

学校代码: 10246

学 号: 15210220020

復旦大學

硕 士 学 位 论 文

(学术学位)

可见光敏剂催化硫醚选择性氧化为亚砜的研究

**Visible light sensitizer-catalyzed highly selective photo oxidation of
thioethers to sulfoxides**

院 系: 化学系

专 业: 有机化学

姓 名: 叶聪

指 导 教 师: 郭浩 副研究员

完 成 日 期: 2018 年 3 月 28 日

论文指导小组成员

郭浩 副研究员

目录

中文摘要	5
Abstract.....	6
第一章 前言	7
1.1 传统氧化剂选择性催化氧化硫醚.....	7
1.1.1 叔丁基过氧化氢参与的选择性催化氧化硫醚.....	7
1.1.2 过氧化氢合尿素选择性催化氧化硫醚.....	9
1.1.3 含溴催化剂选择性催化氧化硫醚.....	10
1.1.4 无机盐参与选择性催化氧化硫醚.....	12
1.1.5 过氧单磺酸钾选择性催化氧化硫醚.....	14
1.2 H ₂ O ₂ 催化氧化硫醚.....	14
1.2.1 H ₂ O ₂ 与金属催化剂选择性催化氧化硫醚.....	15
1.2.2 H ₂ O ₂ 与非金属催化剂选择性催化氧化硫醚.....	18
1.3 二氧化硅材料选择性催化氧化硫醚.....	20
1.4 光照条件下选择性催化氧化硫醚.....	22
1.4.1 光照条件下金属催化剂选择性催化氧化硫醚.....	22
1.4.2 光照条件下非金属催化剂选择性催化氧化硫醚.....	24
第二章 可见光敏剂催化硫醚选择性氧化为亚砷的研究.....	30
2.1 课题的提出.....	30
2.2 条件优化.....	30
2.2.1 对不同溶剂的研究.....	30
2.2.2 对不同光催化剂的催化性能的研究.....	31
2.2.3 对光催化剂不同用量的研究.....	33
2.3 控制实验的研究.....	34
2.4 底物普适性研究.....	35
2.5 克级反应的研究.....	40
2.6 机理研究.....	40
第三章 总结	42
第四章 实验和数据.....	43
4.1 实验通则.....	43
4.1.1 实验仪器.....	43
4.1.2 实验溶剂.....	43
4.1 原料合成.....	43

4.2 可见光条件硫醚选择性氧化成亚砷.....	51
参考文献	60
发表论文	66
致谢	67

中文摘要

硫醚氧化反应是非常重要的有机反应,亚砷在有机合成和生物活性分子中是十分重要的片段。现有的硫醚选择性氧化的反应方法中有许多使用重金属催化剂,或其他昂贵的非金属催化剂,并且存在选择性低及过度氧化等问题。因此,为了突破这些现有的局限,我们发展了更为绿色、环境友好、能源节约、原子经济性、及选择性高的方法将硫醚氧化成亚砷。

本论文研究工作主要是发展了一种小分子光敏剂选择性的将硫醚氧化成为亚砷的方法。本论文主要包括如下几个部分。

(1) 对光敏剂选择性将硫醚氧化成亚砷的反应进行了研究。我们对该反应进行了一系列的条件优化研究,研究了溶剂效应、不同催化剂和催化剂用量的影响,并且又进行了一系列控制实验的研究,最终我们得到了一个最佳的反应条件。

(2) 在最佳条件下对硫醚底物的普适性进行深入研究,对取代基空间位置、不同取代基对硫醚选择性氧化反应的影响进行了研究。

(3) 对该反应机理进行了研究,向反应体系中加入单线态氧猝灭剂和超氧阴离子自由基猝灭剂,从而提出一种可能的机理。

关键词: 光化学, 亚砷, 硫醚, 氧化, 光敏剂

中图分类号: O62

Abstract

Selective oxidation from thioethers into sulfoxides is a very important organic reaction. Sulfoxides are important fragments in organic synthesis and biologically active molecules. A large amount of studies for selective oxidation from thioethers into sulfoxides have been reported on the application of metal catalysts or expensive metal-free catalysts. Another issue of those methods were the low selectivity between sulfoxides and over-oxidized by-product sulfones in many cases. Therefore, to break these limitations, we have developed green, environmentally friendly, energy efficient, atomically economical and highly selective methods for the oxidation of thioethers to sulfoxides.

We focus on the development of a selective oxidation of thioethers to sulfoxides by small-molecule photosensitizers. This thesis is focused on three parts as below.

(1) We study the selective oxidation of thioethers to sulfoxides using photosensitizers. We conduct the optimization of the reaction conditions, such as solvent effects, different types of catalysts, catalyst amount, and a series of control experiments. Finally, we obtain an optimal reaction condition.

(2) We study the scope of this reaction with different thioethers under the best conditions. We find the substituent position and different substituents have an effect on the selective oxidation of thioethers to sulfoxides.

(3) The mechanism of the reaction is studied. Singlet oxygen quencher and superoxide radical anion quencher are added into the reaction system. Then a possible mechanism is proposed based on the results.

Keywords: photochemistry, sulfoxides, thioethers, oxidation, sensitizer

Classification Code: O62

第一章 前言

亚砷在有机合成和生物活性分子构建中起到了重要的作用。一直以来，人们不断的寻找高效的方法来满足硫醚选择性氧化的需求，包括双氧水氧化，金属复合物氧化，有机分子氧化，聚合材料氧化及光催化氧化等。目前，光催化氧化反应的方法备受人们的关注，用光催化氧化反应的方法氧化硫醚是使被光照激发的光敏剂活化分子氧，活化的分子氧再对有机分子进行氧化。这种氧化方法使用的光能可来源于自然界，使用这种方法节约资源，利于环境友好，反应活性和选择性高，因此，被广泛的使用。

1.1 传统氧化剂选择性催化氧化硫醚

传统的硫醚氧化剂包括卤代有机物、强过氧化物、强酸体系。这些氧化体系能够在一定程度上将硫醚选择性氧化成为亚砷产物，但同时需要较为苛刻的条件，并且卤代物不利于环境的友好，但是这些氧化体系的研究为硫醚的选择性氧化做出了巨大的贡献。

1.1.1 叔丁基过氧化氢参与的选择性催化氧化硫醚

1993 年，F. Fringuelli^[1]小组使用的氧化剂为叔丁基过氧化氢，以硫醚作为底物进行氧化反应。使用 DCM 作为溶剂时，各种硫醚底物反应性较差，当直接用水作为溶剂时，该反应产率极大提高，绝大部分亚砷化合物的产率达 90%以上，当向体系中加入硫酸，硫酸与硫醚比例达到 20:1 时，反应速度极大提升，同时能够很好的控制硫醚氧化产物的选择性，而该反应过程中，经历了一步关键的五元环过渡态过程（图 1-1）。

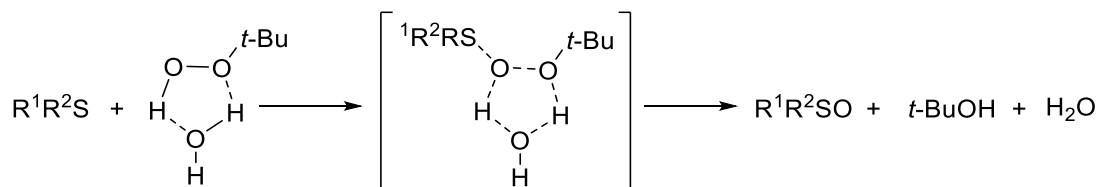


图 1-1

1993 年，M. Ochiai^[2]小组使用 1-羟基-1,2-苯碘酰-3(1 H)-酮催化剂，并向体系中加入叔丁基过氧化氢，得到含有过氧结构的氧化剂，在酸性条件下，该过氧化剂与硫醚反应，同样，快速且高选择性的得到亚砷产物（图 1-2）。

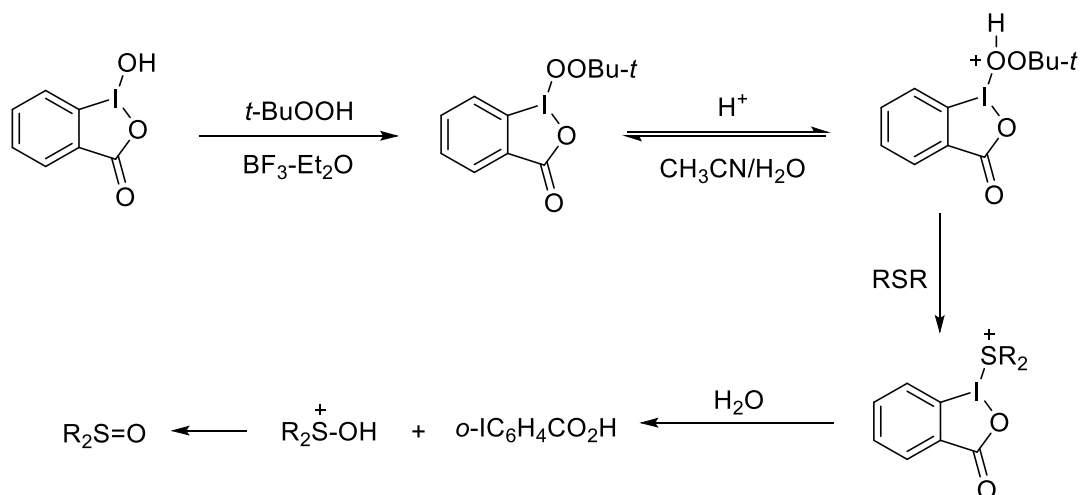


图 1-2

2011 年, S. L. Jain^[3]小组首次使用硫脲二氧化物作为催化剂, 且添加叔丁基过氧化氢, 选择性催化氧化硫醚, 在该反应体系中, 硫脲二氧化物的氢与叔丁基过氧化氢的氧形成极强的氢键作用, 这极大的促进了亚砷的生成 (图 1-3)。

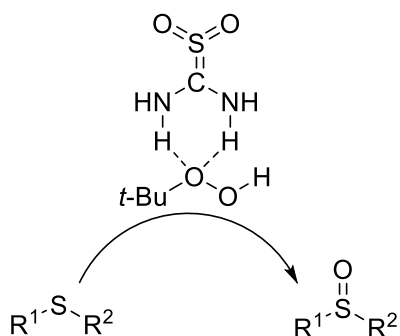


图 1-3

2015 年, M. Mandal 和 D. Chakraborty^[4]使用 La_2O_3 作为催化剂, 使用的氧化剂为叔丁基过氧化氢, 以硫醚作为底物进行氧化反应。当使用 2 个当量的叔丁基过氧化氢时, 选择性生成亚砷, 使用 6 个当量的叔丁基过氧化氢时, 选择性氧化成砷。首先, 三价镧与叔丁基过氧化氢作用形成四价镧的活性氧化剂, 然后与硫醚作用, 形成氧化剂与硫醚的中间体, 进而发生氧化作用, 生成亚砷 (图 1-4)。同时, 此项研究表明, 该氧化反应的速率取决于四价镧的活性氧化剂和硫醚底物的浓度。

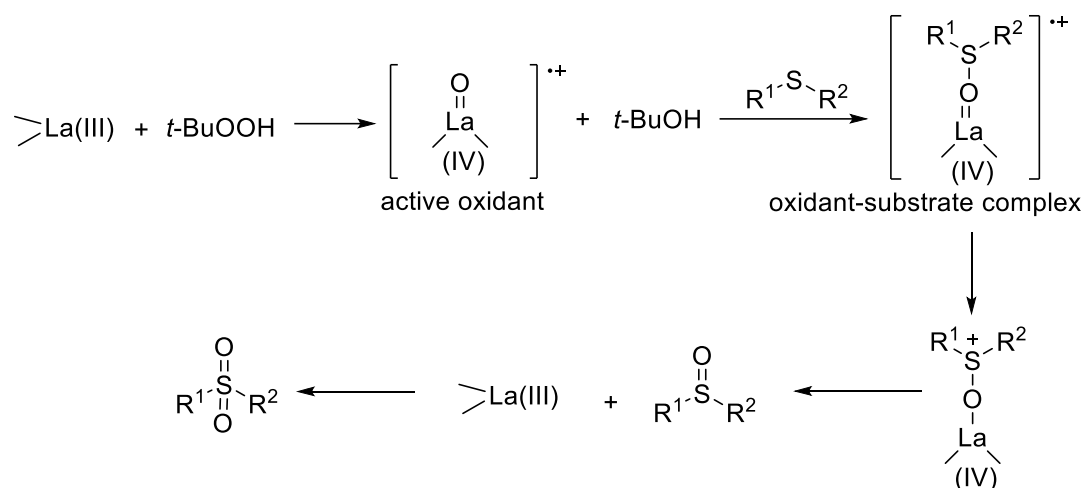


图 1-4

1.1.2 过氧化氢合尿素选择性催化氧化硫醚

1999 年, R. S. Varma 和 K. P. Naicher^[5]以过氧化氢合尿素(UHP)作为氧化剂, 在无需溶剂得条件下, 就能够将硫醚选择性氧化成亚砷产物(图 1-5)。同时, 这个氧化体系能够将醇氧化成醛、酮, 将腈氧化成酰胺, 将氮杂环氧化成 N-氧化物。

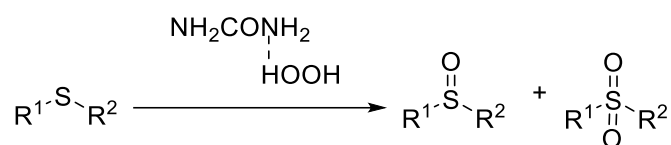


图 1-5

2011 年, A. Hasaninejad^[6]等人同样以过氧化氢合尿素作为氧化剂, 然后向体系中加入少量的 UHS, 选择性氧化硫醚成为亚砷。首先, 硫醚、UHP 与 UHS 同时作用, 释放出双氧水与硫酸, 然后形成硫酸、双氧水与硫醚的复合中间体, 此中间体进一步氧化, 形成产物亚砷(图 1-6)。该反应体系选择性极好, 据报道, 同时存在硫醚与醇, 仅先氧化硫醚成为亚砷, 醇羟基不会被氧化; 同时存在硫醚与醛, 仅先氧化硫醚成为亚砷; 同时存在硫醚与腈基, 仅先氧化硫醚成为亚砷; 同时存在硫醚与碳碳双键, 仅先氧化硫醚成为亚砷, 双键不会被体系氧化; 如果同一分子内存在两个硫醚, 仅先选择性氧化一个硫醚原子。

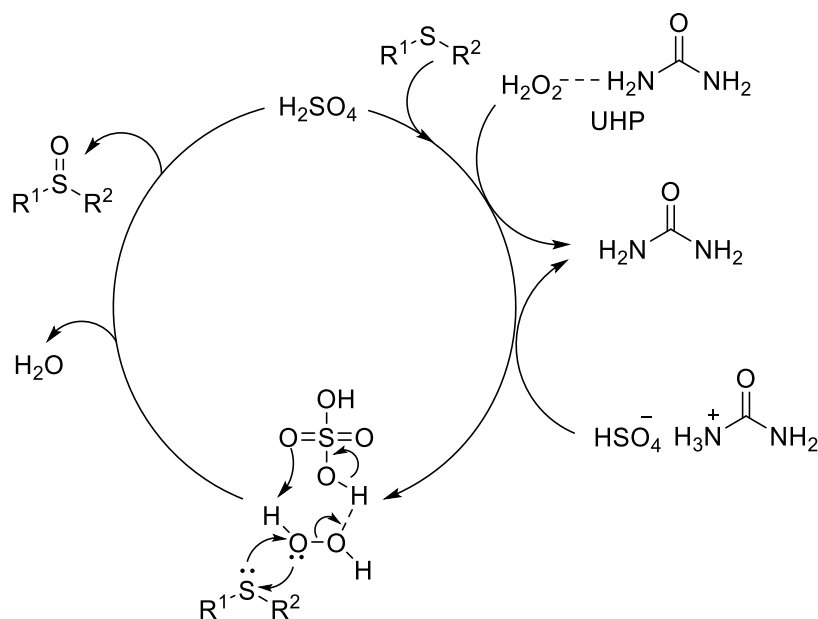


图 1-6

2014 年, H. B. Jeon^[7]小组仍然以过氧化氢合尿素作为氧化剂, 并添加三聚氯氰, 能够将硫醚选择性氧化成为亚砷(图 1-7)。当把三聚氯氰作为活性剂添加到体系中, 体系选择性氧化的效果远好于仅使用 H_2O_2 催化氧化的效果。

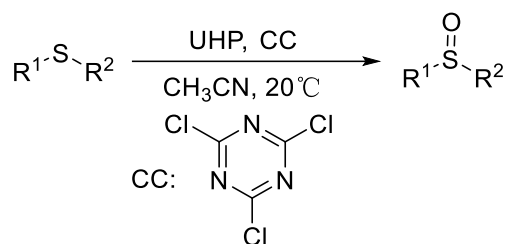
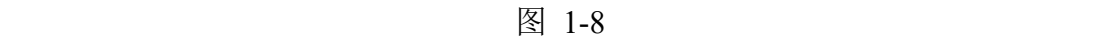


图 1-7

1.1.3 含溴催化剂选择性催化氧化硫醚

2006 年, J. K. Joseph^[8]等人使用 MPHT 作为氧化试剂, 在没有 H_2O_2 条件下, 选择性的生成亚砷产物, 当添加 H_2O_2 后, 能够选择性的将硫醚氧化成砷(图 1-8)。硫醚与 MPHT 作用, 生成含两个 -Br 的硫醚中间体, 然后在水的进攻下取代 -Br, 生成亚砷产物。若向体系中添加 H_2O_2 , 则含 -Br 中间体会在双氧水的作用下被氧化, 得到一个含有过氧根中间体, 然后再脱去一分子的水, 得到砷的产物。MPHT 对于硫氧化来说, 是一个很好的试剂, 添加或不添加双氧水的条件下, 能够有选择性的得到我们想要的产物, 该体系为硫醚选择性氧化做出了较大的贡献。

[illegible]

同年, A. Ghorbani-Choghamarani^[10]小组以 4-乙烯基吡啶鎓硝酸盐的聚合物

Chemical reaction scheme for the synthesis of 4-pyridyl polymers:

The scheme illustrates a catalytic cycle involving a sulfonium salt ($R^1-S^+(R^2)-Br^-$), a sulfide (R^1-S-R^2), and a sulfonate ($R^1-SO_3R^2$).

