

# 可见光引发有机催化的烯烃双溴代反应

居昌正<sup>1</sup>, 莫立格<sup>2</sup>, 宋婷<sup>1</sup>, 胡丽君<sup>1</sup>, 王浩<sup>1</sup>, 魏东磊<sup>1</sup>

(1. 鲁东大学 化学与材料科学学院, 山东 烟台 264039; 2. 中节能万润股份有限公司, 山东 烟台 264006)

**摘要:** 卤代烃因其高反应活性经常被作为药物合成中间体, 可继续进行多种官能化修饰制备多种化合物。本研究利用绿色的可见光催化手段, 使用有机染料作为光催化剂, 从简单的烯烃底物出发, 采用 NBS 作为卤源, 选取合适的亲核试剂, 实现烯烃的双溴代反应。利用紫外-可见分光光度计测定了有机光催化剂的光学性质, 探究了几种底物的反应特性, 并利用核磁测试对几种产物进行了表征。

**关键词:** 可见光催化; 有机染料; 烯烃; 双溴代反应

**中图分类号:** Q62      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1673-8020(2022)04-0373-05

烯烃不仅是有机化合物中广泛存在的结构单元, 也是有机合成中应用最广泛的基本化学原料之一<sup>[1]</sup>。在生物医药化学和工业生产中具有极其重要的应用<sup>[2]</sup>。对烯烃的双键进行官能团化, 可制备多种复杂结构的化合物, 在天然产物和药物分子合成中具有重要的意义<sup>[3]</sup>。其中, 烯烃的双溴代反应非常具有代表性, 得到的 1,2-二溴代化合物是一种非常重要的中间体, 可通过进一步的亲核取代、还原脱卤等对卤素活性端修饰获得对应的醚、胺、格氏试剂等<sup>[4]</sup>, 或参与多种有机反应, 在农业(如杀虫剂)、医药(如药物中间体)和精细化学产品制造(如生产原料)等领域均有着相当重要的应用<sup>[5-7]</sup>。经典合成方法中通常使用液溴作为溴源, 该方法面临毒性大、取代选择性差、对设备要求高等问题<sup>[8]</sup>。针对上述弊端, 人们在对此方法进行改进上做了很多尝试。2006年, Shao 等<sup>[9]</sup>发现了一种方便有效的烯烃双溴代方法, 使用 N-溴代丁二酰亚胺(NBS)和 LiBr 作为烯烃双溴代反应的溴化试剂, 在室温下实现碳-碳双键的二溴代。2017年, Zhao 等<sup>[10]</sup>开发了一种在温和条件下进行的烯烃二溴化反应, 该反应在饱和氯化铵水溶液中进行, NBS 为溴化试剂, 二氯甲烷为溶剂。但是上述仍然存在金属污染、能耗高、成本高等问题, 一定程度上限制了其应用<sup>[11]</sup>。因此, 寻找绿色高效的催化方式具有重要

的研究意义<sup>[12]</sup>。

可见光催化是近几年新兴的一个研究领域。它主要利用温和且广泛存在的可见光作为能源, 使用对可见光有较强吸收的光催化剂作为媒介, 通过单电子转移或能量转移路径来引发有机化学反应<sup>[13]</sup>。与传统的热引发和紫外光引发的有机反应相比, 可见光催化更绿色, 反应条件更温和, 底物的适用范围更广泛, 反应也更容易操控<sup>[14]</sup>。它符合绿色化学和可持续化学的要求, 已经成为当代有机化学中热点研究主题之一<sup>[15]</sup>。可见光光氧化还原催化提供了一种独特的活化模式, 与热反应互补。目前, 绝大多数光氧化还原过程都使用了贵金属钌(II)或铱(III)配合物作为催化剂, 会造成金属残留, 造成产物分离困难, 通过使用有机染料作为敏化剂可解决这一问题<sup>[16]</sup>。在可见光照射下, 从烯烃出发, 以廉价、稳定的 NBS 作为卤源, 实现可见光无金属催化的烯烃双溴代反应, 为绿色可持续化学的发展提供技术支持。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 材料与仪器

