Eur. J. Org. Chem.* **2023**, e202300752.
- [103] Yang, Q. M.; Wang, H.; Wang, X.; etc. Recent Developments in Direct C–H Functionalization of Quinoxalin-2(1*H*)-Ones via Heterogeneous Catalysis Reactions [J]. *Molecules*, **2023**, 28 (13): 5030.
- [104] Azuma, K.; Suzuki, S.; Uchiyama, S.; etc. A study of the relationship between the chemical structures and the fluorescence quantum yields of coumarins, quinoxalinones and benzoxazinones for the development of sensitive fluorescent derivatization reagents [J]. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2003**, 2 (4): 443–449.
- [105] Zou, N.; Jiao, J.-W.; Feng, Y.; etc. Iron(III)/Copper(II)-Cocatalyzed Cycloaddition/[3,3]-Rearrangement/ N–O Bond Cleavage To Prepare Polysubstituted Pyrrolizines from N-Vinyl- α , β -Unsaturated Nitrones and Activated Alkynes [J]. *Org. Lett.*, **2019**, 21 (2): 481–485.

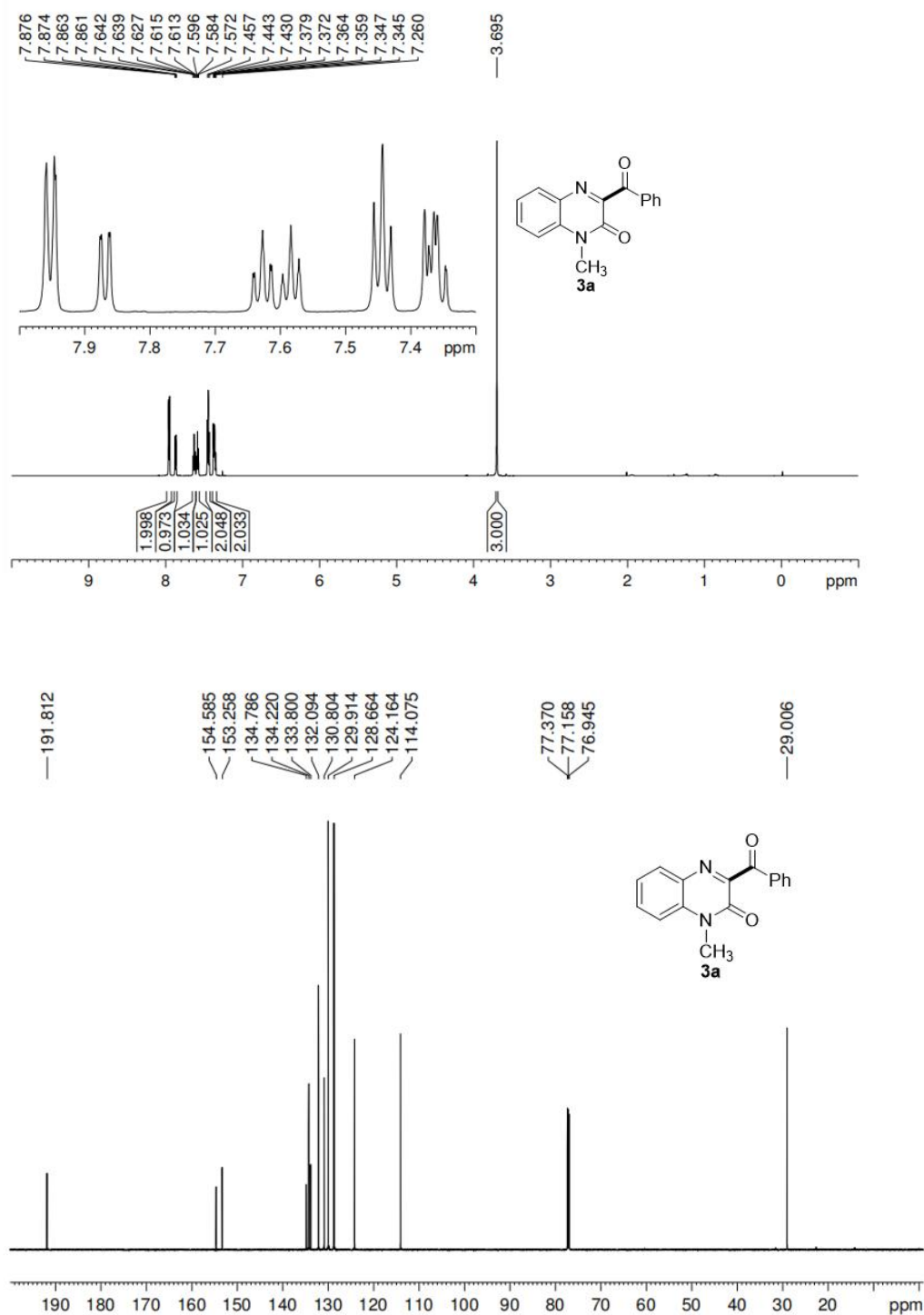
- [106] Yuan, J.-W.; Fu, J.-H.; Liu, S.-N.; etc. Metal-free oxidative coupling of quinoxalin-2(1*H*)-ones with arylaldehydes leading to 3-acylated quinoxalin-2(1*H*)-ones [J]. *Org. Biomol. Chem.*, **2018**, *16* (17): 3203–3212.
- [107] Lu, J.; He, X.-K.; Cheng, X.; etc. Photoredox Catalyst Free, Visible Light-Promoted C3-H Acylation of Quinoxalin-2(1*H*)-ones in Water [J]. *Adv. Synth. Catal.*, **2020**, *362* (11): 2178–2182.
- [108] Xie, L.-Y.; Bai, Y.-S.; Xu, X.-Q.; etc. Visible-light-induced decarboxylative acylation of quinoxalin-2(1*H*)-ones with α -oxo carboxylic acids under metal-, strong oxidant- and external photocatalyst-free conditions [J]. *Green Chem.*, **2020**, *22* (5): 1720–1725.
- [109] Ni, H.-C.; Li, Y.; Shi, X.-Z.; etc. Transition-metal free direct C-H functionalization of quinoxalin-2(1*H*)-ones with oxamic acids leading to 3-carbamoyl quinoxalin-2(1*H*)-ones [J]. *Org. Chem. Front.*, **2020**, *7* (2): 273–285.
- [110] Yuan, J.-W.; Zhu, J.-L.; Zhu, H.-L.; etc. Eosin Y as a direct hydrogen-atom transfer photocatalyst for the C3-H acylation of quinoxalin-2(1*H*)-ones [J]. *Tetrahedron Letters*, **2021**, *68*, 152915.
- [111] Yuan, J.-W.; Fu, J.-H.; Liu, S.-N.; etc. Metal-free oxidative coupling of quinoxalin-2(1*H*)-ones with arylaldehydes leading to 3-acylated quinoxalin-2(1*H*)-ones [J]. *Org. Biomol. Chem.*, **2018**, *16* (17): 3203–3212.
- [112] Zhao, L.; Wang, L.; Gao, Y.-H.; etc. Visible-Light-Induced Alkoxylation of Quinoxalin-2(1*H*)-ones with Alcohols for the Synthesis of Heteroaryl Ethers [J]. *Adv. Synth. Catal.*, **2019**, *361* (23): 5363–5370.
- [113] Sun, M. L.; Wang, L.; Zhao, L.; etc. Visible-Light Photoredox Catalyzed C-N Coupling of Quinoxaline-2(1*H*)-ones with Azoles without External Photosensitizer [J]. *ChemCatChem*, **2020**, *12* (20): 5261–5268.
- [114] Yao, L. L.; Zhu, D. F.; Wang, L.; etc. Visible-light-induced chemoselective reactions of quinoxalin-2(1*H*)-ones with alkylboronic acids under air/N₂ Atmosphere [J]. *Chin. Chem. Lett.*, **2021**, *32* (12): 4033–4037.
- [115] John, S. E.; Tokala, R.; Kaki, V. R.; etc. Expedition to Phenanthrene Nucleus: A Two-decade Research on Bench [J]. *Asian J. Org. Chem.*, **2021**, *10* (8): 2105–2136.