Key steps in the cycle:

- The sulfonium salt reacts with a pyridine monomer to form a pyridinium polymer cation and a bromide ion (Br^-).
- The bromide ion is converted to a sulfonate by reaction with NO_2^+ .
- The sulfonate reacts with H_2O to regenerate the sulfide.
- The sulfide is converted back to the sulfonium salt by reaction with NO .
- The sulfonium salt also reacts with H^+ to form the pyridinium polymer cation and a sulfide ion, which is then converted to a sulfonate by reaction with NO_2^+ .

The final product is a 4-pyridyl polymer cation, shown as a repeating unit in brackets with a subscript n , featuring a pyridinium ring substituted with a NO_3^- group.

2011 年, A. Ghorbani-Choghamarani^[11]小组对上述氧化剂进行改进, 直接合成 4-乙烯基吡啶鎓三溴化物的聚合物, 不需要添加溴源, 不需要添加酸性物质, 直接将硫醚选择性氧化成亚砜产物。同时, 当硫醚连接有醇羟基时, 仍然只选择性氧化硫醚成亚砜, 醇羟基保留下来不被氧化, 该体系的选择性较好(图 1-11)。

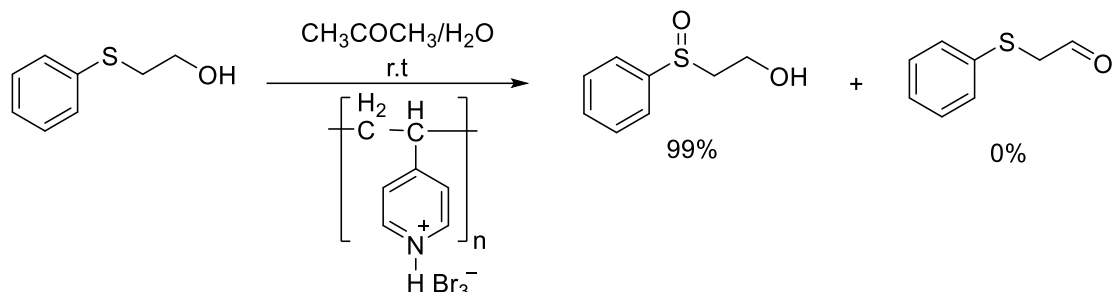


图 1-11

2013 年, H. Zhang 和 G. B. Wang^[12]以 PyHBr_3 作为 Br_2 的来源, 并添加亚硝酸叔丁酯, 在氧气的存在下, 将硫醚选择性氧化成亚砜。首先, 通过 PyHBr_3 释放 Br_2 , 然后与硫醚作用, 生成带溴的硫醚正离子, 然后 H_2O 提供氧原子, 将硫醚选择性氧化成亚砜并生成溴负离子, 溴负离子被 NO_2 氧化成 Br_2 , 实现一个循环。同时, 在 O_2 的作用下, 由亚硝酸叔丁酯释放的 NO 再被氧化成 NO_2 , 不断提供 NO_2 促进氧化, 从而实现整个氧化循环(图 1-12)。

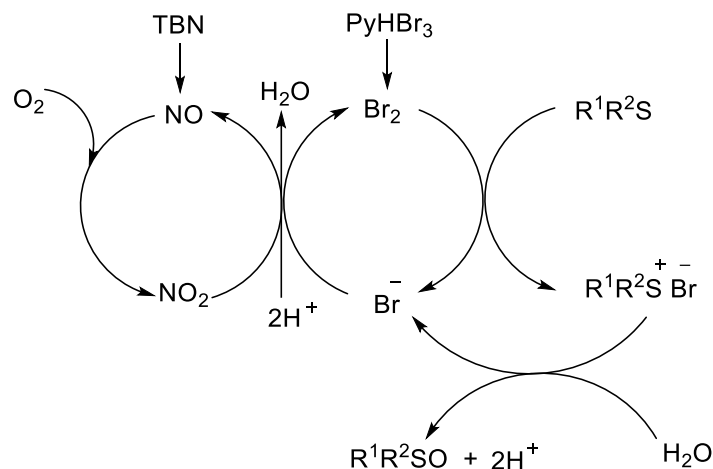


图 1-12

1.1.4 无机盐参与选择性催化氧化硫醚

2010 年, N. Fukuda 和 T. Ikemoto^[13]以酰亚胺作为催化剂, 添加 NaOCl , 在两相溶液中选择性氧化硫醚成为亚砜。首先, 在水相中, 酰亚胺与 NaOCl 进行反应生成 N-氯酰亚胺, 然后, N-氯酰亚胺进入有机相之中, N-氯酰亚胺将硫醚

氧化成亚砷，同时，N-氯酰亚胺回到酰亚胺，最后进入水相中，实现整个循环（图 1-13）。

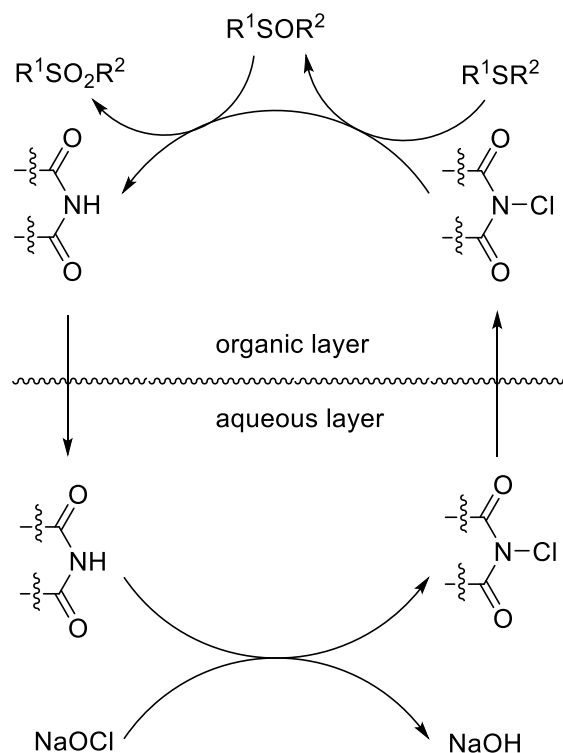


图 1-13

2011 年，V. Pace^[14]小组报道，通过次溴酸钙能够高选择性的氧化含卤素的烯丙基硫醚。在该体系中，硫醚被氧化成为亚砷，不仅不会生成过度氧化的砷，同时不会氧化双键和生成芳环卤代物（图 1-14）。由于硫醚是亲核试剂，它能够很快的与氧化试剂反应，卤代烯丙基部分不能与氧化试剂作用，因此，仅得到唯一的硫氧化产物。

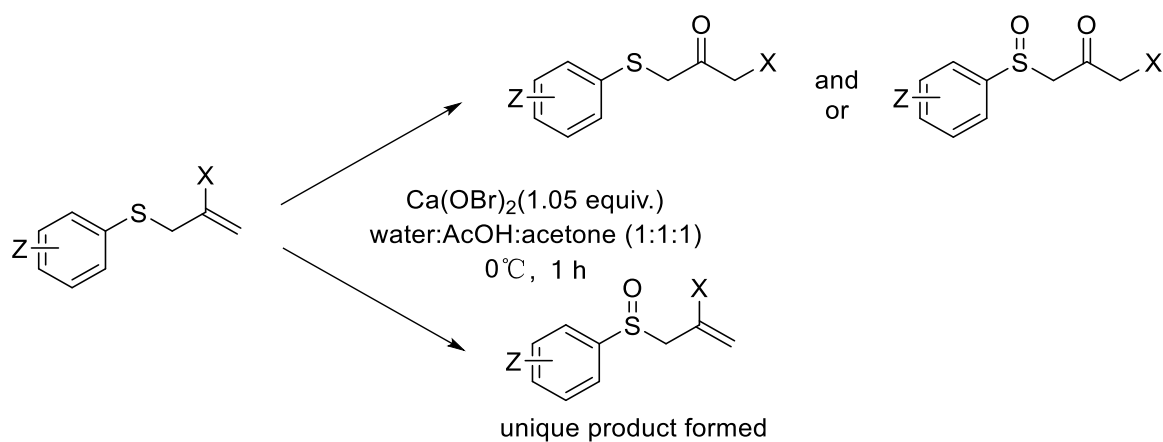


图 1-14

1.1.5 过氧单磺酸钾选择性催化氧化硫醚

2012 年, B. Yu^[15]等人以过氧单磺酸钾作为氧化剂, 当使用乙醇作为溶剂时, 硫醚被选择性的氧化成为亚砷; 当使用水作为溶剂时, 硫醚被氧化成为砷(图 1-15)。过硫酸钾的溶解度以及过硫酸钾与溶剂之间形成的氢键是控制两种不同氧化产物生产的重要因素。水不仅能改善反应体系过硫酸钾的浓度, 也可以与过硫酸钾形成氢键, 构成一种五并六元环的结构, 这种结构能够促进过硫酸钾上的氧转移到硫醚上, 因此, 在水作为溶剂时, 有利于砷的形成; 而乙醇与过硫酸钾之间形成的氢键并非典型的氢键, 这种氢键作用力小, 因此, 当乙醇作为溶剂时, 有利于亚砷的生成。当使用乙醇与水的混合溶剂时, 二者的比例控制着亚砷和砷的生成。

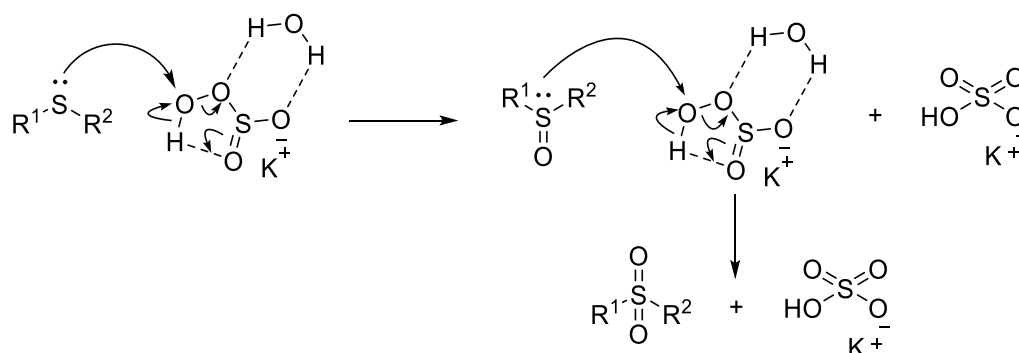


图 1-15

2017 年, R. V. Kupwade^[16]等人同样以 Oxone 作为氧化剂, 以水和乙腈的混合溶液作为溶剂, 直接氧化催化, 该体系选择性生成亚砷; 当再向体系中添加二乙基胺时, 选择性生成砷。此处的研究, 是对添加剂进行改性, 从而达到控制所需产物的目的(图 1-16)。

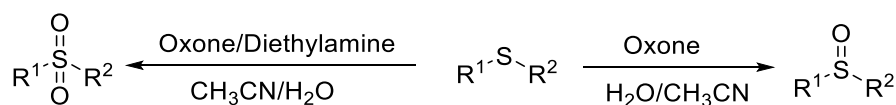


图 1-16

1.2 H₂O₂ 催化氧化硫醚

双氧水便宜、储存安全以及反应过程中副产物少等优势, 使得许多人关注它, 并使用双氧水直接催化氧化。但是, 仅使用双氧水氧化硫醚, 很难达到期望的高选择性、高氧化效率的需求。因此, 我们想要将硫醚氧化成我们所需要的结果, 一般需要加入相应的催化剂, 使用双氧水作为氧化剂用来选择性催化氧化硫醚时, 一般有两类。第一类, 双氧水与金属复合物, 在该类反应体系中金属复合作为

双氧水的活性物质，促进双氧水的氧化效果。第二类，双氧水与有机分子，在该类反应体系中双氧水与有机分子相互作用形成氢键，并且形成相对稳定的环状结构，由于氢键的作用，使得双氧水 O-O 键被极化，使得双氧水上的氧更具活性，容易转移到硫醚上，使得硫醚被氧化。

1.2.1 H₂O₂ 与金属催化剂选择性催化氧化硫醚

金属复合物能够促进双氧水的活性，从而提高硫醚氧化的选择性及效率。目前，已经有大量金属复合物被人们探索出来了，如：Fe、Cu、Mo、Mn、V、Au、Cr、Co 等复合物。

2003 年，J. Legros 和 C. Bolm^[17]使用 Fe(acac)₃ 作为体系的催化剂，并添加手性配体和双氧水，对硫醚进行选择催化氧化，最后得到对映体选择性的不对称亚砜（图 1-17）。

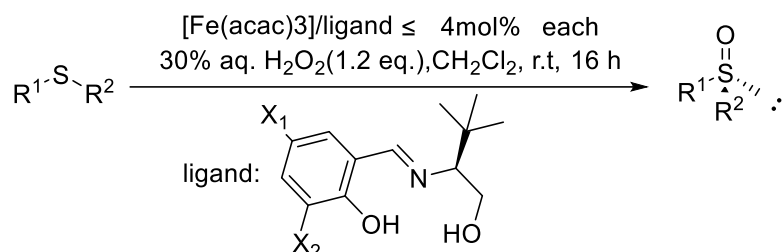


图 1-17

2007 年，H. Egami 和 T. Katsuki^[18]同样以 Fe(salan)的复合物作为催化剂，同时添加双氧水，选择性催化氧化硫醚成为手性亚砜（图 1-18）。该报道研究中，在水相中与在甲醇体系中的反应速度差不多，但是在水相中手性结构产率高于甲醇相中，并且该体系通过 Fe(salan)的复合物和双氧水催化氧化，两相体系中不需要表面活性剂。

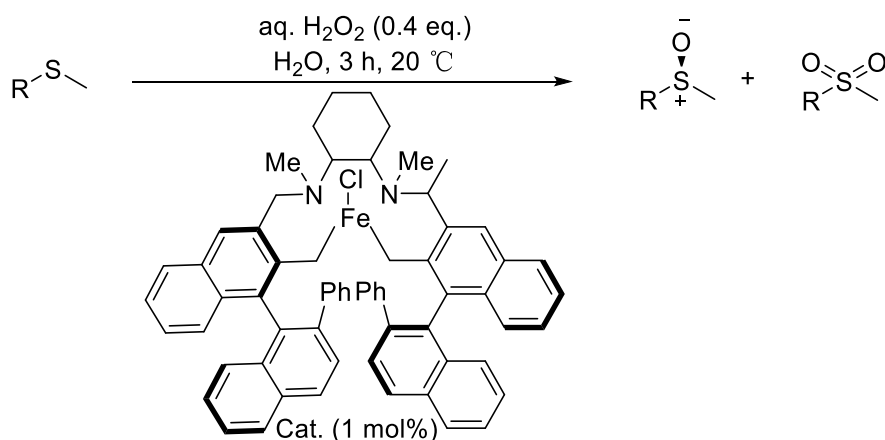


图 1-18

2005 年, T. Punniyamurthy^[19]小组以二价铜的复合物作为催化剂, 并添加催化量的 TRMPO 和 2 个当量的 H_2O_2 , 在该体系中选择性生成亚砷。在该反应中, 当体系中仅加入 3% 的 TEMPO 时, 亚砷与砷的选择性比例为 17:1; 当体系中 TEMPO 的量增加到 5% 时, 亚砷氧化的选择性比例达到 99% 以上。在该报道中, TEMPO 的添加有利于亚砷选择性的提高, 同时也有利于产率的提高(图 1-19)。

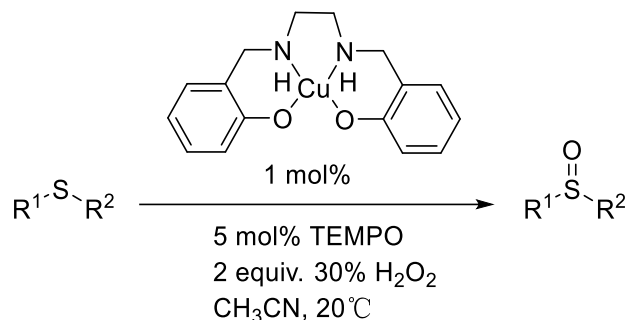


图 1-19

2006 年, F. Hosseinpour 和 H. Golchoubian^[20]使用三价锰复合物作为催化剂, 并向体系中加入 8 个当量的双氧水, 在冰醋酸作为溶剂得条件下, 得到了选择性催化的亚砷产物(图 1-20)。

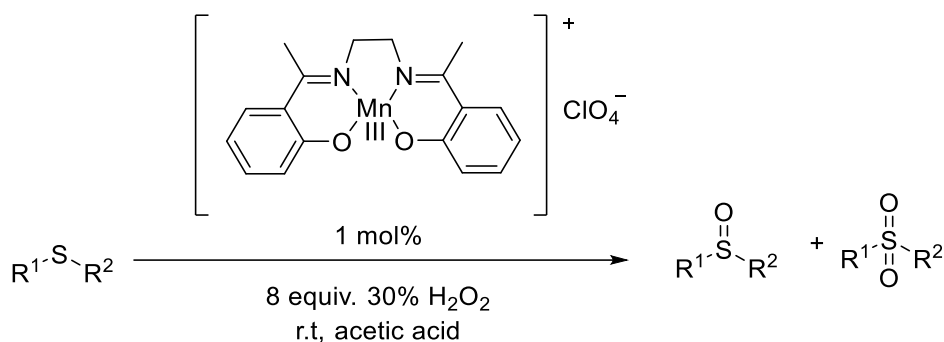


图 1-20

同年, R. Trivedi 和 P. Lalitha^[21]以双氧水作为氧化试剂, 添加催化量的 VCl_3 路易斯酸, 在四氢呋喃溶剂条件下, 该体系能够将硫醚选择性氧化成为亚砷(图 1-21)。