苯乙烯、4-甲基苯乙烯、 $\beta$ -溴苯乙烯、N-溴代丁二酰亚胺、赤藓红 B(Erythrosin B)、曙红 Y

收稿日期: 2021-09-01; 修回日期: 2021-11-01

基金项目: 山东省自然科学基金博士基金(ZR2018BB027)

第一作者简介: 居昌正(2000—), 男, 山东济宁人, 研究方向为有机合成。E-mail: 1957963522@qq.com

通信作者简介: 魏东磊(1988—), 男, 吉林长春人, 讲师, 博士, 研究方向为有机合成。E-mail: weidonglei@ldu.edu.cn

(Eosin Y)、荧光素(Fluorescein)等试剂,全部购于萨恩化学技术(上海)有限公司;乙腈(MeCN)、二氯甲烷(DCM)和N,N-二甲基甲酰胺(DMF)等溶剂,均购于国药集团化学试剂有限公司。UV-2450型紫外-可见分光光度计,日本岛津公司;色谱柱所用硅胶为硅胶H(200-300目),上海麦克林生化科技有限公司;Avance NEO核磁共振波谱仪,德国布鲁克公司。

## 1.2 实验方法

取1.0 mmol 烯烃反应物加入15 mL西林瓶中,依次加入2.2 mmol N-溴代丁二酰亚胺、0.01 mmol 赤藓红B钠盐、5 mL乙腈,将容器密封放入带有可见光灯带的搅拌器中,在可见光照射下反应1 h,通过薄层色谱(TLC)点板检测(石油醚:乙酸乙酯=15:1)观察反应产物,分别使用10 mL二氯甲烷萃取3次,取出有机相,蒸干,通过柱层

析法(石油醚:乙酸乙酯=75:1)分离,蒸干,得到产物。

## 2 结果分析

### 2.1 反应条件优化

#### 2.1.1 不同催化剂对产率的影响

使用对甲基苯乙烯作为模型底物考察不同催化剂对反应产率的影响。在溶剂的种类、溶剂的量、催化剂的量等其他外部条件不变的情况下,对催化剂的种类进行了更换,分别使用Erythrosin B、Eosin Y和Fluorescein作为催化剂(图1)。结果显示,在使用Erythrosin B作为催化剂时产率最高,达到了78%。在使用Eosin Y和Fluorescein作为催化剂时产率降低(表1)。因此,选取Erythrosin B作为反应的催化剂。

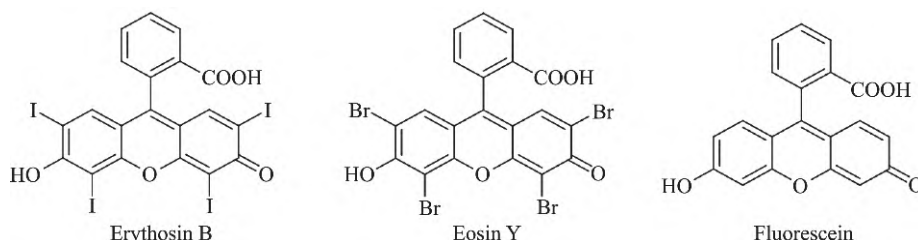


图1 烯烃双溴代反应光催化剂的结构

Fig.1 Structures of photocatalysts for dibromination reaction of alkene

表1 不同催化剂对烯烃双溴代反应的影响

Tab.1 Effects of catalysts on the dibromination reaction of alkene

序号	光催化剂	溶剂	产率/%
1	Erythrosin B	MeCN	78
2	Eosin Y	MeCN	62
3	Fluorescein	MeCN	46

#### 2.1.2 不同反应溶剂对产率的影响

在催化剂的种类、催化剂的量、溶剂的量等其他外部条件不变的情况下对溶剂进行了更换,使用MeCN、DCM和DMF作为溶剂(表2)。结果显示反应在用MeCN中产率最高(78%)。在使用DCE和DMF作为溶剂时产率降低。因此,选择MeCN作为溶剂。