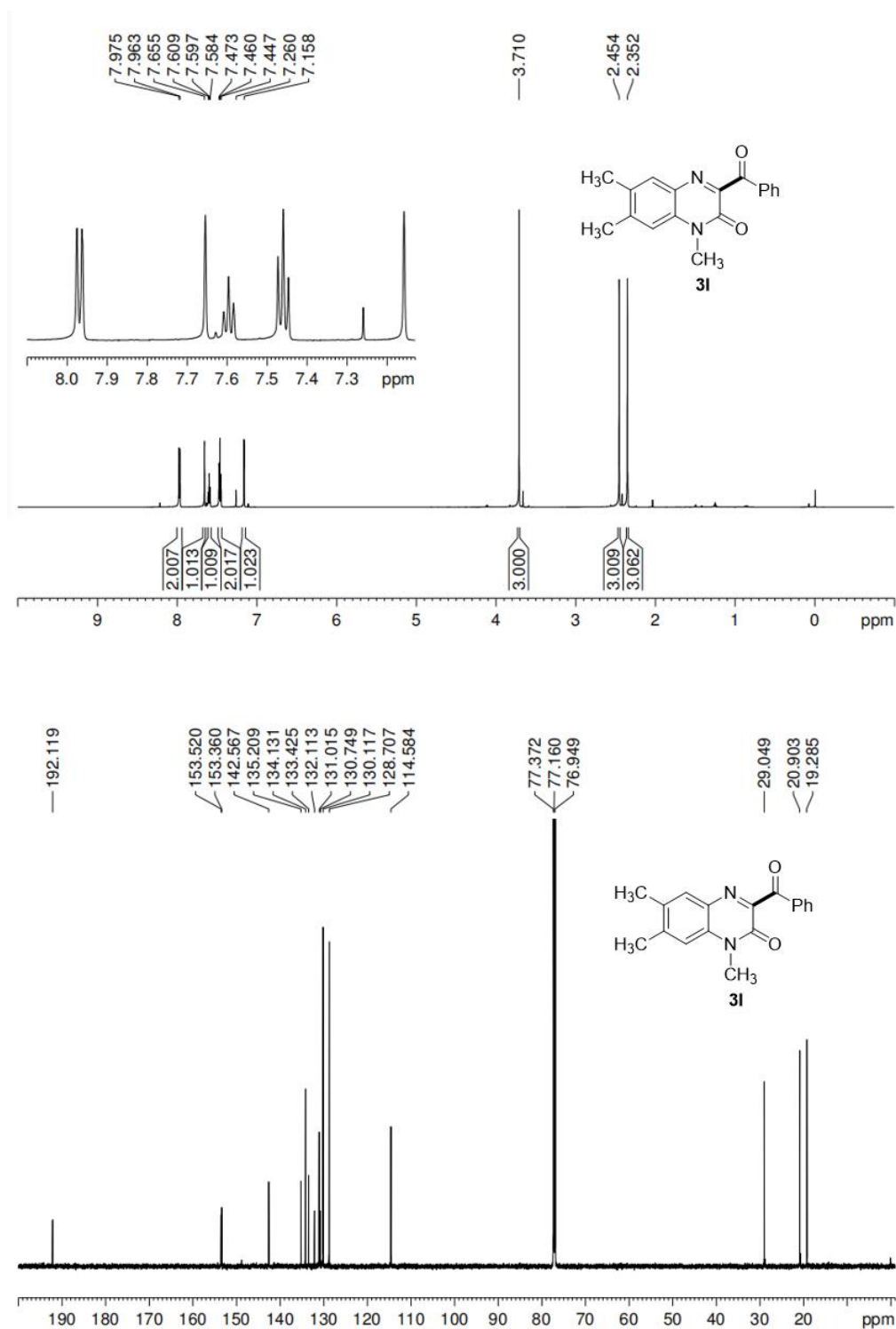
- [116] zhong, Y.; Wu, W. Y.; Yu, S. P.; etc. A novel and efficient synthesis of phenanthrene derivatives via palladium/norbornadiene-catalyzed domino one-pot reaction [J]. *Beilstein J. Org. Chem.*, **2019**, *15*, 291–298.
- [117] Gou, B. B.; Yang, H.; Sun, H. R.; etc. Phenanthrene Synthesis by Palladium(II)-Catalyzed γ -C(sp²)-H Arylation, Cyclization, and Migration Tandem Reaction [J]. *Org. Lett.*, **2019**, *21* (1): 80–84.
- [118] Verma, R. S.; Pandey, C. B.; Kumar, S.; etc. Carbene-Catalyzed Tandem [1,2]-Phospha-Brook/[1,4]-Phosphate Rearrangement: Access to α -Ketophosphates via Controlled Cross-Acyloin Condensation [J]. *J. Org. Chem.*, **2018**, *83* (16): 9478–9483.
- [119] Kumar, N. P.; Sharma, P.; Reddy, T. S.; etc. Microwave-assisted one-pot synthesis of new phenanthrene fused-tetrahydrobenzo-acridinones as potential cytotoxic and apoptosis inducing agents [J]. *Eur. J. Org. Chem.*, **2018**, *151*, 173–185.
- [120] Zhao, Q. Y.; Fu, W. C.; Kwong, F. Y.; etc. Palladium-Catalyzed Regioselective Aromatic Extension of Internal Alkynes through a Norbornene-Controlled Reaction Sequence [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57* (13): 3381–3385.
- [121] Matsuoka, W.; Ito, H.; Itami, H.; etc. Rapid Access to Nanographenes and Fused Heteroaromatics by Palladium-Catalyzed Annulative-Extension Reaction of Unfunctionalized Aromatics with Diiodobiaryls [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56* (40): 12224–12228.
- [122] Murai, M.; Hosokawa, N.; Roy, D.; etc. Bismuth-Catalyzed Synthesis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) with a Phenanthrene Backbone via Cyclization and Aromatization of 2-(2-Arylphenyl)vinyl Ethers [J]. *Org. Lett.*, **2014**, *16* (16): 4134–4137.
- [123] Yamamoto, Y.; Matsui, K.; Shibuya, M., A Combined Experimental and Computational Study on the Cycloisomerization of 2-Ethynylbiaryls Catalyzed by Dicationic Arene Ruthenium Complexes [J]. *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21* (19): 7245–7255.
- [124] Matsushima, T.; Kobayashi, S.; Watanabe, S., Air-Driven Potassium Iodide-Mediated Oxidative Photocyclization of Stilbene Derivatives [J]. *J. Org.*