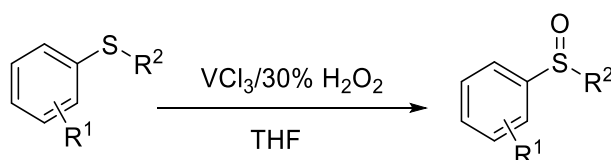


图 1-21

2007 年, Y. Yuan 和 Y. B. Bian^[22]仍然以双氧水作为氧化试剂, 并添加 0.01% 的 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 路易斯酸, 该体系能够高产率, 高选择性的将硫醚氧化成为亚砷产物(图 1-22)。首先, 三价金的化合物与硫醚作用得到硫醚与三价金的复合

中间体, 然后此中间体释放一分子水, 三价金被还原成一价金, 硫醚被选择性氧化成为亚砷, 最后一价金复合物在双氧水的作用下, 被氧化成为三价金复合物。在该体系中, $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的用量不仅只有 0.01%, 并且可以循环使用至少 6 次, 其催化效果无明显差异。

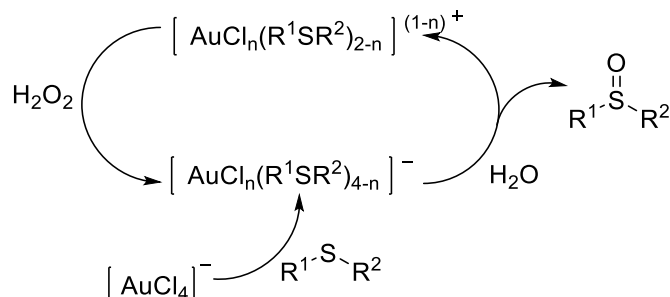


图 1-22

2008 年, A. R. Supale 和 G. S. Gokavi^[23]同样以双氧水作为氧化剂, 添加硫酸铬钾(Cr^{III})催化, 选择性氧化硫醚生成亚砷, 该体系的机理与上面提到的金催化机理类似 (图 1-23)。

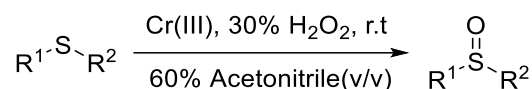


图 1-23

2011 年, M. Yazdanbakhsh^[24]等人仍然使用双氧水作为氧化剂, 改用尖晶石型 Co_2CrO_4 纳米粒子作为催化剂, 选择性催化氧化硫醚生成亚砷产物。该反应中, 硫醚直接被 Co_2CrO_4 纳米粒子选择性的氧化成亚砷, $[\text{Co}]$ 被还原成二价态, 然后在双氧水的作用下, 二价 $[\text{Co}]$ 被氧化成三价态, 形成一个氧化循环 (图 1-24)。由于 Co_2CrO_4 纳米粒子不溶于有机溶剂, 因此, 在完成该催化氧化反应后, Co_2CrO_4 纳米粒子可以被回收, 洗涤, 重复使用, 该体系的发展使得硫醚的选择催化氧化操作变得更加便捷。

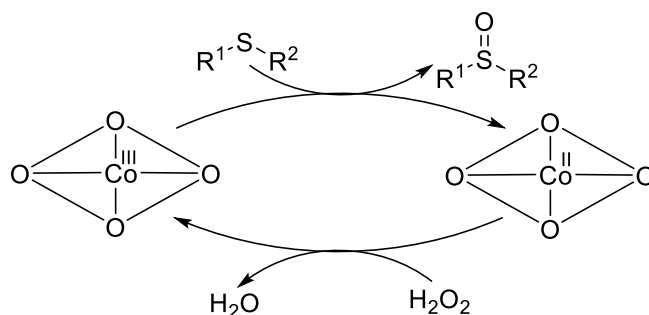


图 1-24

1.2.2 H₂O₂ 与非金属催化剂选择性催化氧化硫醚

尽管前文已有直接使用有机分子催化氧化硫醚成为亚砜的报道，但是前文中有机分子氧化剂含有卤素，对环境有一定破坏性；有不含卤素的有机物，需要添加强酸或者过氧化物等。而使用双氧水与有机分子催化，所产生的副产物是水，对环境并无危害，同时不需要过强的酸或氧化剂。

2001 年，A. B. E. Minidis 和 J. E. Backvall^[25]以双氧水作为氧化剂，添加非金属有机分子 Flavin 衍生物催化剂，选择性催化氧化硫醚生成亚砜产物。首先，Flavin 衍生物在 O₂ 的作用下生成过氧化物，该过氧化物与硫醚作用，形成分子内氢键六元环与硫醚作用的中间体，然后亚砜产物被该中间体释放出来，同时，Flavin 中间体经历分子异构，双氧水氧化，重新回到过氧状态，形成一个氧化循环的过程（图 1-25）。后来，J. E. Backvall^[26]小组和 R. Cibulka^[27]小组又对 Flavin 衍生物硫醚氧化进行了一系列的相关研究。

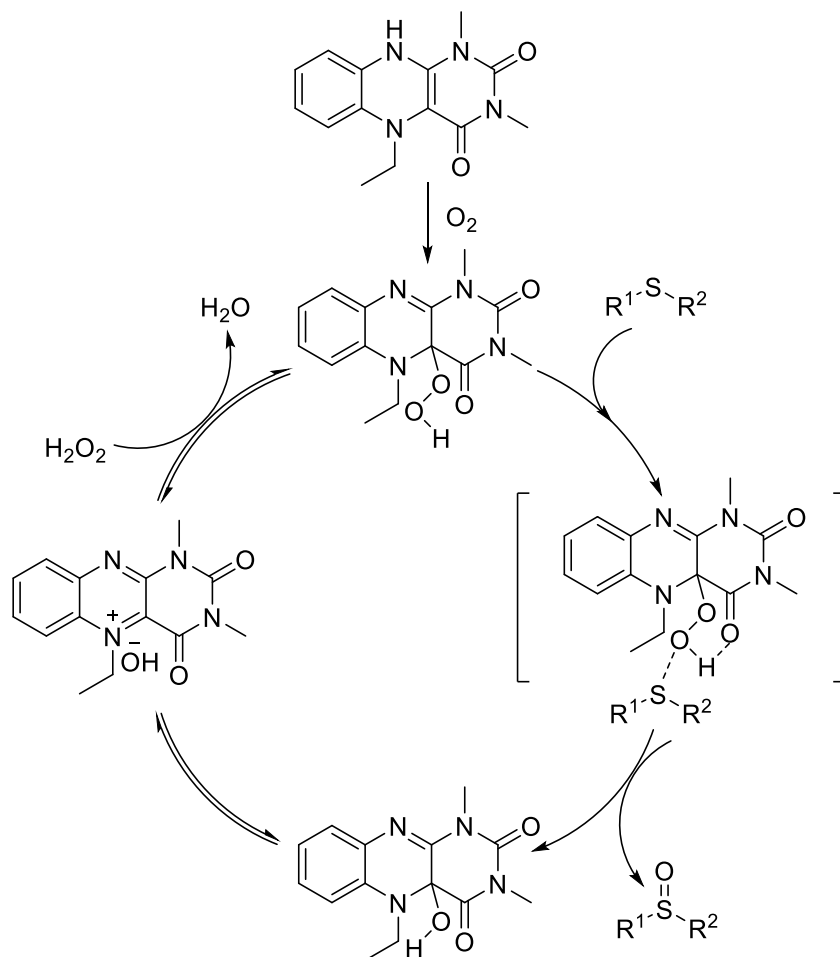


图 1-25

2006 年, K. R. Reddy^[28]等人仍然以双氧水作为氧化剂, 以 L-脯氨酸作为催化剂, 选择性氧化硫醚生成亚砜。该体系的氧化机理与前文提到的 Flavin 氧化机理类似, 双氧水与 L-脯氨酸之间产生氢键, 并且形成一个环状结构, 同时该环状结构与硫醚作用得到一个环状连接硫醚的中间体, 然后该中间体再将氧化的亚砜产物释放出来, 同时再次得到 L-脯氨酸, 形成一个氧化循环过程 (图 1-26)。

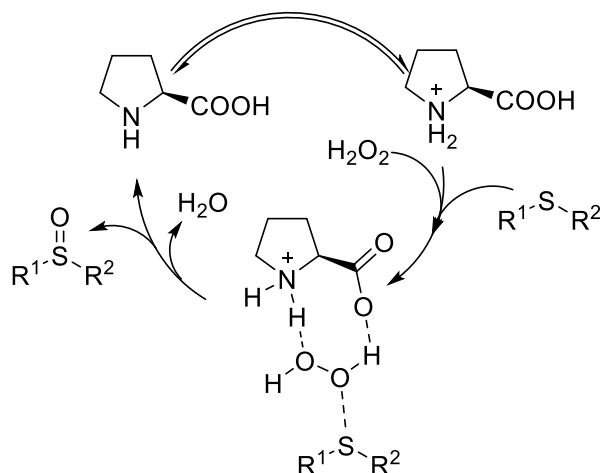


图 1-26

2012 年, F. E. Kuhn^[29]小组, 仍使用双氧水作为氧化剂, 并加入离子液体 [Bmim][BF₄] 催化剂, 选择性氧化硫醚生成亚砜。在该反应中, 最为关键的一步是 [Bmim][BF₄] 与双氧水形成氢键, 形成氢键后的中间体对硫醚进行氧化, 形成氢键的双氧水上的氧原子带电性更强, 有利于进攻硫醚, 同时也有利于脱去 H₂O, 最后选择性生成亚砜 (图 1-27)。

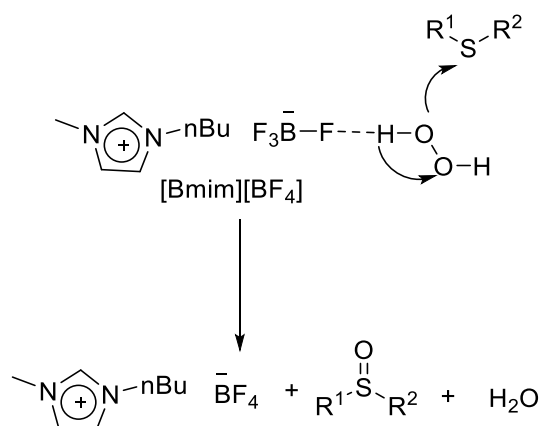
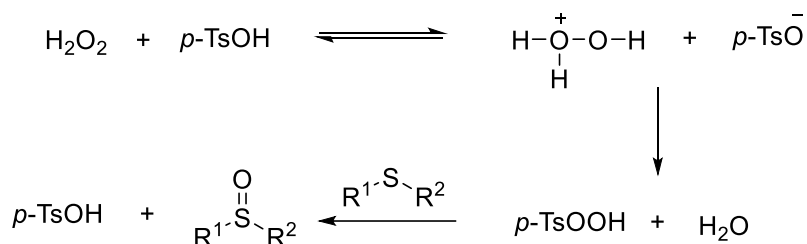


图 1-27

2013 年, A. Rostami^[30]等人以双氧水作为氧化剂, 并添加对甲苯磺酸, 选择性氧化硫醚。该反应作用机制有两种解释, 第一种, 对甲苯磺酸与双氧水相互作用原位形成吡咯磺酸, 然后其上的氧原子再转移到硫醚上, 选择性生成亚砜。第

二种，由于对本甲磺酸是质子酸，极化了双氧水上的 O-O 键，产生活性氧转移，然后再将极化后双氧水上的氧原子转移到硫醚上，选择性生成亚砷（图 1-28）。

Mechanism 1



Mechanism 2

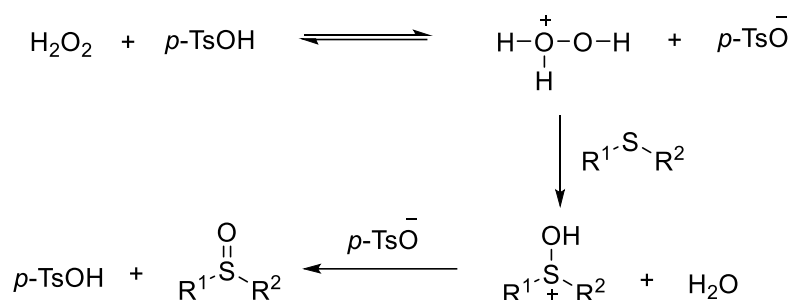


图 1-28

2017 年，C. G. Kokotos^[31]等以双氧水作为氧化剂，以 2,2,2-三氟苯乙酮作为催化剂，当 2,2,2-三氟苯乙酮用量为 10%，使用 pH 为 11 的含水缓冲液时，可选择性生成亚砷产物。当 2,2,2-三氟苯乙酮与双氧水的量均提升两倍，并使用乙腈溶剂时，可将硫醚选择性氧化成为砷的产物（图 1-29）。

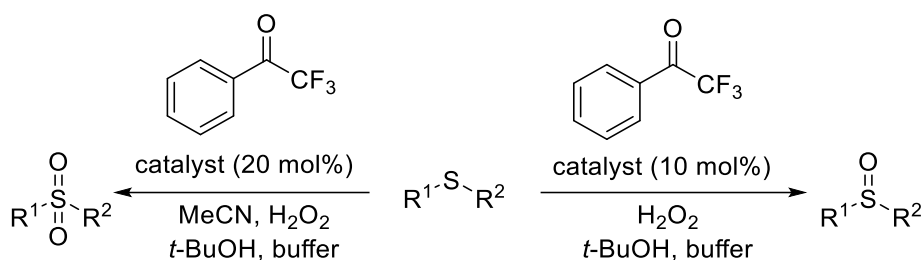


图 1-29

1.3 二氧化硅材料选择性催化氧化硫醚

目前，已有许多研究报道将催化剂连接到二氧化硅材料上，然后形成硫醚选择性氧化体系。在该类体系中，连接在二氧化硅上的催化剂可回收，可反复利用，且反复利用过程中，其反应活性仍然较好。

2004 年, B. Karimi^[32]等人以双氧水作为氧化剂, 并加入连接有二氧化硅材料的钨酸盐界面催化剂, 将硫醚选择性催化氧化成为亚砜(图 1-30)。这种连接在二氧化硅表面的催化剂可以反复循环使用至少 8 次, 同时循环使用期间, 其催化活性不减, 同时, 在该反应体系中, 不需要再添加表面活性剂, 使得该定向催化氧化过程利用率高, 反应体系对环境友好。

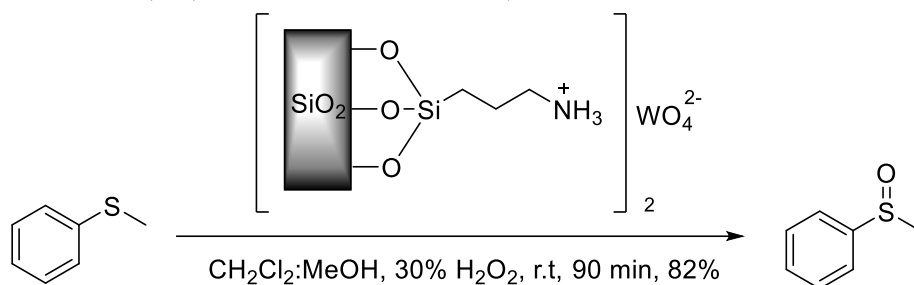


图 1-30

2009 年, G. Hamid^[33]等人以连接有二氧化硅的硫酸与亚硝酸钠作为催化剂, 并添加溴化钾或溴化钠, 室温条件下, 能够高选择性的氧化特定硫醚转化成亚砜(图 1-31)。当一个分子内同时存在两个硫醚基团时, 可以有效控制仅氧化 1 个硫醚基团转化成亚砜; 当硫醚化合物中存在醇羟基时, 醇羟基不需要任何保护, 该氧化体系能够将硫醚氧化成为亚砜, 而醇羟基不被氧化, 且其选择性为 100%。该反应的机理与上文中含溴化合物参与氧化反应类似, 在氧化过程中, 均产生了带-Br 基团的硫醚正离子中间体。

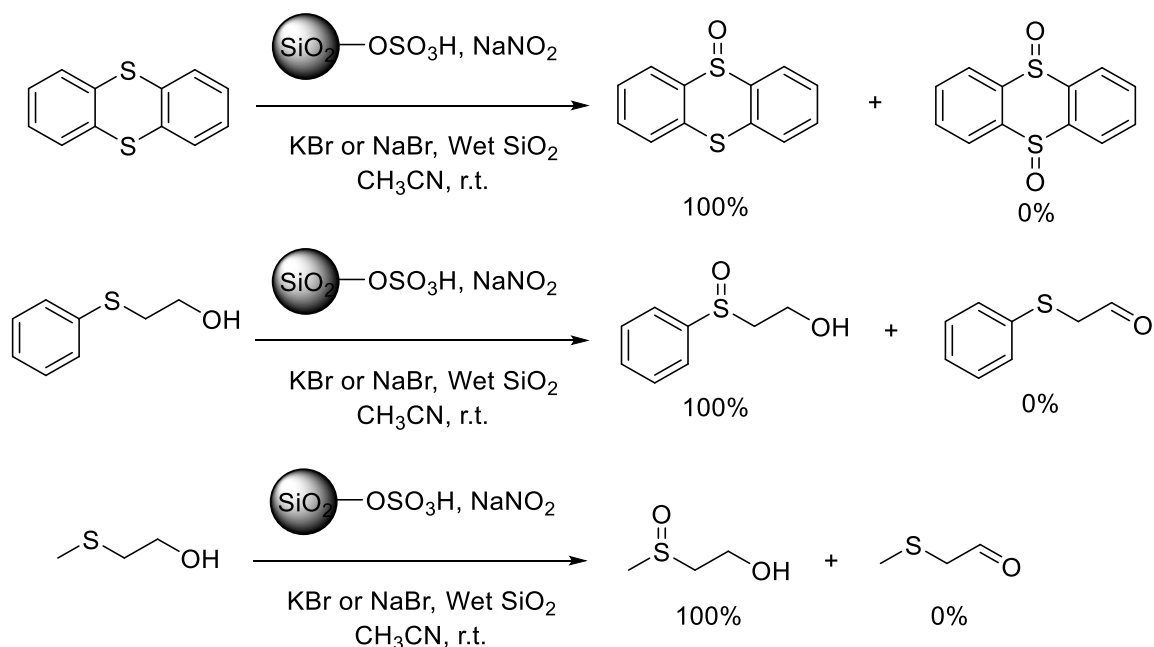


图 1-31

1.4 光照条件下选择性催化氧化硫醚

由于自然界中光能的取之不尽，大量的光催化反应被人们探索出来了，而光氧化更是成为人们的焦点。使用光催化，并能够选择性的将硫醚氧化成为亚砷产物，将是一个非常重要的发展。我们将光氧化分为两类，第一类，在光照条件下，使用金属催化剂氧化硫醚。目前，已经有许多可见光金属催化剂，可将硫醚十分高效的氧化成为亚砷产物，如： Ru 、 Ti 、 Ru-Cu 等金属复合物。第二类，在光照条件下，使用非金属光催化剂氧化硫醚。在光照的作用下，光敏剂被激发，然后通过能量转移的机理或电子转移的机理，实现硫醚的选择性氧化。