表2 不同溶剂对烯烃双溴代反应的影响

Tab.2 Effects of solvents on the dibromination reaction of alkene

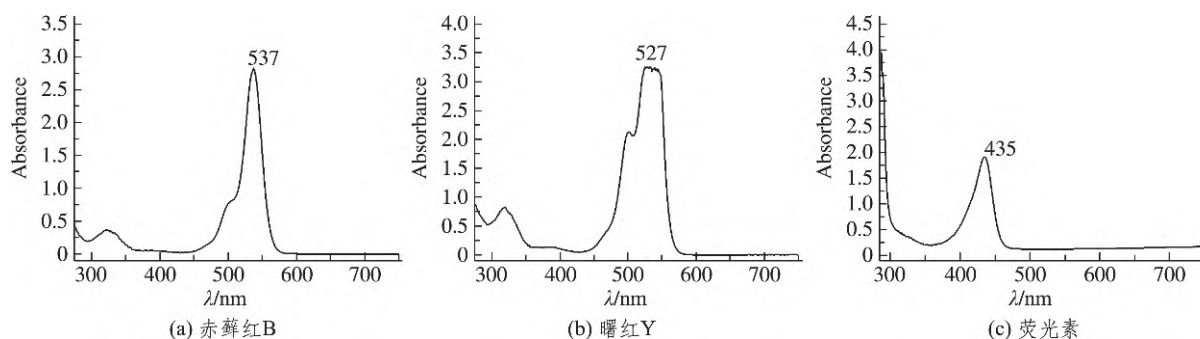
序号	光催化剂	溶剂	产率/%
1	Erythrosin B	MeCN	78
2	Erythrosin B	DCM	74
3	Erythrosin B	DMF	47

## 2.2 催化剂光学性质

由紫外-可见吸收光谱(图2)可以看出,Erythrosin B和Eosin Y在450~580 nm之间有明显的吸收峰,最大吸收峰分别为537 nm和527 nm。荧光素在380~450 nm之间有明显的吸收峰,最

大吸收峰在 435 nm。三种催化剂在可见光区均有较强的吸收,为分子中  $n-\pi^*$  跃迁所引起。

其中,Erythrosin B 和 Eosin Y 具有更广的吸收范围。



注:乙腈溶液物质的量浓度  $c=5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

图2 紫外-可见吸收光谱

Fig.2 UV-Vis absorption spectra

## 2.3 1,2-二溴代化合物的合成

### 2.3.1 对(1,2-二溴乙基)甲苯的合成

使用对甲基苯乙烯作为底物,赤藓红 B 钠盐为催化剂,NBS 作为溴化试剂,乙腈为溶剂,采用上述实验方法合成对(1,2-二溴乙基)甲苯。以 78% 的产率得到了目标产物(图 3)。核磁表征结果与化合物结构相符(图 4):  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) d: 2.36 (s, 3H), 4.00 ~ 4.09 (m, 2H),

5.14 (q,  $J=5.5 \text{ Hz}$ ,  $J=10.5 \text{ Hz}$ , 1H), 7.19 (d,  $J=7.5 \text{ Hz}$ , 2H), 7.29 (d,  $J=8.0 \text{ Hz}$ , 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) d: 21.3, 35.0, 50.2, 127.5, 129.6, 135.6, 139.2。