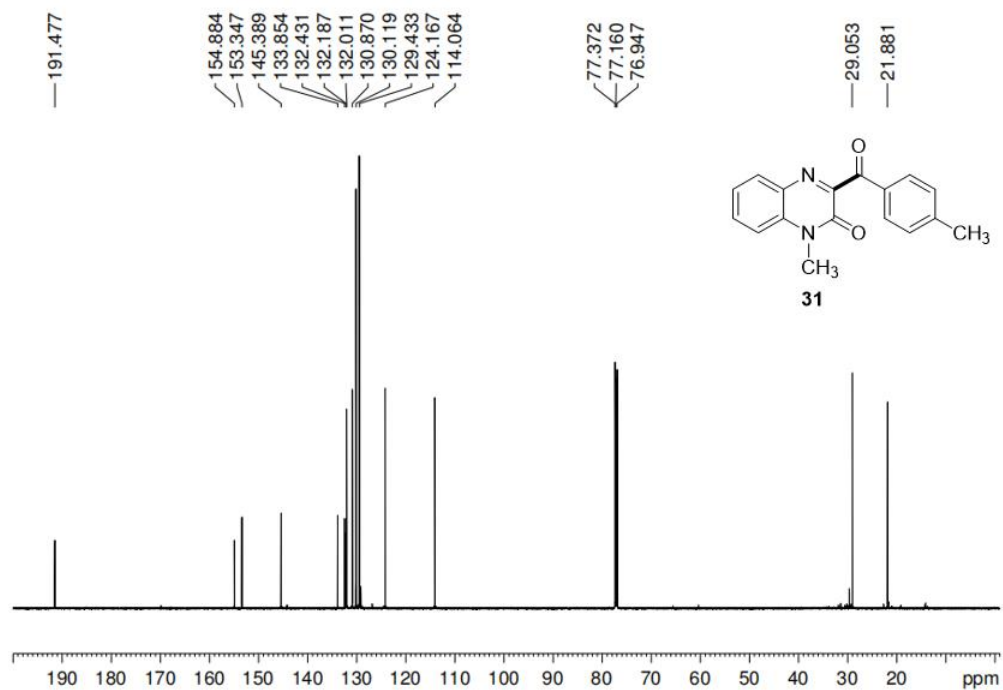
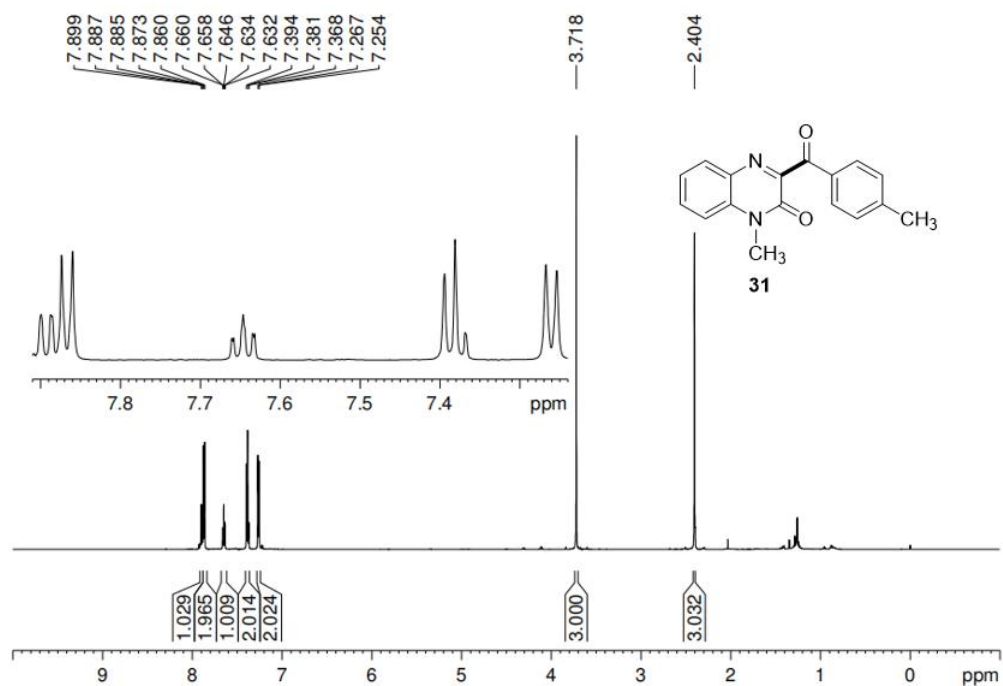
- Chem.*, **2016**, 81 (17): 7799–7806.
- [125] Chen, M.; Zhao, X. X.; Yang, C.; etc. Further insight into the photochemical behavior of 3-aryl-*N*-(arylsulfonyl)propiolamides: tunable synthetic route to phenanthrenes [J]. *RSC Adv.*, **2017**, 7 (20): 12022–12026.
- [126] Fujita, T.; Takahashi, I.; Hayashi, M.; etc. Facile Synthesis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Brønsted Acid Catalyzed Dehydrative Cycloaromatization of Carbonyl Compounds in 1,1,1,3,3,3-Hexafluoropropan-2-ol [J]. *Eur. J. Org. Chem.*, **2017**, 2017 (2): 262–265.
- [127] McAtee, C. C.; Riehl, P. S.; Schindler, C. S., Polycyclic Aromatic Hydrocarbons via Iron(III)-Catalyzed Carbonyl–Olefin Metathesis [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139 (8): 2960–2963.
- [128] Tsvetkov, N. P.; Gonzalez-Rodriguez, E.; Hughes, A.; etc. Radical Alkyne *peri*-Annulation Reactions for the Synthesis of Functionalized Phenalenes, Benzanthrenes, and Olympicene [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57 (14): 3651–3655.
- [129] Wei, D.; Li, M.-Y.; Zhu, B.-B.; etc. Sequential Cross-Coupling/Annulation of *ortho*-Vinyl Bromobenzenes with Aromatic Bromides for the Synthesis of Polycyclic Aromatic Compounds [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58 (46): 16543–16547.
- [130] Singh, V.; Verma, R. S.; Khatana, A. K.; etc. Construction of Phenanthrenes and Chrysenes from β -Bromovinylarenes via Aryne Diels–Alder Reaction/Aromatization [J]. *J. Org. Chem.*, **2019**, 84 (21): 14161–14167.
- [131] Ito, S.; Fujimoto, H.; Tobisu, M., Non-Stabilized Vinyl Anion Equivalents from Styrenes by N-Heterocyclic Carbene Catalysis and Its Use in Catalytic Nucleophilic Aromatic Substitution [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144 (15): 6714–6718.