1.4.1 光照条件下金属催化剂选择性催化氧化硫醚

2014 年，R. Zhang^[34]小组以羰基钌(II)卟啉复合物作为催化剂，以 $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ 作为 O 的来源，在可见光的激发之下，选择性的将硫醚氧化成亚砷产物。首先，在可见光照的作用下，羰基钌(II)卟啉复合物释放出一分子的 CO ，同时得到更为活泼的钌(II)卟啉复合物($\text{Ru}^{\text{II}}\text{Por}$)，在 $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ 的作用之下，将钌(II)卟啉复合物氧化成为四价带氧的钌(IV)卟啉复合物中间体，此四价钌(IV)卟啉复合物的中间体可进一步将其上的氧原子转移到硫醚上，选择性的将硫醚氧化成为亚砷产物，同时，带氧的钌(IV)卟啉复合物转移氧后，被还原成 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Por}$ ，从而实现了一个氧化循环的过程（图 1-32）。

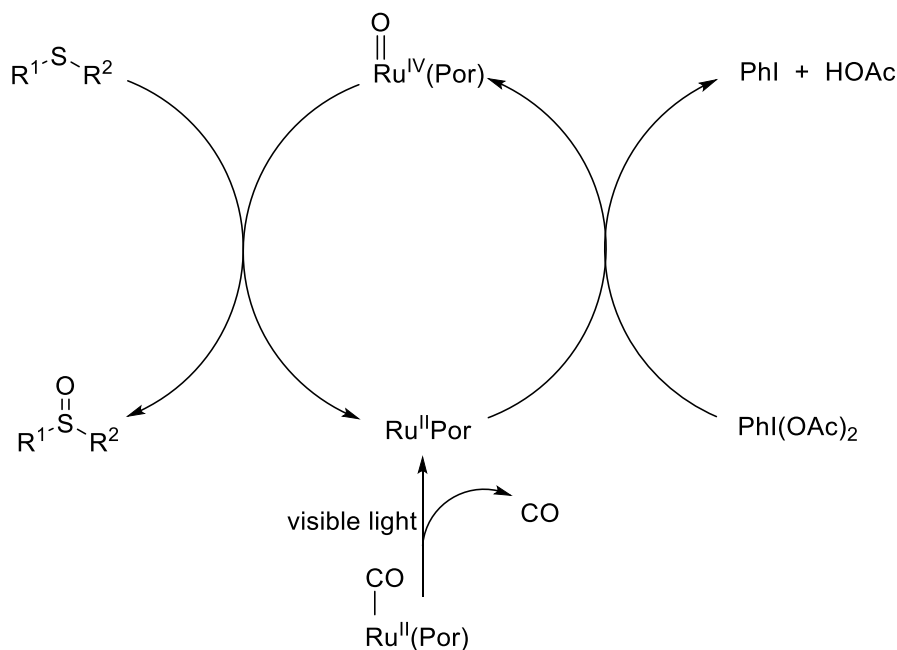


图 1-32

2015 年, X. J. Lang^[35]等人使用三乙胺和二氧化钛, 并在带氧气体系中及可见光照射下, 将硫醚选择性氧化成为亚砜产物。首先, 三乙胺与二氧化钛作用得到中间体, 在光照条件下, 氮将其上的一个电子转移给四价钛, 从而形成三价钛带正电荷的中间体, 此中间体在硫醚孤对电子的进攻下与钛结合, 生成带正电荷的硫醚-钛中间体, 然后, 空气中的 O_2 插入到硫醚与钛中间, 将钛氧化为四价并形成中间体, 最后, 在氢离子与电荷作用下, 中间体释放出亚砜产物, 完成氧化循环过程 (图 1-33)。

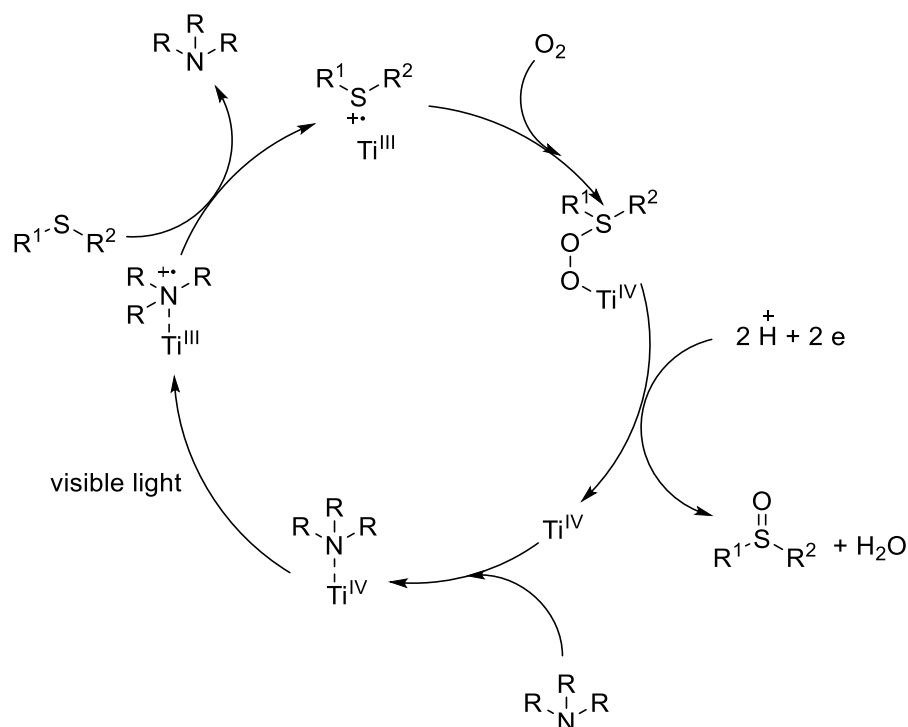


图 1-33

2017 年, D. B. Chao 和 M. Y. Zhao^[36]以双金属 $Ru^{II}-Cu^{II}$ 的复合物作为催化剂, 使用蓝色 LED 作为光源, 选择性的将硫醚氧化成为亚砜产物。首先, 该双金属催化剂中的 Ru^{II} 被蓝色 LED 激发成为激发态的 Ru^{II*} , Ru^{II*} 将一个电子转移到 Cu^{II} 上, Ru^{II} 被氧化同时 Cu^{II} 被还原, 得到 $Ru^{III}-Cu^I$ 的金属复合物, Ru^{III} 从硫醚上夺得一个电子, 还原成二价的 Ru^{II} , Cu^I 将其中的一个电子转移到 O_2 上, 获得超氧阴离子自由基, 并且 Cu^I 被氧化成二价, 超氧阴离子自由基与硫醚的阳离子自由基反应, 获得 $R_1R_2S^+OO^-$ 中间体, 最后该中间体与另一分子的硫醚底物反应, 得到亚砜产物 (图 1-34)。

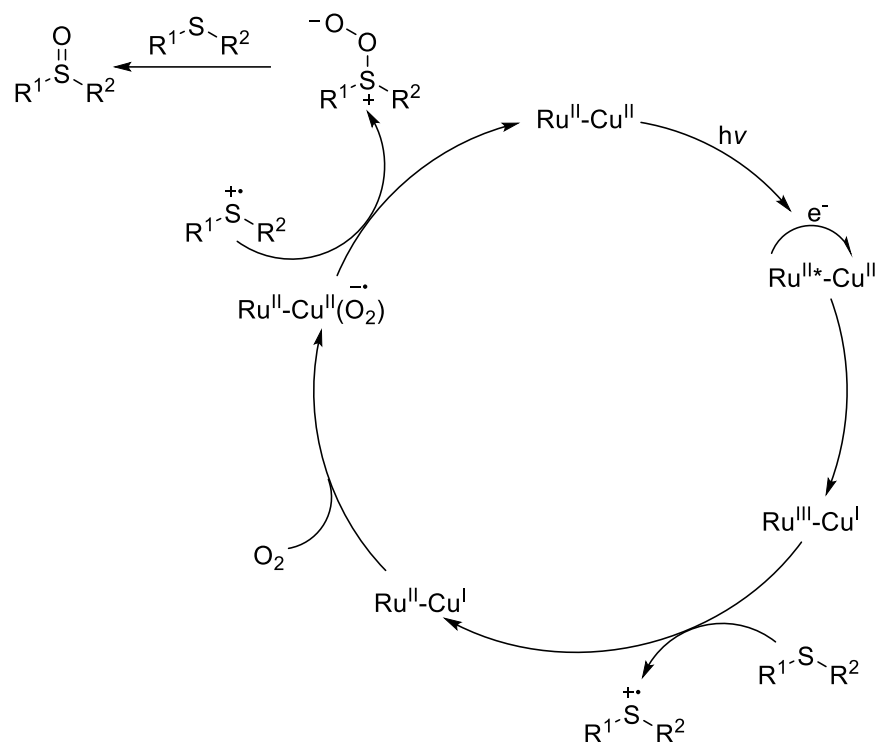


图 1-34

1.4.2 光照条件下非金属催化剂选择性催化氧化硫醚

使用非金属催化剂进行光氧化时，会经历单电子转移过程或能量转移过程。单电子转移过程，光敏剂被激发成为激发态，激发态的光敏剂与硫醚底物作用，从硫醚的 S 原子上获得一个电子，光敏剂成为阴离子自由基，该阴离子自由基与氧气作用，返回基态，而硫醚则成为阳离子自由基，该阳离子自由基在与超氧阴离子自由基作用，得到亚砷产物。能量转移过程，同样是被激发的光敏剂，将能量转移给三线态 $^3\text{O}_2$ ，三线态的 $^3\text{O}_2$ 转为单线态 $^1\text{O}_2$ ，单线态 $^1\text{O}_2$ 进一步与硫醚底物反应，最终得到亚砷产物。

1997 年，E. Baciocchi^[37]小组使用 9,10-二氰基蒽(DCA)作为光敏剂，在氧气存在下，用光照将硫醚选择性氧化成为亚砷。在该反应体系中，DCA 在光照下，被激发成激发态 DCA*，然后 DCA*将能力传递给硫醚，形成阳离子自由基的硫醚中间体，然后与体系中的超氧负离子自由基反应，选择性氧化成为亚砷产物(图 1-35)。

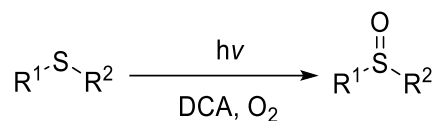


图 1-35

1999 年, S. Lacombe^[38]小组对 E. Baciocchi 等人的工作进行了改进, DCA 连接到二氧化硅上, 形成 DCAC-Si 的光催化剂, 使用 DCAC-Si 的光催化剂对硫醚选择性氧化 (图 1-36)。此项改进, 使得反应的转换效果及反应速率得到提高, 并且该光敏剂可回收再利用。

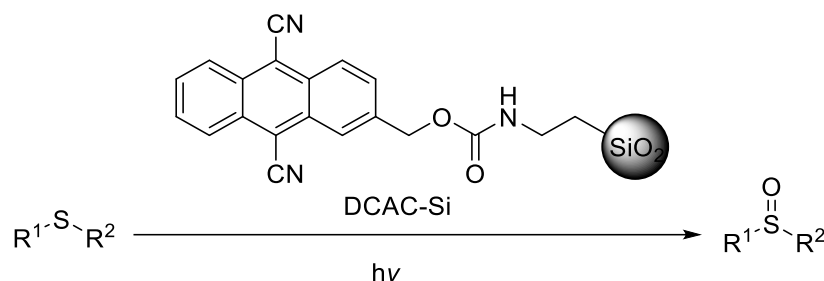


图 1-36

同年, A. Albini^[39]小组使用四苯基卟啉(TPP)作为光敏剂, 在光照条件下, 硫醚部分选择性生成亚砷, 不同硫醚底物, 所生成亚砷产物的选择性比例不同, 该方法生成亚砷的选择性并不高 (图 1-37)。

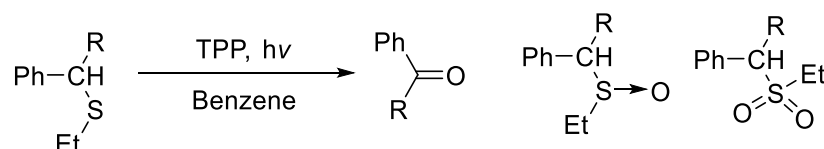
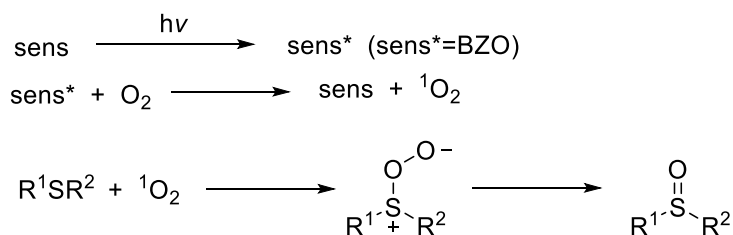


图 1-37

2002 年, S. Lacombe^[40]等人把一种有机小分子连接到二氧化硅上, 得到 BzO-Si 光催化剂, 在光照条件下, 硫醚选择性生成亚砷产物。在该报道中, S. Lacombe 等人的反应体系中存在两种光氧化机理。第一种, 单线态氧机理, BzO-Si 光敏剂在光照条件下变成激发态, 激发态的 BzO-Si 将能量传递给 O_2 , 形成单线态氧 $^1\text{O}_2$, $^1\text{O}_2$ 再与硫醚底物反应, 形成过氧化亚砷产物前体, 最后得到亚砷产物。第二种, 电子转移机理, BzO-Si 光敏剂仍然在光照条件下变成激发态, 激发态的 BzO-Si 与硫醚底物直接反应, 硫醚将其上的一个电子转移到 BzO-Si 上面形成带阴离子自由基的光敏剂, 带阴离子自由基的光敏剂继续与 O_2 反应形成超氧根阴离子, 超氧根阴离子与硫醚底物反应, 同样形成氧化亚砷产物前体, 最后也得到亚砷产物 (图 1-38)。

path 1



path 2

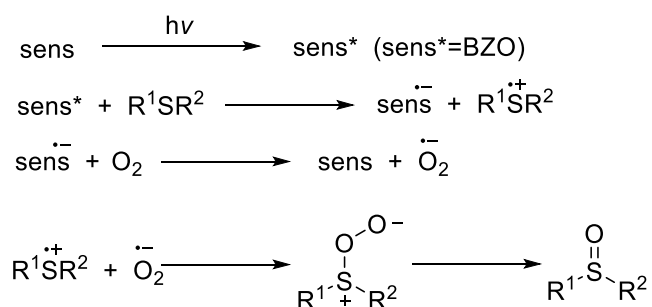


图 1-38

2010 年, H. J. Xu^[41]等人以 450W 的高压汞灯作为光源, 以 NAD^+ 作为光敏剂, 将硫醚选择性高效的氧化成为亚砷产物。首先, 在光照条件下, NAD^+ 被激发, 成为激发态, 激发态的 NAD^+ 从底物硫的孤对电子上捕获一个电子, 使得硫醚成为阳离子自由基, 然后进一步与氧气反应得到 $\text{R}_1\text{R}_2\text{SO}_2^{\cdot+}$ 中间体, $\text{R}_1\text{R}_2\text{SO}_2^{\cdot+}$ 中间体与激发态的 NAD^+ 发生电子转移, 使得 NAD^+ 回到基态, 同时, 得到 $\text{R}_1\text{R}_2\text{S}^+\text{OO}^-$ 中间体, $\text{R}_1\text{R}_2\text{S}^+\text{OO}^-$ 中间体与另一分子硫醚底物作用, 最后得到我们想要的亚砷产物 (图 1-39)。

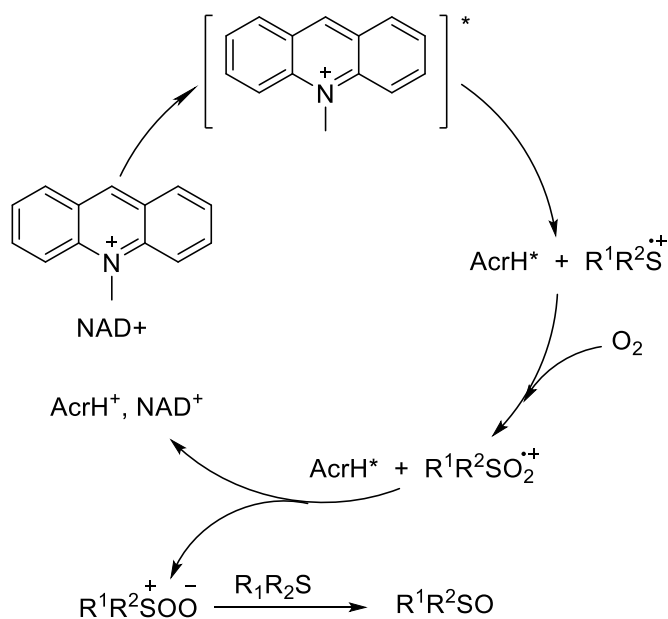


图 1-39

2011 年, W. L. Li^[42]等人以 BODIPY 作为光敏剂, 使用 24W 白炽灯, 并仅用 395nm 的光束激发, 将硫醚选择性氧化成为亚砷产物。首先, BODIPY 在 395 nm 的光束照射下被激发成 BODIPY* 的激发态, 激发态的 BODIPY* 与氧气进行能量转移, BODIPY* 回到基态 BODIPY, 同时, 三线态的 O₂ 变为单线态的 ¹O₂, 单线态的 ¹O₂ 与甲基苯基硫醚反应, 生成亚砷产物 (图 1-40)。后来, M. Y. He 小组, 同样以 BODIPY 相关衍生物作为光敏剂, 选择性氧化催化硫醚生成亚砷产物。