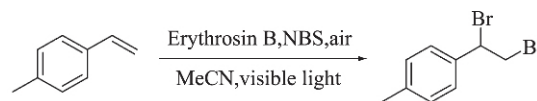


图3 对(1,2-二溴乙基)甲苯的制备

Fig.3 Preparation of p-1,2-dibromoethyl toluene

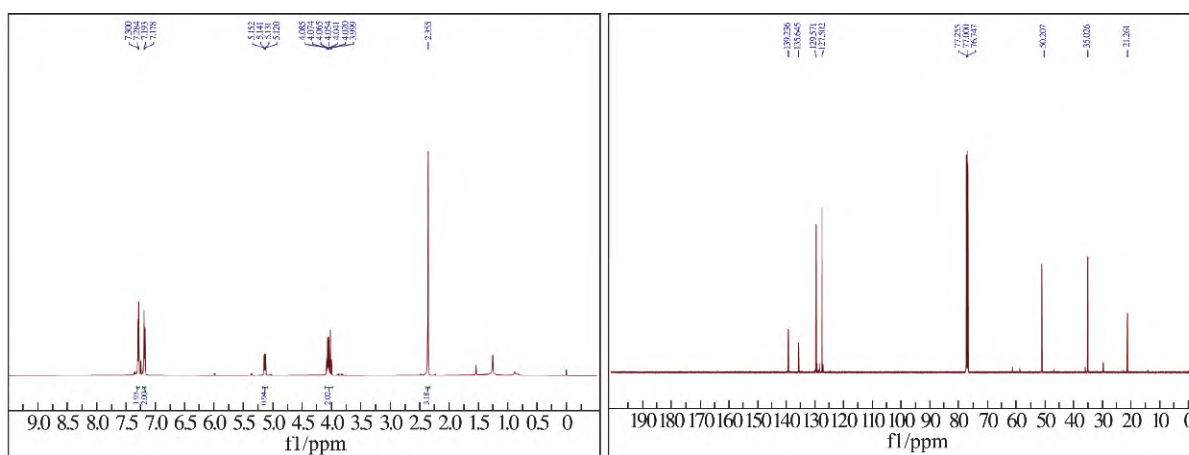


图4 对(1,2-二溴乙基)甲苯的核磁谱图

Fig.4 NMR spectra of 1,2-dibromoethyl benzene

### 2.3.2 1,1,2-三溴乙基苯的合成

使用  $\beta$ -溴苯乙烯作为底物,赤藓红 B 钠盐为催化剂,NBS 作为溴化试剂,乙腈为溶剂,采用上述实验方法合成 1,1,2-三溴乙基苯。以 69% 的产率得到了目标产物(图 5)。核磁表征结果与化

合物结构相符(图 6):  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) d: 5.37 (d,  $J=7.5 \text{ Hz}$ , 1H), 6.00 (d,  $J=7.5 \text{ Hz}$ , 1H), 7.34 ~ 7.38 (m, 3H), 7.45 ~ 7.47 (m, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) d: 46.6, 58.6, 128.5, 128.5, 129.4, 137.2。

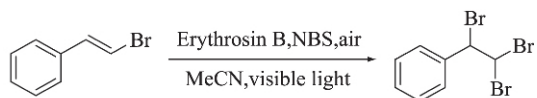


图 5 1,1,2-三溴乙基苯的合成

Fig.5 Preparation of 1,1,2-tribromoethyl benzene

## 2.3.3 1,2-二溴乙基苯的合成

使用苯乙烯作为底物,赤藓红 B 钠盐为催化

剂,NBS作为溴化试剂,乙腈为溶剂,采用上述实验方法合成1,2-二溴乙基苯。在温和的条件下以74%的产率得到了目标产物(图7)。核磁表征结果与化合物结构相符(图8):<sup>1</sup>H NMR (500 MHz,CDCl<sub>3</sub>) d: 4.00~4.10(m,2H),5.14(q,J=5.5 Hz,J=11.0 Hz,1H),7.33~7.42(m,5H);<sup>13</sup>C NMR(125 MHz,CDCl<sub>3</sub>) d: 35.0,50.8,127.6,128.8,129.1,138.6。