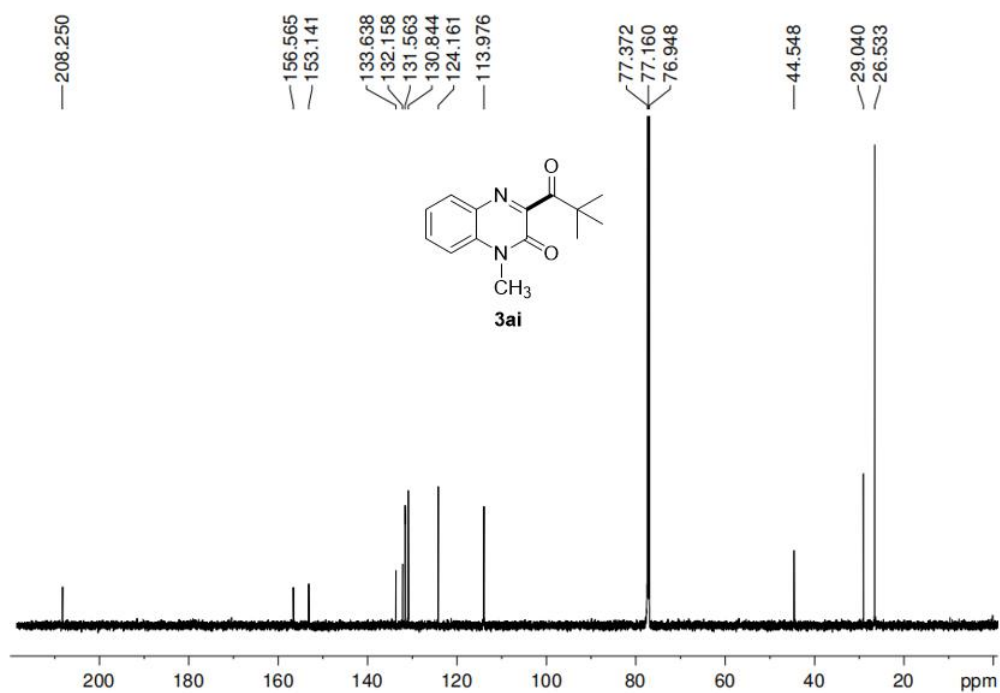
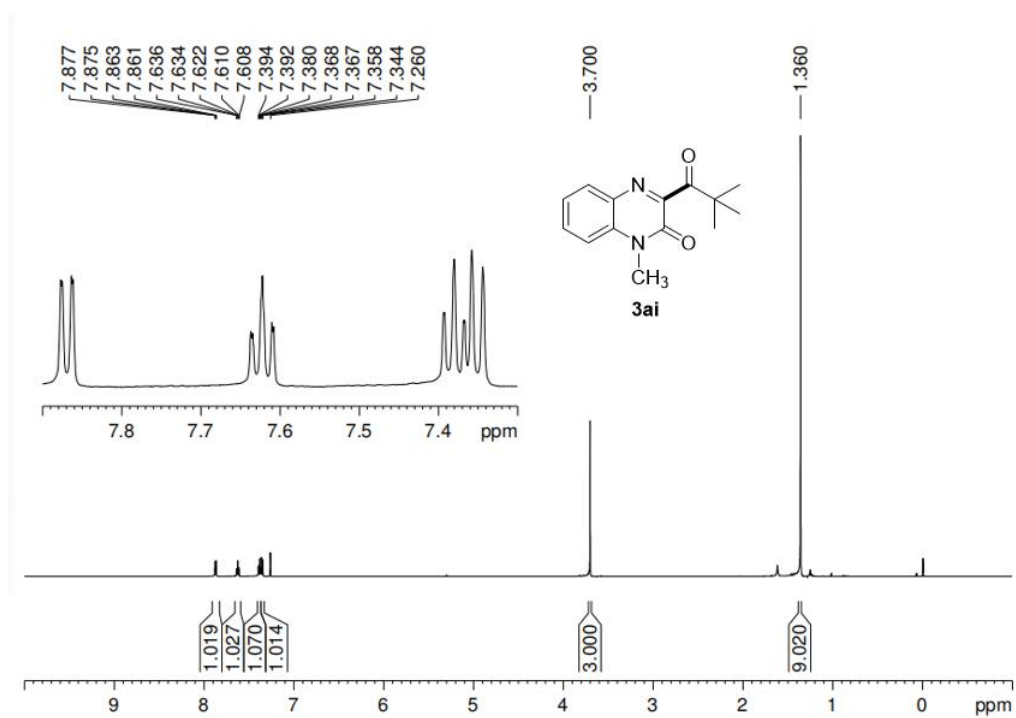
附录