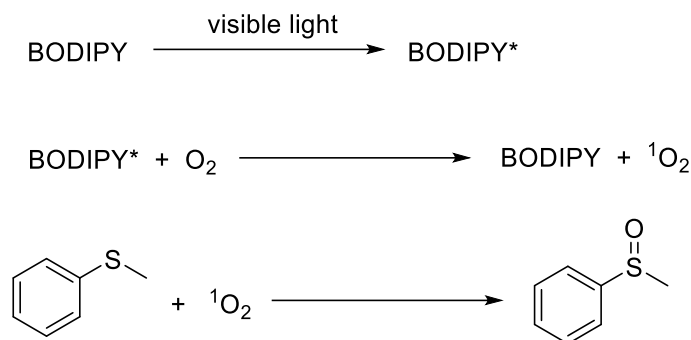


图 1-40

2012 年, R. Cibulka^[43]小组以维生素 B2 的衍生物作为光敏剂, 以蓝色 LED 作为光源 (最大发射波长 455 nm, 功率为 1W), 使用该体系, 选择性将硫醚氧化成为亚砷产物 (图 1-41)。

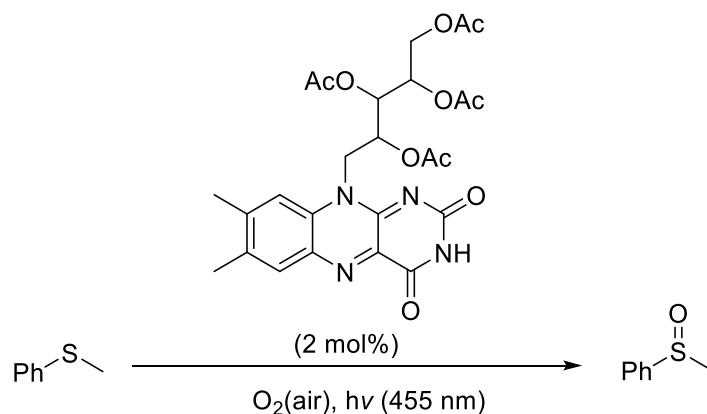


图 1-41

2013 年, X. Y. Gu^[44]等人, 使用 Rose Bengal 作为光敏剂, 使用太阳光作为能量, 选择性氧化硫醚成为亚砷。在该反应体系中, 可见光、室温和空气中的氧气等条件, 使得该氧化反应有极大的可实现性。使用该催化体系, 能够将 50 mmol 的甲基苯基硫醚高效氧化, 选择性超过 99:1, 亚砷的 GC 产率能够达到 99%以上, 分离产率达到 97.5% (图 1-42)。

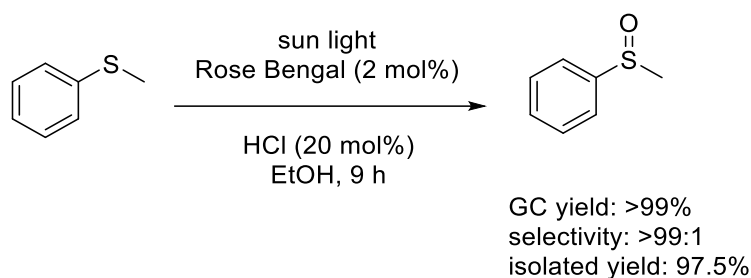


图 1-42

2016 年, R. Cibulka^[45]小组再一次使用维生素 B2 衍生物 RFTA 作为光敏剂, 乙腈和水的混溶物 (85:15) 作为溶剂, 使用 450 nm 的光源作为能力, 选择性将硫醚氧化成为亚砷产物。R. Cibulka 小组在之前的报道中, 使用 RFTA 光催化剂, 用乙醇和水作为溶剂 (95:5) 时, 该体系的氧化机理是单线态氧的过程, 当 R. Cibulka 小组再一次使用 RFTA 光催化剂, 但改用乙腈和水的混溶物作为溶剂时, 该氧化体系同时存在两个氧化机理 (单线态氧和电子转移机理), 而该体系中存在两个机理的重要原因之一是都存在关键中间体 $R_1R_2S^+OO^-$, 该体系溶剂为乙醇和水的混合物, 这促进了氢键的形成, 而氢键的存在又进一步促使 $R_1R_2S^+OO^-$ 中间体的保存。第一种 (单线态氧机理), 在光照的激发之下, 将能量通过 RFTA 光催化剂传递, 将三线态的 3O_2 转换为单线态氧 1O_2 , 单线态氧 1O_2 与硫醚底物作用, 得到关键中间体 $R_1R_2S^+OO^-$, 关键中间体 $R_1R_2S^+OO^-$ 再与另一分子硫醚反应, 生成我们所需要的亚砷产物 (图 1-43)。

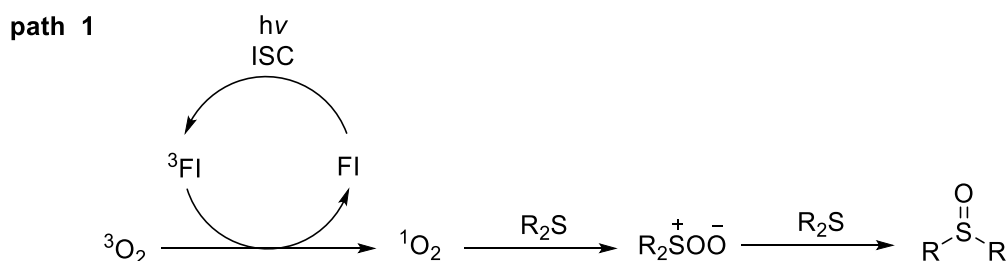


图 1-43

第二种 (电子转移机理), 在光照条件下, RFTA 光催化剂被激发成为激发态, 激发态的 RFTA 从硫醚上夺取一个电子, 硫醚转为阳离子自由基, 该硫醚的阳离子自由基与三线态 3O_2 反应, 生产关键中间体 $R_1R_2S^+OO^-$, 关键中间体 $R_1R_2S^+OO^-$ 再与另一分子的硫醚底物反应, 得到亚砷产物, 同时, 硫醚的阳离子自由基可与超氧根阴离子自由基反应 (由三线态的氧捕获一个电子得到), 得到关键中间体 $R_1R_2S^+OO^-$, 关键中间体 $R_1R_2S^+OO^-$ 同样再与一分子硫醚反应, 得到亚砷产物 (图 1-44)。

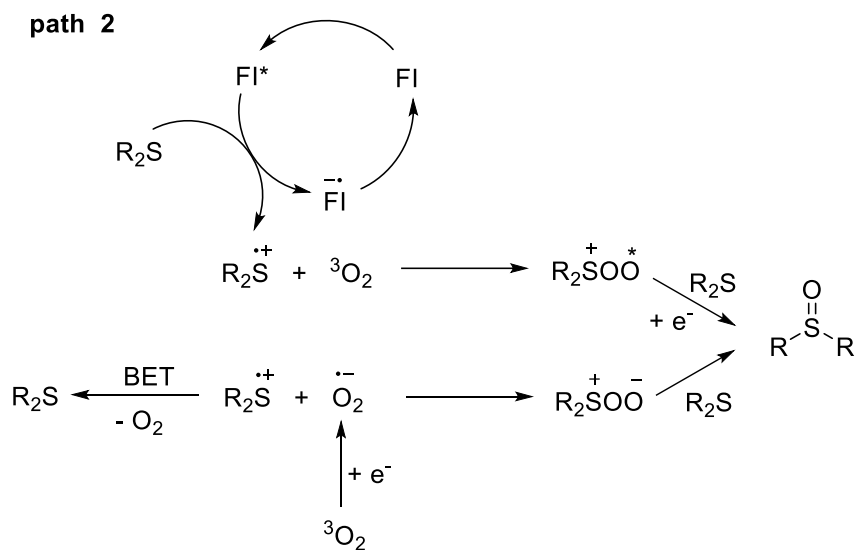


图 1-44

小结： 综上所述，通过归纳前人研究工作，我们将硫醚氧化为亚砷的方法分为四大类，分别为传统氧化剂参与的氧化、 H_2O_2 参与的氧化、基于二氧化硅材料的氧化和光照条件下的氧化。传统氧化剂参与的氧化中需要加入强过氧化物、强酸或含卤有机物等； H_2O_2 参与的氧化过程中，需要额外添加重金属催化剂或各类有机添加剂；基于二氧化硅材料的氧化中，需将各类无机金属催化剂或有机物连接到二氧化硅上；光照条件下的氧化体系中，许多为金属催化剂或昂贵的大分子催化剂。因此，我们小组试图探寻一种反应体系，避免上述存在的问题，完善硫醚选择性氧化为亚砷的反应。

第二章 可见光敏剂催化硫醚选择性氧化为亚砷的研究

2.1 课题的提出

硫醚氧化成亚砷是有机合成中常见的方法，亚砷片段广泛应用于药物合成及生物活性分子中。虽然前人在研究硫醚氧化为亚砷的过程中，已经发展了许多高选择性的方法，但是许多体系中使用了传统的氧化方法，即要么使用重金属催化剂，要么使用卤代物，亦或过氧化物等，这些催化剂不仅对环境有较大危害，而且大部分价格昂贵，甚至有的方法会破坏大分子原有结构。

光化学是有机化学中一个重要的分支。近年，已经吸引了越来越多的科研工作者从事相关领域的研究工作。经典的光化学是以紫外光作为能量来源，经过科研工作者的努力后，将其延伸到可见光催化，并形成了一套较为完善的体系，在这类可见光体系中，能够进行传统热化学难以实现甚至不能实现的反应，将光化学应用到氧化反应中也是人们非常热衷的研究领域之一。因此，我们试图寻找一种方法，使用可见光这种洁净且来源广泛的能源作为能量，试图使用有机小分子作为催化剂，在十分温和的条件下，将硫醚高选择性的氧化为亚砷。

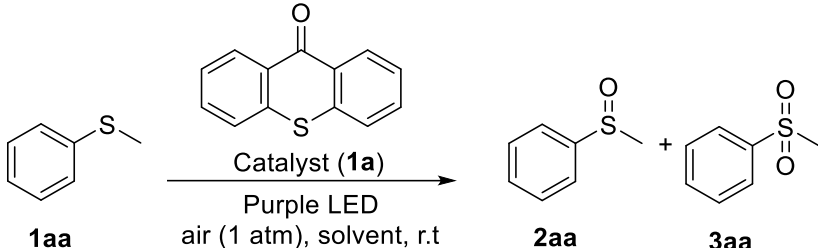
2.2 条件优化

2.2.1 对不同溶剂的研究

最初，我们选择 1 mmol 甲基苯基硫醚 (**1aa**) 作为底物，**1a** (5 mol%) 作为催化剂，toluene(5 mL)作为溶剂，在 1 atm 空气、室温及紫色 LED 条件下进行光照反应，我们得到了 7%的 **2aa** 产品以及回收了 55%的 **1aa** (entry 1, Table 1)。在此基础上，我们又使用了 THF 和 CH₃NO₂ 作为溶剂，仍然只有微量的 **2aa** 产物 (entries 2 and 3, Table 1)，当我们使用 cyclohexane, CH₂Cl₂, EA 和 acetone 这些溶剂时，**2aa** 的产率有较大的提升 (entries 4-7, Table 1)。当我们将溶剂换成为 CH₃CN 时，**1aa** 全部反应完，**2aa** 的产率得到极大提升至 83%，但是出现了 4%的 **3aa** 副产物 (entry 8, Table 1)。最后，我们使用 CH₃OH 作为溶剂，**2aa** 产率达

到最高 95%，并且 **2aa/3aa** 的选择性也提高到 97:1。所以，根据 Table 1，我们将 CH₃OH 确定为该氧化体系的最优溶剂。

Table 1. 溶剂的研究 ^a

							
Entry	Solvent	Catalyst (%)	Time (h)	Yield (%) ^b			2aa:3aa
				1aa	2aa	3aa	
1	Toluene	1a (5)	4.5	55	7	0	-
2	THF	1a (5)	4.5	75	4	0	-
3	CH ₃ NO ₂	1a (5)	4.5	25	2	0	-
4	Cyclohexane	1a (5)	4.5	53	12	0	-
5	CH ₂ Cl ₂	1a (5)	4.5	55	20	0	-
6	EA	1a (5)	4.5	36	22	0	-
7	Acetone	1a (5)	4.5	34	41	0	-
8	CH ₃ CN	1a (5)	4.5	0	83	4	95:1
9	CH ₃ OH	1a (5)	4.5	0	95	3	97:1

^a All reactions were carried out using **1aa** (1 mmol) and **1a** (0.05 mmol) in solvent (5 mL) irradiated by a purple LED light at rt under air atmosphere. ^b The yield was determined by ¹H NMR (400 MHz) analysis of the crude reaction mixture employing CH₂Br₂ (1 mmol) as the internal standard.

2.2.2 对不同光催化剂的催化性能的研究

根据 Table 1，我们确定了 CH₃OH 作为最优溶剂，所以我们以 5 mL 的 CH₃OH 作为溶剂，使用不同种类的光催化剂（5 mol%）进行反应，对不同光催化剂的催化性能进行研究（Table 2）。我们发现，当我们使用 **1a** 和 **1b** 作为催化剂时，**2aa** 的产率分别为 95% 和 93%（entries 1 and 2, Table 2），**2aa/3aa** 的选择性比例分别为 97:1 和 99:1。当使用的催化剂是 **3c** 时，**2aa** 的产率达到最大 99%，**2aa/3aa** 的

选择性比例也达到最高 99:1 以上 (entry 3, Table 2), 反应效果最佳。当我们使用 **1d**、**1e** 和 **1f** 作为催化剂时, **2aa** 的产率分别为 94%、85%和 98%, **2aa/3aa** 的选择性比例分别为 99:1、94:1 和 99:1 (entries 4-6, Table 2)。当我们使用 **1g** 和 **1h** 作为催化剂时, 分别回收了 22%和 47%的 **1aa**, **2aa** 的产率分别仅有 3%和 2% (entries 7 and 8, Table 2)。当我们使用 **1i** 作为催化剂时, **2aa** 的产率到达 97%, **2aa/3aa** 的选择性比例也提高到 99:1 (entry 9, Table 2)。所以, 根据 Table 2, 我们可以确定 **1c** 为该反应的最佳催化剂。

Table 2. 不同光催化剂的催化性能的研究 ^a

<p> 1a, R = H 1b, R = 2-Cl 1c, R = 4-Ph 1d, R = 2-OMe 1e, R = 3-OMe 1f, R = 4-OMe 1g, R = 1,4-dihydroxy </p>							
Entry	Solvent	Catalyst (%)	Time (h)	Yield (%) ^b			2aa:3aa
				1aa	2aa	3aa	
1	CH ₃ OH	1a (5)	4.5	0	95	3	97:1
2	CH ₃ OH	1b (5)	5	0	93	1	99:1
3	CH ₃ OH	1c (5)	5	0	99	<1	>99:1
4	CH ₃ OH	1d (5)	5.5	0	94	1	99:1
5	CH ₃ OH	1e (5)	6	0	85	6	94:1
6	CH ₃ OH	1f (5)	6	0	98	1	99:1
7	CH ₃ OH	1g (5)	4.5	22	3	0	-
8	CH ₃ OH	1h (5)	4.5	47	2	0	-
9	CH ₃ OH	1i (5)	4	0	97	1	99:1

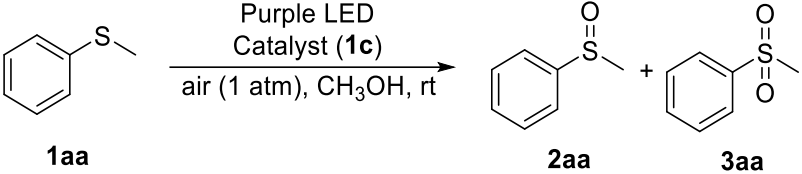
^a All reactions were carried out using **1aa** (1 mmol) and catalyst (0.05 mmol) in CH₃OH (5 mL) irradiated by a purple LED light at rt under air atmosphere. ^b The yield was

determined by ^1H NMR (400 MHz) analysis of the crude reaction mixture employing CH_2Br_2 (1 mmol) as the internal standard.

2.2.3 对光催化剂不同用量的研究

根据 Table 1 和 Table 2, 我们确定了在最优溶剂中, **1c** 的催化效果最好, 在此基础之上, 我们对 **1c** 光催化剂的用量进行了优化 (Table 3)。由 Table 3 可见, 当 **1c** 的用量由 5% 降低至 1% 时, **2aa** 的产率仍然维持在 99%, 并且 **2aa/3aa** 的选择性比例也仍然维持在 99:1 (entries 1 and 2, Table 3)。当 **1c** 的用量继续降低时, 即从 1% 下降至 0.1% 时, **2aa** 的核磁产率仍然是 99%, 分离产率为 93%, **2aa/3aa** 的选择性比例也在 99:1 以上 (entry 3, Table 3)。而当 **1c** 的用量继续下降至 0.01% 时, 在同样的反应时间内, 检测到有 16% 的 **1aa** 未反应完, **2aa** 的产率为 78%, 因此, 当 **1c** 的催化剂用量降低至 0.01% 时, 反应效果远不及 0.1% 的催化剂用量, 可能是因为催化剂的浓度大大降低, 降低了反应体系活性。所以, 根据 Table 3, 我们将 **1c** 催化剂的最佳用量定位为 0.1%。

Table 3. 不同光催化剂用量的研究 ^a

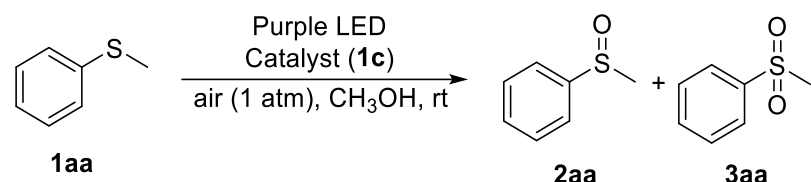
							
Entry	Solvent	Catalyst (%)	Time (h)	Yield (%) ^b			2aa:3aa
				1aa	2aa	3aa	
1	CH_3OH	1c (5)	5	0	99	<1	>99:1
2	CH_3OH	1c (1)	5	0	99	1	99:1
3	CH_3OH	1c (0.1)	5	0	99 (93) ^c	<1	>99:1
4	CH_3OH	1c (0.01)	5	16	78	0	-

^a All reactions were carried out using **1aa** (1 mmol) and **1c** in CH_3OH (5 mL) irradiated by a purple LED light at rt under air atmosphere. ^b The yield was determined by ^1H NMR (400 MHz) analysis of the crude reaction mixture employing CH_2Br_2 (1 mmol) as the internal standard. ^c Isolated yield of **2aa**.