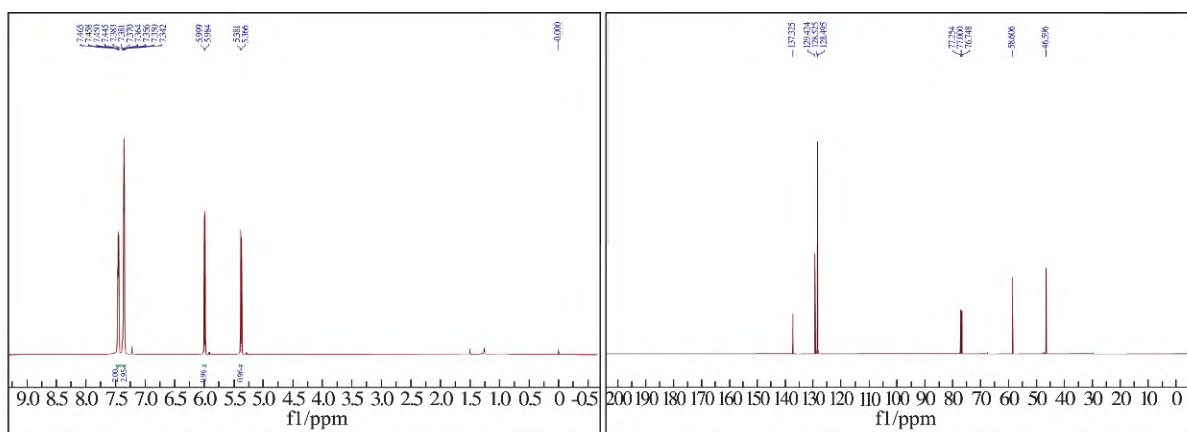


图 6 1,1,2-三溴乙基苯的核磁谱图

Fig.6 NMR spectra of 1,1,2-tribromoethyl benzene

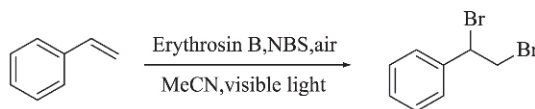


图 7 1,2-二溴乙基苯的制备

Fig.7 Preparation of 1,2-dibromoethyl benzene

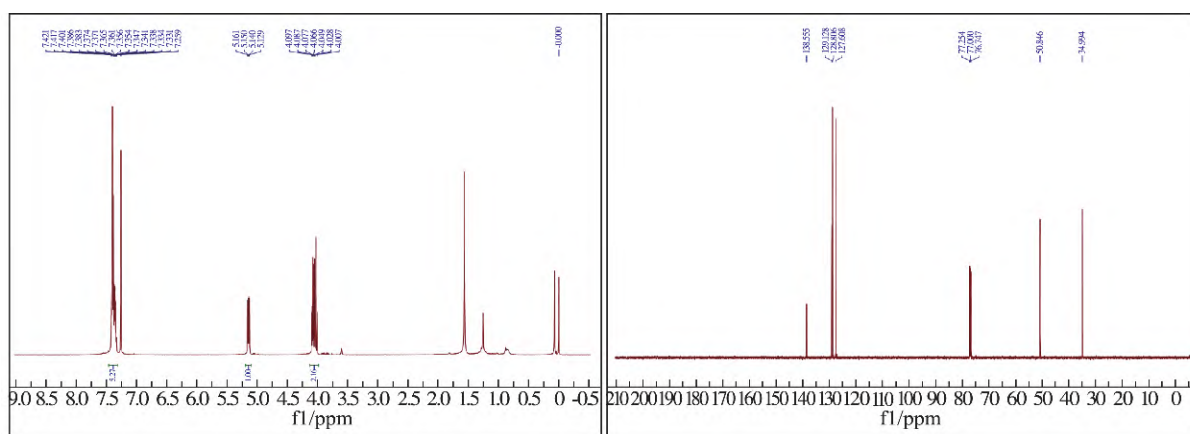


图 8 1,2-二溴乙基苯的核磁谱图

Fig.8 NMR spectra of 1,2-dibromoethyl benzene

## 3 结论

1) 开发了一种可见光催化的烯烃双溴代合

成1,2-双溴代化合物的方法,反应条件绿色、温和、反应高效、操作简单。2) 对影响反应产率的条件进行了考察,并制备了三种双溴代化合物,其结构通过核磁表征确认。

## 参考文献:

- [1] LIU J, LI W, WANG C, et al. Selective 1,2-dihalogenation and oxy-1,1-dihalogenation of alkynes by N-halosuccinimides [J]. *Tetrahedron Letters*, 2011, 52(33): 4320-4323.
- [2] 张文馨, 嵇子涵, 谢静静, 等. 取代基对希夫碱钼配合物催化烯烃环氧化反应的影响 [J]. *鲁东大学学报(自然科学版)*, 2021, 37(3): 260-266.
- [3] REDDY B M, KUMAR V V R, REDDY N C G, et al. Silica gel catalyzed  $\alpha$ -bromination of ketones using N-bromosuccinimide: an easy and rapid method [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2014, 25(1): 179-182.
- [4] LI W, CHEN Z, ZHOU J, et al. Sodium acetate-catalyzed regioselective and high stereoselective aminobromination of  $\beta$ ,  $\beta'$ -Dicyanostyrene derivatives with NBS as nitrogen/bromine source [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2012, 30(4): 830-836.
- [5] SCHEIDE M R, NICOLETI C R, MARTINS G M, et al. Electrohalogenation of organic compounds [J]. *Organic and Biomolecular Chemistry*, 2021, 19: 2578-2602.
- [6] ALIX A, LALLI C, RETAILLEAU P, et al. Highly enantioselective electrophilic  $\alpha$ -Bromination of enecarbamates: chiral phosphoric acid and calcium phosphate salt catalysts [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(25): 10389-10392.
- [7] 王力耕, 余琴, 冯春, 等. 以  $ZnAl-XO_3-LDHs/Li X(X = Br, I)$  为卤源高效合成烯烃的二溴化物以及碘乙酸酯类产物 [J]. *有机化学*, 2019, 39: 1787-1793.
- [8] CAO M Y, REN X, LU Z. Olefin difunctionalizations via visible light photocatalysis [J]. *Tetrahedron Letters*, 2015, 56(24): 3732-3742.
- [9] DEGUCHI M, FUJIYA A, YAMAGUCHI E, et al. Organic dye-catalyzed radical ring expansion reaction [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(28): 15825-15830.
- [10] ZHU M, LIN S, ZHAO G, et al. Organocatalytic diastereoselective dibromination of alkenes [J]. *Tetrahedron Letters*, 2010, 51(20): 2708-2712.