I 无外加光敏剂条件下可见光促进的 3-酰基喹喔啉酮的反应

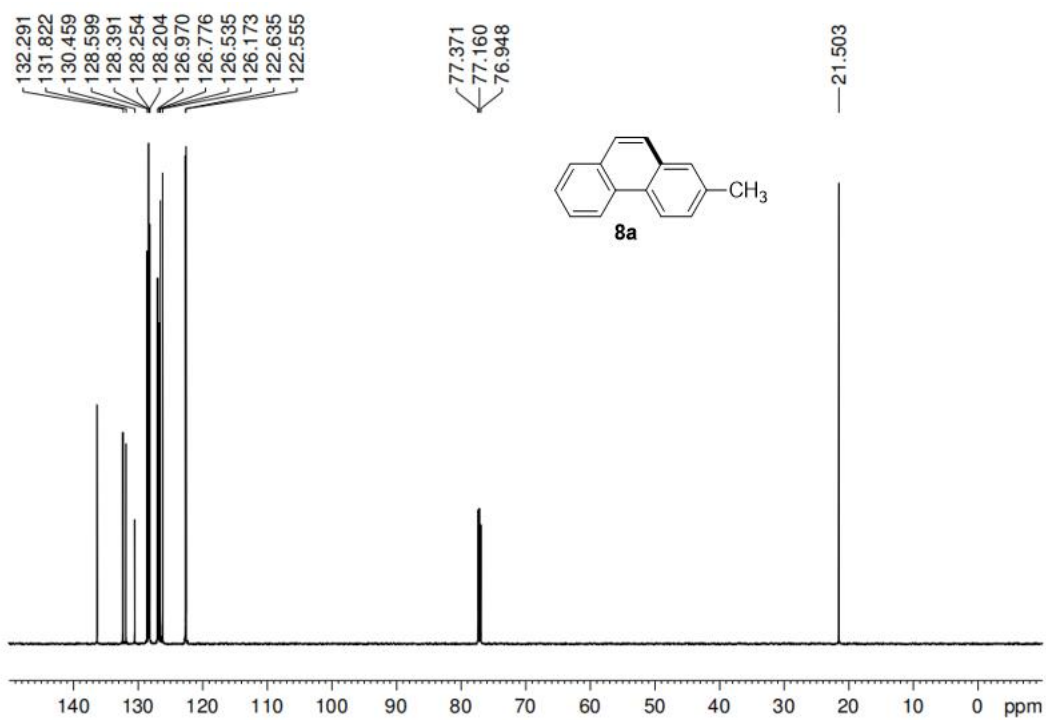
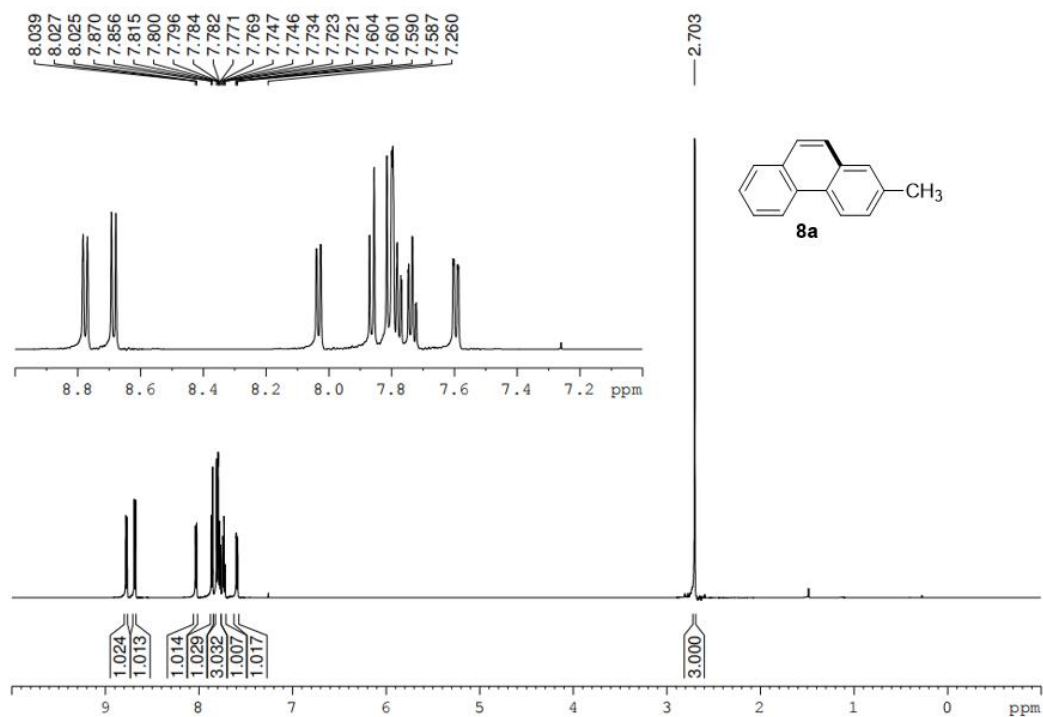