2.3 控制实验的研究

由 Table 1-Table 3, 确定了该氧化反应中的最佳条件 (entry 3, Table 3)。接下来, 又对控制实验进行研究。根据 Table 4, 我们可以看出, 当我们不使用催化剂时, 其他条件不变的情况之下, 我们回收到了 77% 的 **1aa**, **2aa** 的产率仅有 1% (entry 1, Table 4), 由此可见, 在该反应中, 光催化剂 **1c** 是不可缺少的, 起到了绝对的催化作用。在最佳条件 (entry 3, Table 3) 中, 其他条件不变, 仅将反应中的空气换成氩气, 我们回收了 75% 的 **1aa**, 并且该反应中没有 **2aa** 产物生成 (entry 2, Table 4), 由此可见, 该反应中, 空气中的 O₂ 很可能起到了氧化的作用, 在没有 O₂ 的条件下, 不能得到我们所想要的氧化产物。当在没有光照条件下进行该反应, 没有我们想要的产物 **2aa** 生成, **1aa** 的回收率为 78% (entry 3, Table 4), 由此可见, 该反应为光反应。为进一步探索该体系是否受热效应的影响, 在没有光照的基础上, 我们将该反应置于 50℃ 的环境中, 我们回收了 76% 的 **1aa**, 核磁检测中并未发现 **2aa** 产物的生成 (entry 4, Table 4), 该实验结果表明加热对该反应无影响, 即该反应并非热反应。所以, 根据 Table 4 中的控制实验, 我们可以得出, 该硫氧化反应需要在有光催化剂、氧气和光照这几个条件同时存在才能进行, 并且无热效应的影响。

Table 4. 控制实验的研究 ^a

							
Entry	Solvent	Catalyst (%)	Time (h)	Yield (%) ^b			2aa:3aa
				1aa	2aa	3aa	
1	CH ₃ OH	-	5	77	1	0	-
2 ^c	CH ₃ OH	1c (0.1)	5	75	0	0	-
3 ^d	CH ₃ OH	1c (0.1)	5	78	0	0	-
4 ^{d,e}	CH ₃ OH	1c (0.1)	5	76	0	0	-

^a All reactions were carried out using **1aa** (1 mmol) and **1c** (0.001 mmol) in CH₃OH (5 mL) irradiated by a purple LED light at rt under air atmosphere. ^b The yield was determined by ¹H NMR (400 MHz) analysis of the crude reaction mixture employing CH₂Br₂ (1 mmol) as the internal standard. ^c The reaction was conducted in the absence

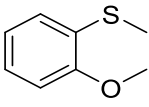
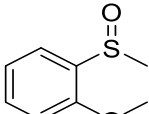
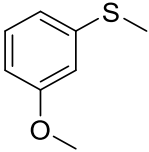
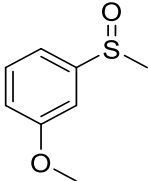
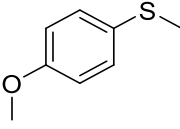
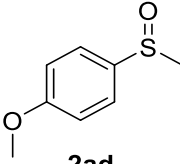
of air. ^d The reaction was carried out without light. ^e The reaction was carried out at 50 °C.

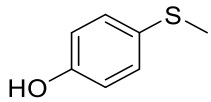
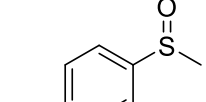
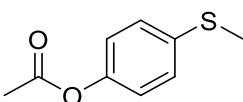
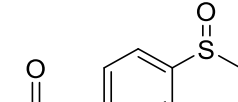
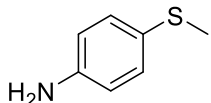
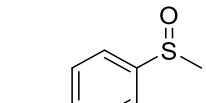
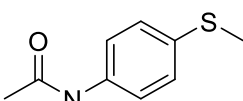
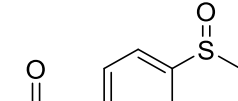
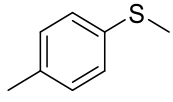
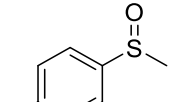
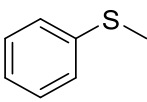
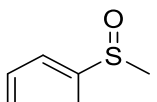
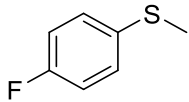
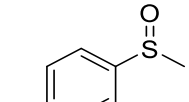
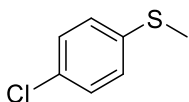
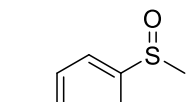
2.4 底物普适性研究

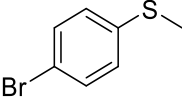
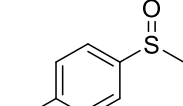
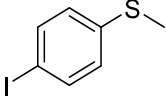
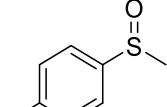
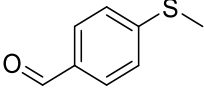
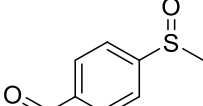
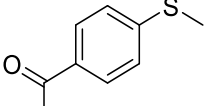
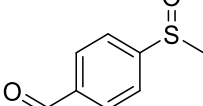
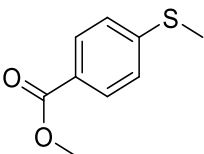
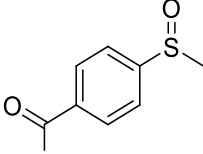
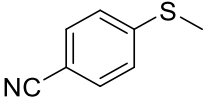
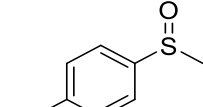
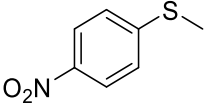
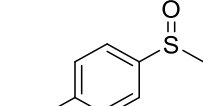
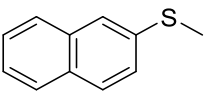
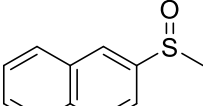
在我们确立的最优条件下，我们进行了底物的普适性研究 (Table 5)。首先，我们研究了给电子基团甲氧基的影响 (entries 1-3, Table 5)，我们发现无论甲氧基处于邻位、间位还是对位 (**1aa-ac**)，都能够得到高产率的亚砷 (**2aa-ac**)，甲氧基所处的位置对亚砷产率的影响不大，即无明显的位阻效应。当我们将取代基换成羟基时，用 **1ae** 进行反应，仅得到 20% 的氧化产物 **1ae** (entry 4, Table 5)，而当我们对 **1af** 和 **1ag** 进行研究时，都没有得到我们想要的产物 (entries 5 and 6, Table 5)。直到我们将底物换成了 **1ah**，并且反应进行 39 小时，**2ah** 的分离产率达到 59%。当我们的取代基变成 -CH₃ 时，反应时间快速缩短，对应的 **2ai** 产率达到 86%。为了进一步研究取代基效应，我们又使用了卤原子取代物进行反应 (entries 10-13, Table 5)，其中，-F、-Cl 和 -Br 取代基的底物 (**1aj-al**) 都能够得到极高的反应产率，选择性良好 (entries 10-13, Table 5)，无明显的电子效应。当使用 -I 取代的 **1am** 作为底物时，**2am** 的产率仅有 15%。我们继续使用吸电子基取代基底物进行反应时，即醛、酮、酯和腈基类取代基 (**1an-aq**)，我们仍能够得到较高的产率，进一步证明，该反应体系不存在电子效应的影响 (entries 14-17, Table 5)。我们使用 -NO₂ 取代的 **1ar** 时，我们之前预期的亚砷产物并没有得到 (entry 18, Table 5)。为扩大普适性的研究，我们用萘环取代了苯环，即使用 2-(甲硫基)萘进行反应，以一个极高的产率得到了目标产物 **2as** (entry 19, Table 5)。我们再用乙基、乙烯基和环丙基 (**1at-av**) 来替代甲基，其中乙基和环丙基取代的硫醚底物能够得到令我们满意的目标产率，但使用乙烯基取代底物的硫醚进行反应时，我们点板发现一连串点，核磁粗谱非杂乱 (entries 20-22, Table 5)。当我们使用二苯硫醚 (**1aw**) 进行反应时，**2aw** 的分离产率居然达到了 96%，显示了高的选择性，同时，双苯基取代产率仍较高，进一步说明无位阻效应，展现了极强的容忍性。当我们使用与硫直接连接 -CH₂-基团的 **1ax** 和 **1ay** 时，目标产物 **2ax** 和 **2ay** 的产率仅分别为 36% 和 32% (entries 24 and 25, Table 5)。最后，我们又验证了脂肪族硫醚氧化成为亚砷的可能性，结果使用二丁基硫醚 (**1az**) 所得目标产物 **2az** 的产率仍维持在 91% 的高位 (entry 26, Table 5)。当我们使用四氢噻吩 (**1ba**) 和硫化环戊烷 (**1bb**) 进行反应时，两个亚砷产物的产率均略有下降 (entries 27 and 28, Table 5)，因此，无论是芳香取代基还是脂肪族取代基，在该反应条件下，底物选择性氧化的普适性较好。

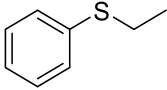
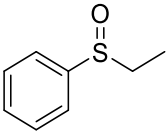
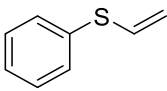
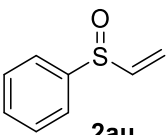
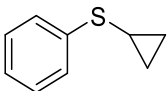
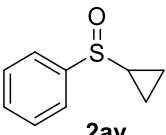
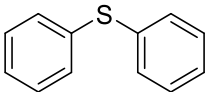
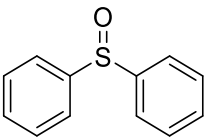
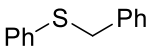
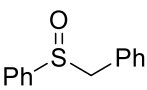
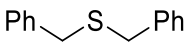
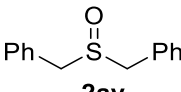
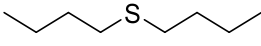
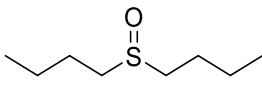

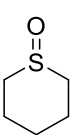

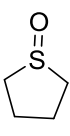
从底物拓展可看出，在本体系中大部分硫醚底物的选择性氧化效果都很好，但是其中少部分硫醚底物氧化未达到我们预期的效果。如带有活泼氢类-OH 取代基的底物，为什么反应效果不好？经过我们反复探究及思考后，我们可看出在该氧化体系中，实际的氧化源是 O_2 ，而在苯环上带有羟基或氨基等这类强给电子官能团，其本身就很容易被氧化，从而达到去芳构化的结果，因此，在该体系中如羟基、氨基这类带有活泼氢的强给电子基团更容易被氧化。而连接有酰胺和醛类的硫醚底物如若进一步被氧化，则氧化为酸，氧化到酸这一步在该体系中比硫醚氧化更困难，因此带有羟基和氨基等活泼氢类的硫醚底物普适性更差一些。我们同样可以看到乙烯基取代的硫醚反应性也不好，生成了一连串的点，这是为什么？在我们这个反应体系中，光敏剂可能会与乙烯基反应，生成若干并非我们预期的氧化产物。当我们拓展到硝基取代时，该反应完全不能进行，可能硝基的强吸电子效应对该氧化反应有较大影响。

Table 5. 底物普适性研究 ^a

$ \begin{array}{ccc} & \text{Purple LED} & \\ & \text{air (1atm)} & \\ R^1-S-R^2 & \xrightarrow[0.1 \text{ mol\% } \mathbf{1c}]{\text{CH}_3\text{OH, r.t.}} & R^1-S(=O)-R^2 \\ \mathbf{1} & & \mathbf{2} \end{array} $				
Entry	Thioethers	Products	Time(h)	Isolated Yield(%) ^b
1	 1ab	 2ab	9	92
2	 1ac	 2ac	10	80
3	 1ad	 2ad	11	89

4	 1ae	 2ae	24	19
5	 1af	 2af	9	NR
6	 1ag	 2ag	12	NR
7	 1ah	 2ah	39	59
8	 1ai	 2ai	10	86
9	 1aa	 2aa	5	93
10	 1aj	 2aj	10	95
11	 1ak	 2ak	10	91

12	 1aI	 2aI	14	94
13	 1aM	 2aM	56	15
14	 1aN	 2aN	7	92
15	 1aO	 2aO	9	60
16	 1aP	 2aP	14	94
17	 1aQ	 2aQ	40	93
18	 1aR	 2aR	12	NR
19	 1aS	 2aS	15	94

20	 1at	 2at	12	80
21	 1au	 2au	6	Complicated
22	 1av	 2av	12	93
23	 1aw	 2aw	8	96
24	 1ax	 2ax	9	36
25	 1ay	 2ay	9	32
26	 1az	 2az	8	91
27	 1ba	 2ba	8	82
28	 1bb	 2bb	5	85

^a All reactions were carried out with **2** (1 mmol) and **1c** (0.005 mmol) in CH₃OH (5 mL) irradiated by a purple LED light at rt under air atmosphere. ^b Isolated yield was reported.

2.5 克级反应的研究

该反应展示出底物良好的普适性后 (Table 5), 我们将该反应规模扩大 10 倍。起初, 我们选择 **2aa** 进行反应, 将 **1aa** 的量提升 10 倍, **2aa** 的产率降低至 72%, 同时, 体系中并不存在大量的其他物质, 为什么扩大反应量后产率降低了? 后来, 我们又将 **1ao** 的量提升 10 倍, 进行该反应, 我们惊喜的发现产物 **2ao** 的产率仍然能够达到 95% 这样的高位。因此, 我们猜测, 由于 **1aa** 的沸点较低, 扩大规模反应后, 该反应的时间延长至 46 小时, 在反应期间, 有部分的 **1aa** 底物挥发, 反应产率降低, 而 **1ao** 为固体, 反应期间不存在上述问题, **2ao** 产率仍较高 (图 2-1)。

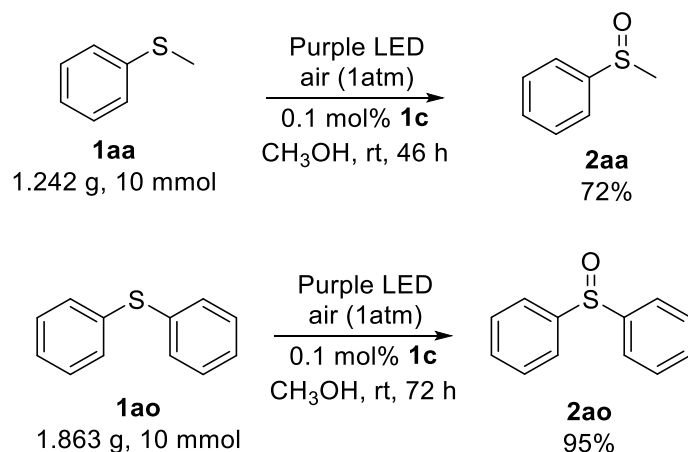


图 2-1

2.6 机理研究

为了研究该反应的机理, 我们首先向反应体系中加入 1 当量的单线态氧抑制剂 (**3**), 结果显示 **1al** 在 **3** 的作用下, 并无氧化产物 **2al** 的生成, 同时, 回收了 90% 的 **1al**, 表明该反应完全受到了抑制, 说明在该反应过程中存在着单线态氧。随后, 我们又向反应体系中加入 1 当量的超氧阴离子自由基猝灭剂 (**4**), 仍然没有 **2al** 生成, 回收了 95% 的 **1al**, 反应完全受到抑制, 这是体系中存在超氧阴离子自由基的有力证据 (图 2-2)。

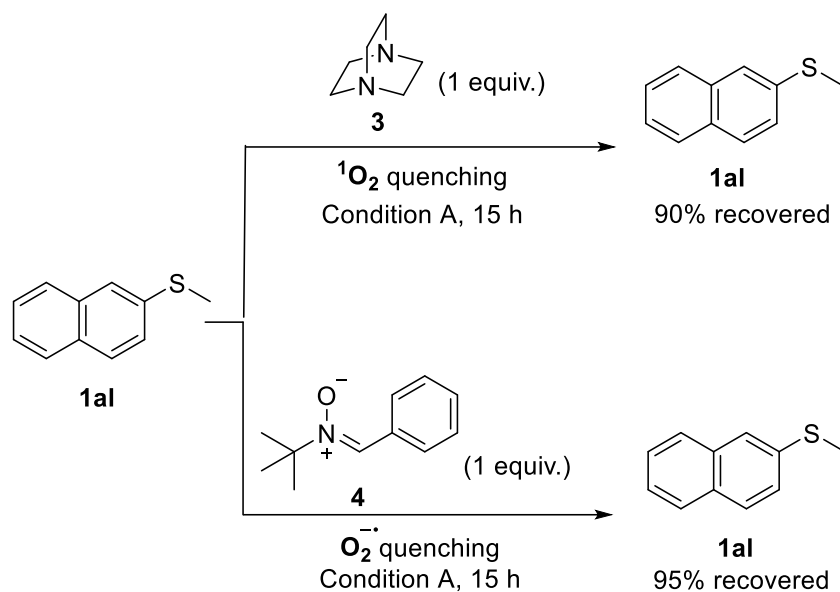


图 2-2

基于以上的实验结果（图 2-2），和相关文献^[37,42,46]，我们提出了如下可能的硫氧化机理（图 2-3）。1c 在可见光的照射下被激发成 1c^{*}，1c^{*}再将氧气激发成单线态氧 $^1\text{O}_2$ ，同时，激发态的 1c^{*}返回到基态 1c。单线态 $^1\text{O}_2$ 从硫醚的孤对电子上获得一个电子，形成中间体 5 和超氧阴离子自由基，中间体 5 和超氧阴离子自由基进一步反应成中间体 6，6 再与另一分子的硫醚反应，生成最终目标产物 2。