- [11] WONG J, YEUNG Y Y. Recent advances in C-Br bond formation [J]. *Synlett*, 2021, 32(13): 1354-1364.
- [12] SHI Y, CHEN R, GUO K, et al. Visible light-promoted metal-free aerobic oxyphosphorylation of olefins: a facile approach to  $\beta$ -ketophosphine oxides [J]. *Tetrahedron Letters*, 2018, 59: 2062-2065.
- [13] PRIER C K, RANKIC D A, NACMILLAN D W C, et al. Visible light photoredox catalysis with transition metal complexes: applications in organic synthesis [J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113: 5322-5363.
- [14] WANG C C, JING H P, WANG P, et al. Series metal-organic frameworks constructed from 1,10-phenanthroline and 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid: hydrothermal synthesis, luminescence and photocatalytic properties [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2015, 1080: 44-51.
- [15] SKUBI K L, BLUM T R, YOON T P. Dual catalysis strategies in photochemical synthesis [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116: 10 035-10 074.
- [16] ROMERO N A, NICEWICZ D A. Organic photoredox catalysis [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116: 10 075-10 166.

## Visible Light-induced Organocatalyzed Dibromination of Alkene

JU Changzheng<sup>1</sup>, MO Lige<sup>2</sup>, SONG Ting<sup>1</sup>, HU Lijun<sup>1</sup>, WANG Hao<sup>1</sup>, WEI Donglei<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Materials Science, Ludong University, Yantai 264039, China; 2. Valiant Co., Ltd, Yantai 264006, China)

**Abstract:** Halogenated hydrocarbons are often used as intermediates for drug synthesis because of their high reactivity, which can be further modified to produce a variety of compounds. Using green visible light photocatalysis method, organic dye as photocatalyst, NBS as halogen source, dibromination reaction of alkene was achieved starting from simple alkene substrate with appropriate nucleophile reagent. The optical properties of organic photocatalysts were determined by UV-Vis spectrophotometer. The reaction features of several substrates were investigated and the structures of the products were characterized by NMR analysis.

**Keywords:** visible light photocatalysis; organic dye; alkene; dibromination reaction

(责任编辑 李维卫)