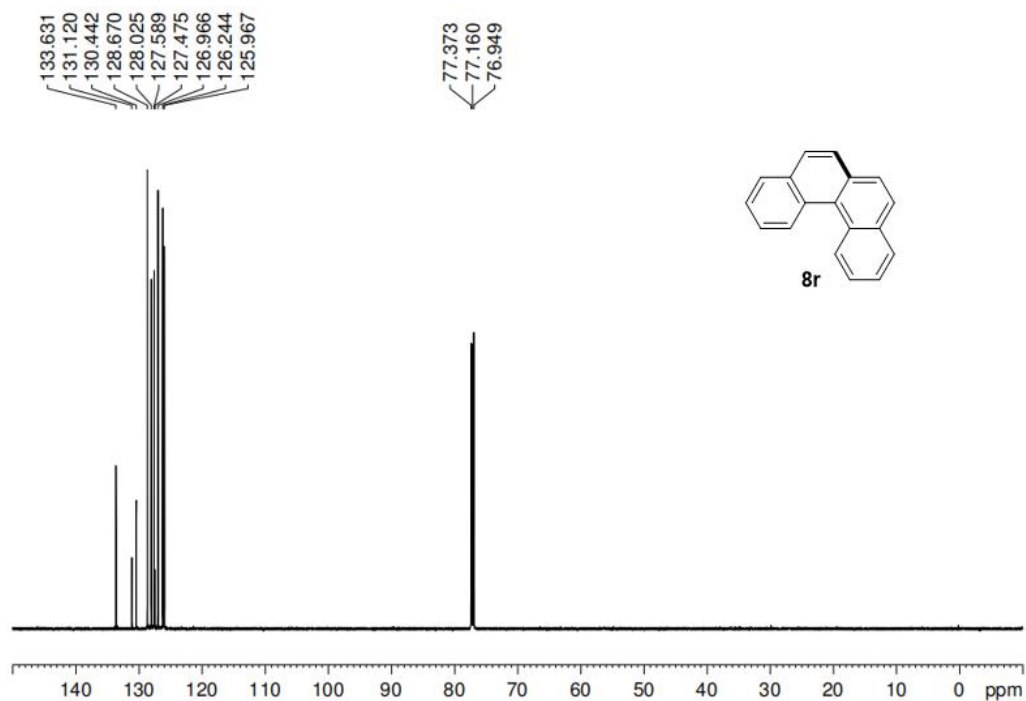
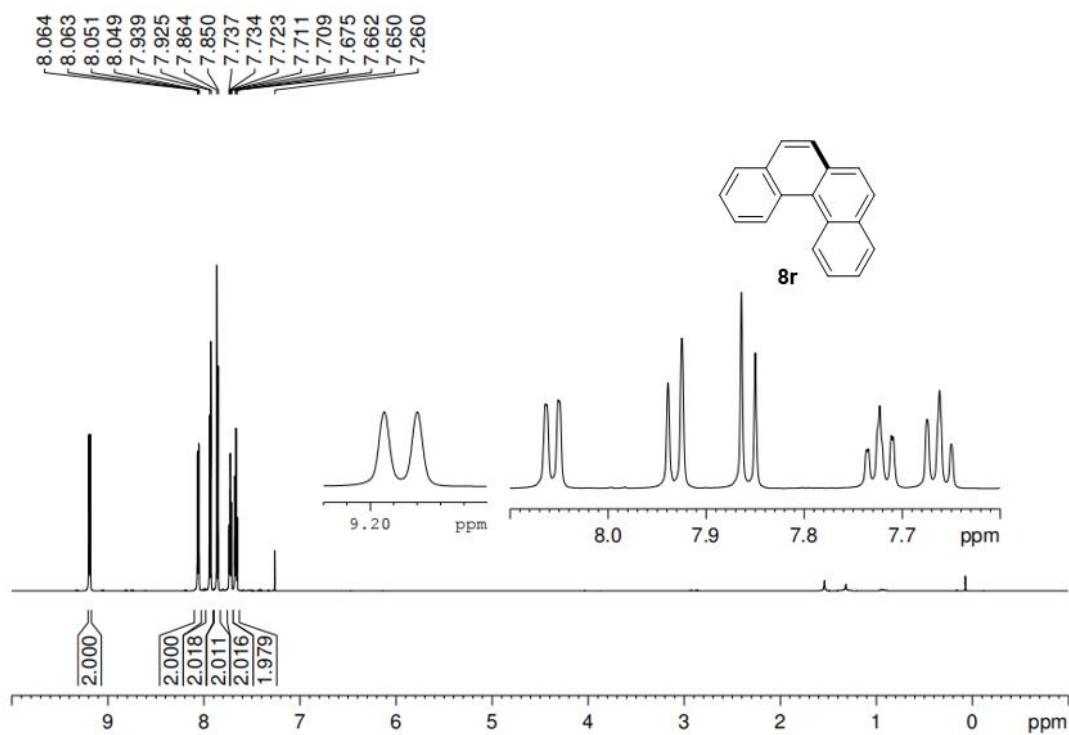