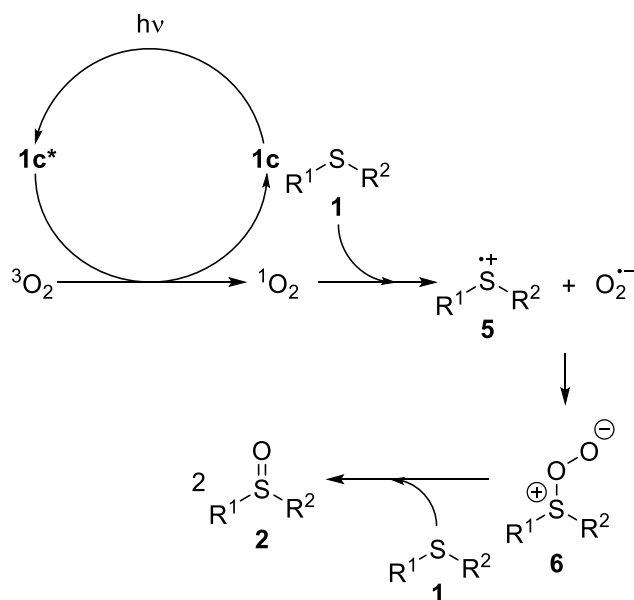


图 2-3

第三章 总结

本文发展了一种新型的可见光小分子催化剂，在空气条件下，能够高选择性的将硫醚氧化成亚砷产物，通过优化实验，探索出了该体系的最优条件，并考察了一系列硫醚底物的普适性，最后对该反应提出机理分析。

首先，在其他条件不变情况下，我们使用不同种类的溶剂进行反应，寻找出该体系中产率最高、选择性最好的 CH_3OH 溶剂；在确定溶剂条件下，对一系列的小分子催化剂进行筛选，选择出新型光催化剂 4-Phenyl-9H-thioxanthen-9-one；确定好溶剂和催化剂后，我们探索出了最少的催化剂用量仅为 0.1%，从而选择出了该体系的最优条件；在最优条件下，我们通过控制实验，发现催化剂、可见光源和空气均为不可或缺的元素，我们将控制实验加热到 50°C ，并未发现热效应的影响，证明该氧化反应为光反应。

然后，我们在确定的最优反应体系下，考察了不同位置取代基的影响，并未发现位阻效应；考察了吸电子基团与给电子基团对反应的影响，并未发现明显的电子效应；又考察了链状及环状脂肪族硫醚的氧化效果，发现普适性均很好。

最后，为探索反应体系的机理，我们向体系中分别添加了单线态氧抑制剂和超氧阴离子自由基抑制剂，发现均未得到硫醚的氧化产物。因此，我们提出了一种单线态氧和超氧阴离子自由基参与的氧化机理。

第四章 实验和数据

4.1 实验通则

4.1.1 实验仪器

光源: 使用中国 GREETHINK 的 CX-5013 系列的紫色 LED(功率: 11.52W/M, 电压: 12 V)。

熔点: 在上海精密科学仪器有限公司的 WRS-2 微机熔点仪上测定。

^1H NMR 谱: 使用 CDCl_3 或 DMSO 作为溶剂, 在 AVANCE III HD 400 核磁共振波谱仪上测定。

^{13}C NMR 谱: 使用 CDCl_3 或 DMSO 作为溶剂, 在 AVANCE III HD 400 核磁共振波谱仪上测定。

红外光谱: 在 AVATAR 360 傅里叶变换红外光谱仪上测定。

高分辨质谱(EI): 美国 Bruker Daltonics 公司的 Water GCT CA176 质谱仪上测定。

高分辨质谱(ESI): Bruker Daltonics micrOTOF II 质谱仪上测定。

4.1.2 实验溶剂

无水二溴甲烷是使用氢化钙作为干燥剂常压蒸馏得到的;

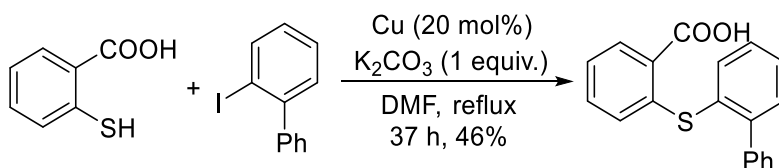
无水二氯甲烷是使用氢化钙作为干燥剂常压蒸馏得到的;

无水 DMF 是使用氢化钙作为干燥剂, 在 60°C 下, 减压蒸馏得到的。

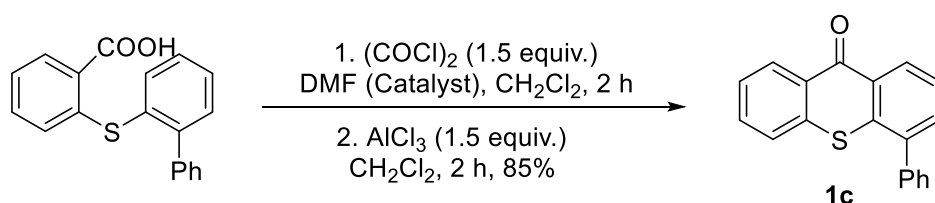
甲苯、四氢呋喃、硝基甲烷、环己烷、二氯甲烷、乙酸乙酯、丙酮、乙腈和甲醇均为分析纯级别。

4.1 原料合成

(1) 合成 4-Phenyl-9H-thioxanthen-9-one (**1c**)^[47]

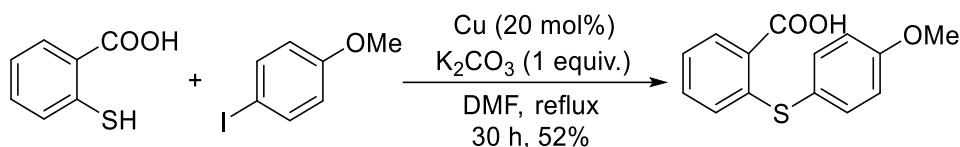


使用热风枪烘烤带有回流冷凝管的 250 mL 三口瓶，三次抽换气除去体系中的水和空气。在通入 Ar 条件下，向三口瓶中依次加入硫代水杨酸(3.095 g, 20.1 mmol)，2-碘联苯(3.5 mL, 19.9 mmol)，碳酸钾(2.765 g, 20.0 mmol)，铜粉(260 mg, 4.1 mmol)和无水 DMF(60 mL)。在室温条件下，先将该混合物搅拌 5 min，然后将反应体系加热至回流的温度，连续反应 37 h，再将该反应自然冷却到室温，减压过滤。再将过滤的反应液倒回反应瓶中，继续在室温搅拌的情形下，用滴管吸取 HCl(1 mol/L, 45 mL)，缓慢滴加入反应体系中，用 pH 试纸检测直至体系呈现为酸性。将体系溶液进行萃取，然后用 EA 萃取水相(20 mL × 4)，合并之前萃取的有机相，再用饱和的 NaCl 溶液洗涤 4 次，有机相用无水 MgSO₄ 干燥 1 h。过滤，旋转减压蒸发除去体系中的有机溶剂，得到 2-(Biphenyl-2-ylsulfanyl)-benzoic acid 粗产品(2.820 g, 46%)直接投入下一步。

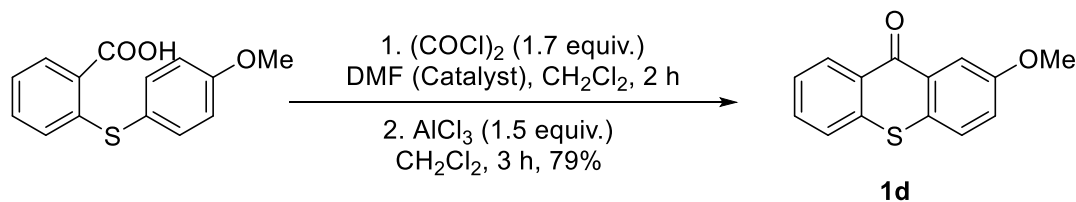


在氩气保护下，向烘干的 100 mL 三口瓶中依次加入粗产品 2-(Biphenyl-2-ylsulfanyl)-benzoic acid(3.065g, 10.0 mmol)和无水 CH₂Cl₂(30 mL)，将反应体系在冰水浴下冷却至 0℃，冰水浴条件下搅拌 5 min，确保体系温度下降至 0℃。向体系中加入 5 滴无水 DMF，再滴加草酰氯(1.3 mL, 16.3 mmol)，让该反应持续搅拌约 3 h，直至体系中的固体被完全溶解。减压蒸馏除溶剂，再将产物用高真空泵减压抽除体系中剩余的草酰氯。然后，在氩气的保护下，向体系中加入无水 CH₂Cl₂(30 mL)，在室温条件下，搅拌 5 min，再向反应体系中加入 AlCl₃(2.012 g, 15.3 mmol)，反应过程中使用 TLC 检测反应，反应 2 h 后，向体系中加入 20 mL 的 H₂O 进行猝灭。再将体系进行萃取，水相用 CH₂Cl₂ 进行萃取(20 mL × 3)，合并有机层，用饱和 NaHCO₃ 溶液洗涤 3 次，有机相用无水 MgSO₄ 干燥 1 h，过滤，减压旋转浓缩，得到粗产品，硅胶柱层析分离纯化（淋洗液：石油醚：乙酸乙酯 = 石油醚 → 20:1 → 10:1），得到棕色固体 **1c**(2.448 g, 85%)。mp 202.3-202.6 °C (ethyl acetate/petroleum ether); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.72-8.64 (m, 1 H), 8.61-8.56 (m, 1 H), 7.58-7.40 (m, 10 H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 180.3, 139.7, 138.5, 137.5, 136.6, 133.4, 132.2, 129.8, 129.6, 129.0, 128.6, 128.5, 126.2, 125.7; IR (neat) 1632, 1598, 1549, 1455, 1418 cm⁻¹; HRMS (ESI) calcd for C₁₉H₁₂OS (M⁺) 289.0682, found 289.0683。

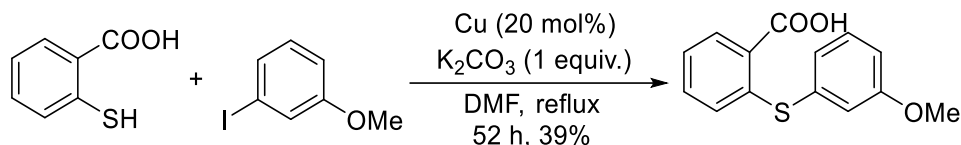
(2)合成 2-Methoxy-9H-thioxanthen-9-one (**1d**)^[47]



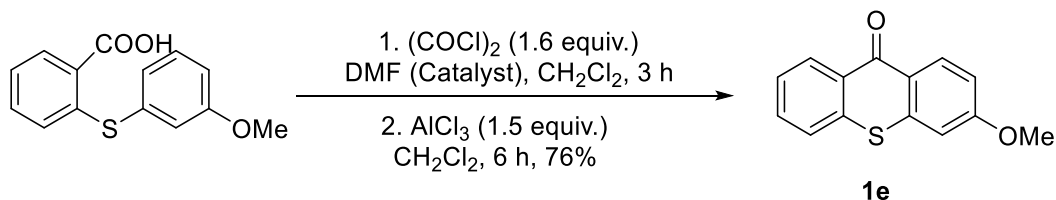
使用热风枪烘烤带有回流冷凝管的 100 mL 三口瓶，三次抽换气除去体系中的水和空气。在通入 Ar 条件下，向三口瓶中依次加入硫代水杨酸(1.848 g, 12.0 mmol)，4-碘联苯(2.808 g, 12.0 mmol)，碳酸钾(1.656 g, 12.0 mmol)，铜粉(153 mg, 2.4 mmol)和无水 DMF(18 mL)。在室温条件下，先将该混合物搅拌 5 min，然后加热至回流温度，连续反应 30 h，再将该反应自然冷却至室温，减压过滤。再将过滤的反应液倒回反应瓶中，然后继续在室温搅拌的情形下，用滴管吸取 HCl(1 mol/L, 30 mL)，缓慢滴加入反应体系中，用 pH 试纸检测直至体系呈现为酸性。将体系溶液进行萃取，然后用 EA 萃取水相(20 mL × 3)，合并之前萃取的有机相，再用饱和的 NaCl 溶液洗涤 3 次，有机相用无水 MgSO₄ 干燥 1 h。过滤，减压旋转浓缩，得到粗产品，硅胶柱层析分离纯化（淋洗液：石油醚：乙酸乙酯 = 1:1），得到产物 2-(4-Methoxy-phenylsulfanyl)-benzoic acid 固体(1.615 g, 52%)，投入下一步。



在氩气保护下，向烘干的 100 mL 三口瓶中依次加入粗产品 2-(4-Methoxy-phenylsulfanyl)-benzoic acid(1.560 g, 6.0 mmol)和无水 CH₂Cl₂(25 mL)，将反应体系在冰水浴下冷却至 0℃，冰水浴条件下搅拌 5 min，确保体系温度下降至 0℃。向反应中加 5 滴无水 DMF，再滴加草酰氯(0.8 mL, 10.0 mmol)，让该反应持续搅拌约 2 h，直至反应体系中的固体完全溶解。减压蒸馏除溶剂，再将产物用高真空泵减压抽除体系中剩余的草酰氯。然后，在氩气的保护下，向体系中加入无水 CH₂Cl₂(25 mL)，在室温条件下，搅拌 5 min，再向反应体系中加入 AlCl₃(1.20 g, 9.0 mmol)，反应过程中使用 TLC 检测反应，反应 3 h 后，向体系中加入 20 mL 的 H₂O 进行猝灭。将体系溶液进行萃取，然后用 CH₂Cl₂ 萃取水相(20 mL × 4)，合并之前萃取的有机相，用饱和 NaHCO₃(30 mL × 3)溶液洗涤，有机相用无水 MgSO₄ 干燥 1 h，过滤，减压旋转浓缩，得到粗产品，硅胶柱层析分离纯化（淋洗液：石油醚：乙酸乙酯=石油醚→20:1→10:1），得到黄色固体 **1d**(1.148 g, 79%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.64 (d, *J* = 8.3 Hz, 1 H), 8.09 (d, *J* = 2.8 Hz, 1 H), 7.68-7.55 (m, 2 H), 7.54-7.43 (m, 2 H), 7.32-7.18 (m, 1 H), 3.95 (s, 3 H)。

(3)合成 3-Methoxy-9H-thioxanthen-9-one (**1e**)^[47]

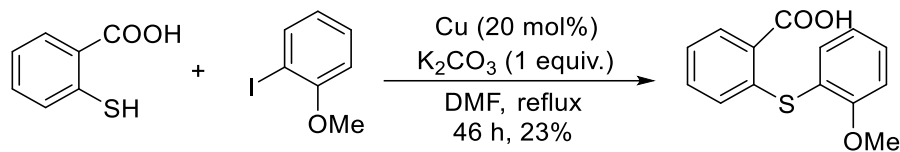
使用热风枪烘烤带有回流冷凝管的 250 mL 三口瓶，三次抽换气除去体系中的水和空气。在通入 Ar 条件下，向三口瓶中依次加入巯代水杨酸(9.251 g, 60.0 mmol)，3-碘联苯(8.5 mL, 62.7 mmol)，碳酸钾(8.327 g, 60.2 mmol)，铜粉(0.769 g, 12.1 mmol)和无水 DMF(80 mL)。在室温条件下，先将反应物搅拌混合 5 min，体系被加热至回流温度，连续反应 52 h 后，自然冷却至室温，减压过滤。再将过滤的反应液倒回反应瓶中，然后继续在室温搅拌的情形下，用滴管吸取 HCl(1 mol/L, 130 mL)，缓慢滴加入反应体系中，用 pH 试纸检测直至体系呈现为酸性。将体系溶液进行萃取，然后用 EA 萃取水相(20 mL × 4)，合并之前萃取的有机相，再用饱和的 NaCl 溶液洗涤 3 次，有机相用无水 MgSO₄ 干燥 1 h。过滤，减压旋转浓缩，得到粗产品，硅胶柱层析分离纯化（淋洗液：石油醚：乙酸乙酯=1:1），得到产物 2-(3-Methoxy-phenylsulfanyl)-benzoic acid 白色固体(5.999 g, 39%)，投入下一步。



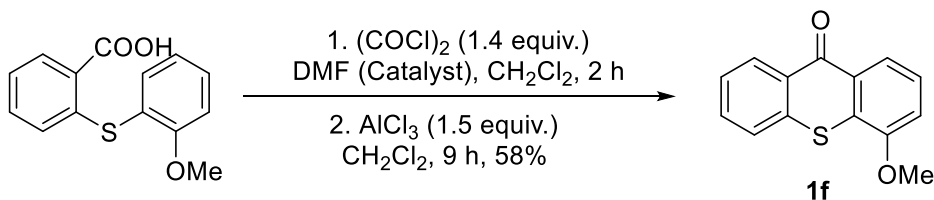
在氩气保护下，向烘干的 100 mL 三口瓶中依次加入粗产品 2-(3-Methoxy-phenylsulfanyl)-benzoic acid(0.66 g, 2.5 mmol)和无水 CH₂Cl₂(5 mL)，将反应冰水浴冷却至 0℃，搅拌 5 min，确保体系温度下降至 0℃。向反应中加入 2 滴无水 DMF，再滴加草酰氯(0.35 mL, 4.1 mmol)，让该反应持续搅拌约 3 h，直至反应体系中的固体完全溶解。减压蒸馏除溶剂，再将产物用高真空泵减压抽除体系中剩余的草酰氯。然后，在氩气的保护下，向体系中加入无水 CH₂Cl₂(5 mL)，在室温条件下，搅拌 5 min，再向反应体系中加入 AlCl₃(507 mg, 3.7 mmol)，反应过程中使用 TLC 检测反应，反应 6 h 后，向体系中加入 20 mL 的 H₂O 进行猝灭。将体系溶液进行萃取，然后用 CH₂Cl₂ 萃取水相(20 mL × 3)，合并之前萃取的有机相，用饱和 NaHCO₃(20 mL × 3)溶液洗涤，有机相用无水 MgSO₄ 干燥 1 h，过滤，减压旋转浓缩，得到粗产品，硅胶柱层析分离纯化（淋洗液：石油醚：乙酸乙酯=20:1），得到黄色固体 **1e**(460 mg, 76%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.61 (dd,