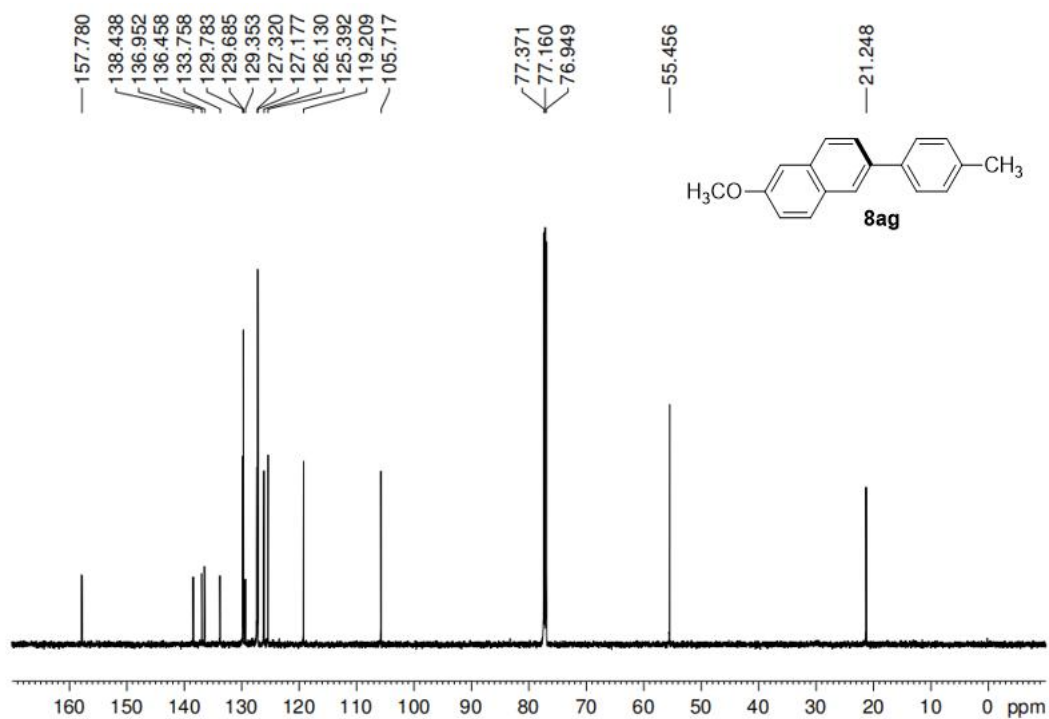
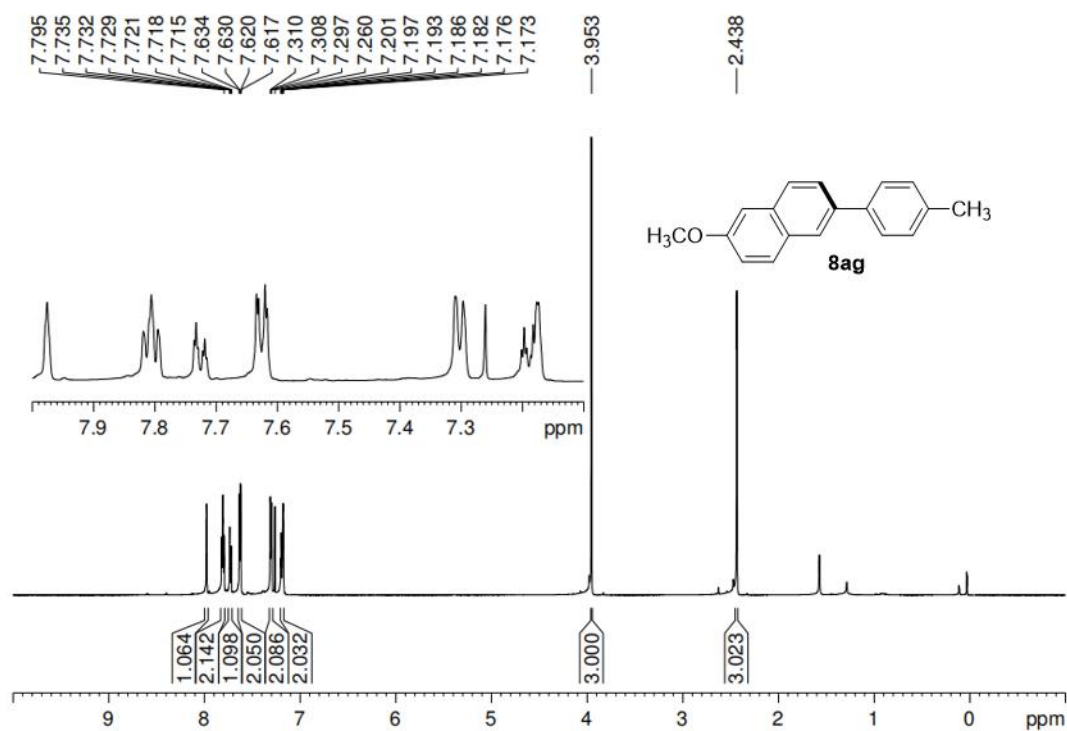


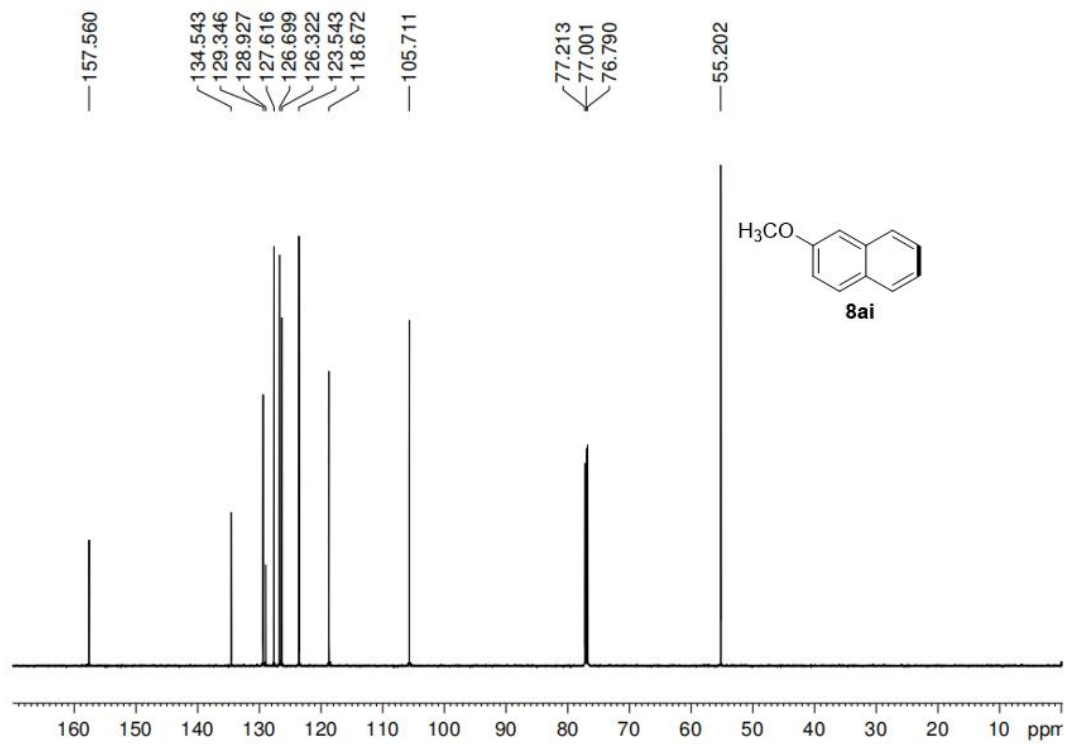
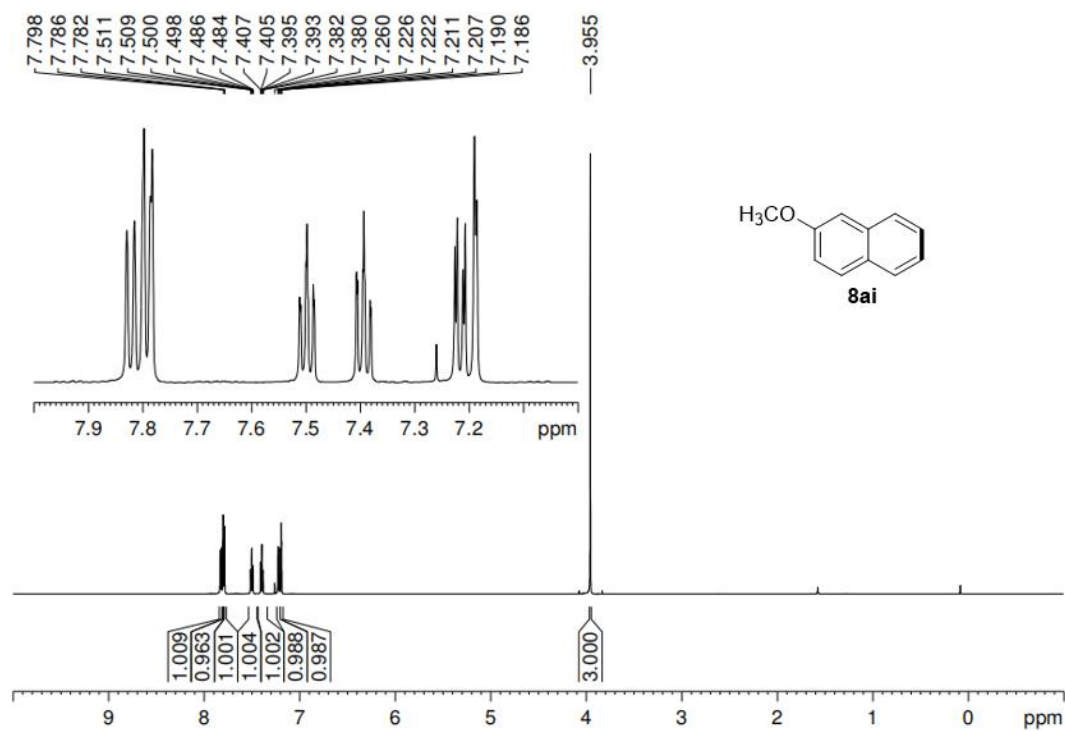


II 无外加光敏剂条件下光促进菲环的合成反应









硕士期间发表及待发表论文

1. **Chunmiao Wang**; Jiangtao Jiang; Min Wang*; Weichang Zhu and Pinhua Li*, Photo-induced cross-dehydrogenative coupling of quinoxalin-2(1*H*)-ones with aldehydes under metal free conditions without an external photocatalyst. *Eur. J. Org. Chem.* **2024**. e202400162
2. Fen-Dou Wang, **Chunmiao Wang**, Min Wang*, Han Yan, Jin Jiang and Pinhua Li*, Visible-light-induced halocyclization of 2-alkynylthioanisoles with simple alkyl halides towards 3-halobenzo[b]thiophenes without an external photocatalyst. *Org. Biomol. Chem.*, **2023**, 21, 8170–8175

致谢

岁月不居，时节如流，文行至此，非常感谢我的导师李品华教授和王敏教授的悉心指导。他们渊博的专业知识，严谨的治学态度，精益求精的工作作风，诲人不倦的高尚师德，严于律己的人格魅力都对我产生了巨大的影响，不但在学习上然后我收获颇多，在生活上也让我学会很多为人处事的道理。

七年的安工程生活，收获的不仅仅是愈加丰厚的知识，更重要的是科研思维能力和实践动手能力。很庆幸这几年来我遇到了如此多的良师益友，无论在学习上还是生活上都给予了我无私的帮助和包容。感谢大课题组的张泽老师、徐绘老师和茆凤伟老师每次在组会时对我实验提出的宝贵意见。感谢我的研究生同学王奋斗，感谢我的师弟叶亮、许天天、蒋江涛和师妹颜韩对我实验上的帮助。我还要感谢所有任课老师的传道授业解惑以及辅导员老师的关怀帮助。

更要感谢我的家人以及男朋友李志宇，他们是我生命中永远的依靠和支持，他们无微不至的关怀与包容是我前进的动力。离校日期将近，毕业论文也随之进入尾声，从开始进入课题到论文的顺利完成，三年的投入过程中，一直离不开老师，同学，朋友，家人给我的热情帮助，在这里我再一次表达感激之情。

最后向参加论文评阅和答辩的各位专家、教授表示最诚挚的感谢！

王春苗
2024 年 5 月