$J = 8.1, 1.2 \text{ Hz}$, 1 H), 8.56 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 1 H), 7.63-7.45 (m, 3 H), 7.04 (dd, $J = 9.0, 2.5 \text{ Hz}$, 1 H), 6.98 (d, $J = 2.4 \text{ Hz}$, 1 H), 3.93 (s, 3 H)。

(4)合成 4-Methoxy-9H-thioxanthen-9-one (**1f**)^[47]



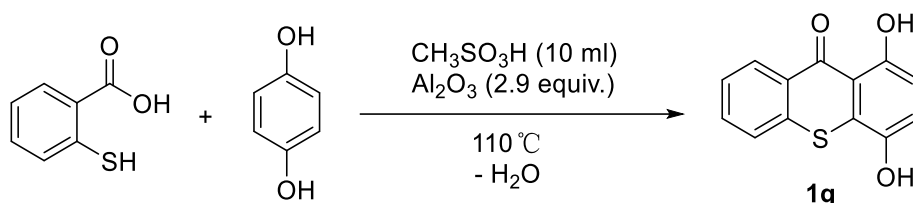
使用热风枪烘烤带有回流冷凝管的 250 mL 三口瓶，三次抽换气除去体系中的水和空气。在通入 Ar 条件下，向三口瓶中依次加入硫代水杨酸(3.128 g, 20.3 mmol)，2-碘联苯(2.8 mL, 20.7 mmol)，碳酸钾(2.802 g, 20.30 mmol)，铜粉(256 mg, 4.0 mmol)和无水 DMF(60 mL)。在室温条件下，先将该混合物搅拌 5 min，然后加热至回流温度，连续反应 46 h，再将该反应自然冷却至室温，减压过滤。再将过滤的反应液倒回反应瓶中，然后继续在室温搅拌的情形下，用滴管吸取 HCl(1 mol/L, 50 mL)，缓慢滴加入反应体系中，用 pH 试纸检测直至体系呈现为酸性。将体系溶液进行萃取，然后用 EA 萃取水相(20 mL × 4)，合并之前萃取的有机相，再用饱和的 NaCl 溶液洗涤 3 次，有机相用无水 MgSO_4 干燥 1 h。过滤，减压旋转浓缩，得到粗产品，硅胶柱层析分离纯化（淋洗液：石油醚：乙酸乙酯 = 1:1），得到产物 2-(2-Methoxy-phenylsulfanyl)-benzoic acid 白色固体(1.243 g, 23%)，投入下一步。



在氩气保护下，向烘干的 100 mL 三口瓶中依次加入粗产品 2-(2-Methoxy-phenylsulfanyl)-benzoic acid(4.051 g, 15.6 mmol)和无水 CH_2Cl_2 (16 mL)，将反应体系在冰水浴下冷却至 0°C ，冰水浴条件下搅拌 5 min，确保体系温度下降至 0°C 。向反应中加入 6 滴无水 DMF，再滴加草酰氯(1.8 mL, 21.3 mmol)，让该反应搅拌约 2 h，直至固体完全溶解。除去反应中的溶剂，再将产物用高真空泵减压抽除体系中剩余的草酰氯。然后，在氩气的保护下，向体系中加入无水 CH_2Cl_2 (30 mL)，在室温条件下，搅拌 5 min，再向反应体系中加入 AlCl_3 (3.106 g, 23.4 mmol)，反应过程中使用 TLC 检测反应，反应 9 h 后，向体系中加入 20 mL 的 H_2O 进行猝灭。将体系溶液进行萃取，然后用 CH_2Cl_2 萃取水相(20 mL × 2)，合并之前萃取的有机相，用饱和 NaHCO_3 (20 mL × 2)溶液洗涤，有机相用无水 MgSO_4 干燥 1 h，

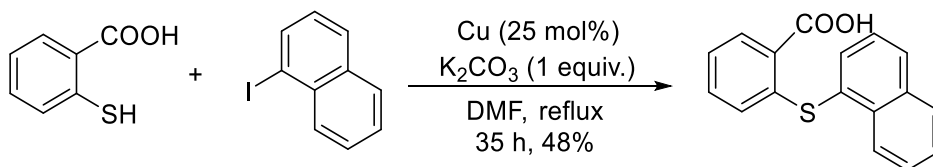
过滤，减压旋转浓缩，得到粗产品，硅胶柱层析分离纯化（淋洗液：石油醚：乙酸乙酯=40:1），得到黄色固体 **1f** (2.2 g, 58%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.64-8.59 (m, 1 H), 8.27 (dd, J = 8.1, 1.0 Hz, 1 H), 7.68-7.60 (m, 2 H), 7.52-7.44 (m, 2 H), 7.15 (d, J = 7.9 Hz, 1 H), 4.05 (s, 3 H)。

(5) 合成 1,4-Dihydroxy-thioxanthen-9-one (**1g**)^[48]



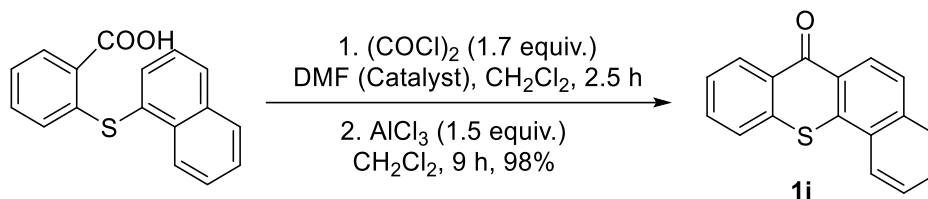
向带有回流冷凝管的 50 mL 三口瓶中依次加入硫代水杨酸(1.542 g, 10.0 mmol), 1,4-苯二酚(1.101 g, 10.0 mmol), 氧化铝(3.0 g, 29.4 mmol)和甲基磺酸(10 mL)。将整个反应体系置于油浴锅之中，温度上升至 110℃，回流搅拌，30 min 后将反应停止，并将反应体系从油浴锅中拿出，置于空气中冷却，降至室温后，再向体系中加入少量的水猝灭。将反应体系中的两相溶液缓慢倒入分液漏斗中进行分离，将分离得到的水相继续使用 EA 进行萃取(50 mL × 3)，合并有机层，使用饱和碳酸氢钠(100 mL)洗涤有机相，分液再次得到有机相，然后使用无水硫酸镁干燥 1 h，过滤，减压旋转浓缩，得到粗产品，硅胶柱层析分离纯化（淋洗液：石油醚：乙酸乙酯=10:1→3:1），得到红色固体 **1g** (879 mg, 36%)。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 13.35 (s, 1 H), 10.43 (s, 1 H), 8.48 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 7.98 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 7.81 (t, J = 8.0 Hz, 1 H), 7.60 (t, J = 8.0 Hz, 1 H), 7.24 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 6.87 (d, J = 8.0 Hz, 1 H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 185.5, 157.3, 144.1, 138.1, 133.8, 128.9, 127.6, 127.3, 127.1, 124.3, 121.6, 114.0, 113.4。

(6) 合成 7H-Benzo[*c*]thioxanthen-7-one (**1i**)^[47]



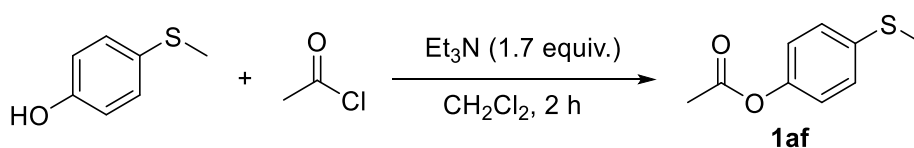
使用热风枪烘烤带有回流冷凝管的 250 mL 三口瓶，三次抽换气除去体系中的水和空气。在通入 Ar 条件下，向三口瓶中依次加入硫代水杨酸(4.633 g, 30.0 mmol), 1-碘萘(1.5 mL, 10.1 mmol), 碳酸钾(1.424 g, 10.3 mmol), 铜粉(161 mg, 2.5 mmol)和无水 DMF(20 mL)。在室温条件下，先将该混合物搅拌 10 min，然后加热至回流温度，连续反应 35 h，再将该反应自然冷却至室温，减压过滤。再将

过滤的反应液倒回反应瓶中，然后继续在室温搅拌的情形下，用滴管吸取 HCl(1 mol/L, 20 mL)，缓慢滴加入反应体系中，用 pH 试纸检测直至体系呈现为酸性。将体系溶液进行萃取，然后用 EA 萃取水相(20 mL × 4)，合并之前萃取的有机相，再用饱和的 NaCl 溶液洗涤 4 次，有机相用无水 MgSO₄ 干燥 1 h。过滤，减压旋转浓缩，得到粗产品，硅胶柱层析分离纯化（淋洗液：石油醚：乙酸乙酯= 5:1 → 1:1），得到产物 2-(Naphthalen-1-ylsulfanyl)-benzoic acid 白色固体(1.340 g, 48%)，投入下一步。



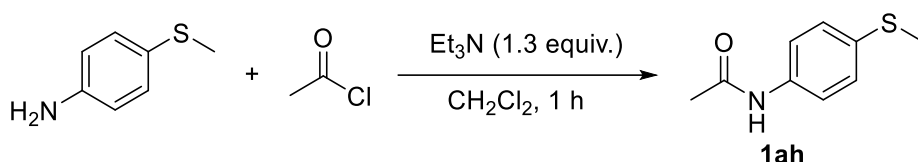
在氩气保护下，向烘干的 100 mL 三口瓶中依次加入粗产品 2-(Naphthalen-1-ylsulfanyl)-benzoic acid(394 mg, 1.4 mmol)和无水 CH₂Cl₂(10 mL)，将反应体系在冰水浴下冷却至 0℃，冰水浴条件下搅拌 5 min，确保体系温度下降至 0℃。向反应中加入 5 滴无水 DMF，再滴加草酰氯(0.2 mL, 2.4 mmol)，让该反应持续搅拌约 2.5 h，直至固体完全溶解。除去反应中的溶剂，再将产物用高真空泵抽取除去草酰氯。然后，在氩气的保护下，向体系中加入无水 CH₂Cl₂(10 mL)，在室温条件下，搅拌 5 min，再向反应体系中加入 AlCl₃(284 mg, 2.1 mmol)，反应过程中使用 TLC 检测反应，反应 9 h 后，向体系中加入 20 mL 的 H₂O 进行猝灭。将体系溶液进行萃取，然后用 CH₂Cl₂ 萃取水相(20 mL × 2)，合并之前萃取的有机相，用饱和 NaHCO₃(20 mL × 2)溶液洗涤，有机相用无水 MgSO₄ 干燥 1 h，过滤，减压旋转浓缩，得到粗产品，硅胶柱层析分离纯化（淋洗液：石油醚：乙酸乙酯= 30:1），得到黄色固体 **1i**(362 mg, 98%)。mp 189.6-190.0℃ (ethyl acetate/petroleum ether); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.67 (dd, *J* = 8.1, 1.1 Hz, 1 H), 8.62 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 8.42 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 7.94 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 7.86 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 7.76-7.64 (m, 4 H), 7.58-7.52 (m, 1 H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 179.9, 137.1, 135.9, 134.3, 132.0, 129.5, 129.1, 128.8, 127.3, 127.0, 126.7, 126.4, 126.3, 124.8, 123.8; IR (neat) 1632, 1595, 1561, 1549, 1531, 1455, 1433 cm⁻¹; HRMS (ESI) calcd for C₁₇H₁₀OS (M + H⁺) 263.0525, found 263.0525。

(7)合成 4-(Methylthio)phenyl acetate (**1af**)^[49]



向 100 mL 的三口瓶中依次加入 4-(甲硫基)苯酚(299 mg, 2.1 mmol)、三乙胺(0.6 mL, 4.3 mmol)和 10 mL 的 CH_2Cl_2 。让反应处于 0°C 的冰水浴中, 搅拌 5 min, 向反应中滴加乙酰氯(0.3 mL, 4.2 mmol), 滴加完毕后, 让体系在 0°C 下继续搅拌 5 min, 然后将体系置于室温条件下搅拌。该反应 2 h 后结束。向反应体系中加入 8 mL 饱和 NH_4Cl 溶液, 将体系溶液进行萃取, 然后用 CH_2Cl_2 萃取水相(8 mL \times 3), 合并之前萃取的有机相, 再用饱和 NaCl 溶液洗涤, 分液, 向有机相中加入无水 MgSO_4 干燥 1 h, 除掉体系中的溶剂, 得到粗产品, 硅胶柱层析分离纯化(淋洗液: 石油醚: 乙酸乙酯=20:1), 得到白色固体 **1af**(341 mg, 89%)。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.27 (d, J = 8.0 Hz, 2 H), 7.02 (d, J = 8.0 Hz, 2 H), 2.48 (s, 3 H), 2.29 (s, 3 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 169.5, 148.4, 135.7, 128.0, 122.0, 21.1, 16.5。

(8)合成 4-(Methylthio)acetanilide (**1ah**)^[49]



向 100 mL 的三口瓶中依次加入 4-氨基茴香硫醚(912 mg, 6.6 mmol)、三乙胺(1.2 mL, 8.6 mmol)和 30 mL 的 CH_2Cl_2 。将反应体系在冰水浴下冷却至 0°C , 搅拌 5 min, 向反应中滴加乙酰氯(0.6 mL, 8.4 mmol), 滴加完毕后, 让体系在 0°C 下继续搅拌 5 min, 然后将体系再置于室温下继续搅拌。1 h 后反应结束。向反应体系中加入 15 mL 饱和 NH_4Cl 溶液, 将体系溶液进行萃取, 然后用 CH_2Cl_2 萃取水相(10 mL \times 3), 合并之前萃取的有机相, 合并的有机相再用饱和 NaCl 溶液洗涤, 分液, 向有机相中加入无水 MgSO_4 干燥 1 h, 除去体系中的溶剂, 得到粗产品, 硅胶柱层析分离纯化(淋洗液: 石油醚: 乙酸乙酯=1:1), 得到白色固体 **1ah**(825 mg, 69%)。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.57 (s, 1 H), 7.43 (d, J = 8.0 Hz, 2 H), 7.21 (d, J = 8.0 Hz, 2 H), 2.46 (s, 3 H), 2.15 (s, 3 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 168.4, 135.5, 133.5, 127.9, 120.6, 24.4, 16.6。

(9)合成 Methy 4-(methylthio)benzoate (**1ap**)^[49]

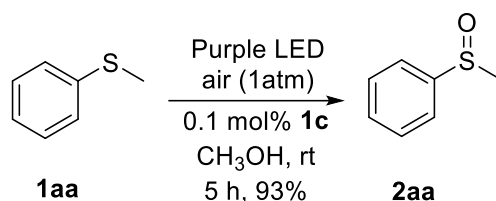


在室温条件下, 向 100 mL 的三口瓶中依次加入 4-甲硫基苯甲酸(670 mg, 4.0 mmol)、碳酸钾(1.1 g, 8.0 mmol)、DMF(10 mL)和碘甲烷(0.4 mL, 6.4 mmol),

然后将反应加热到 50℃, 3 h 后停止反应。体系冷却至室温, 向反应体系中缓慢滴加 10 mL 的水, 将体系溶液进行萃取, 然后用 Et₂O 萃取水相(5 mL × 3), 合并有机相, 再用饱和 NaCl 溶液洗涤, 分液, 向有机相中加入无水 MgSO₄ 干燥 1 h, 除去体系中的溶剂, 得到粗产品, 硅胶柱层析分离纯化(淋洗液: 石油醚: 乙酸乙酯=4:1), 得到白色固体 **1ap**(587 mg, 81%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.94 (d, *J* = 12.0 Hz, 2 H), 7.25 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 3.90 (s, 3 H), 2.51 (s, 3 H)。

4.2 可见光条件硫醚选择性氧化成亚砜

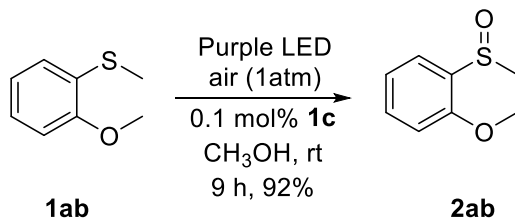
合成 Methylsulfinylbenzene (**2aa**)^[50](General Procedure I)



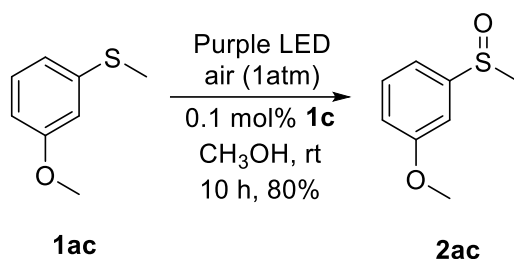
首先, 将 **1c**(10 mg, 0.03 mmol)溶解到 100 mL 的 CH₃OH 中, 制备成 0.1 mg/mL 的 **1c** 溶液。然后, 向带有搅拌子的 25 mL 的 schlenk 瓶中加入 **1aa**(124 mg, 1.0 mmol), 其次加入 **1c**(0.1 mg/mL, 3 mL, 0.001 mmol), 最后加 CH₃OH(2 mL), 在室温及体系连通大气条件下, 将反应置于紫色 LED 灯下进行光照, 使用 TCL 监测反应, 5 h 后反应结束。减压旋蒸, 除去溶剂, 硅胶柱层析分离纯化(淋洗液: 石油醚: 乙酸乙酯=20:1→10:1→1:1), 分离得到纯的白色固体产物 **2aa**(130 mg, 93%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.68-7.63 (m, 2 H), 7.57-7.47 (m, 3 H), 2.72 (s, 3 H)。

下面的反应均是按照 General Procedure I 进行

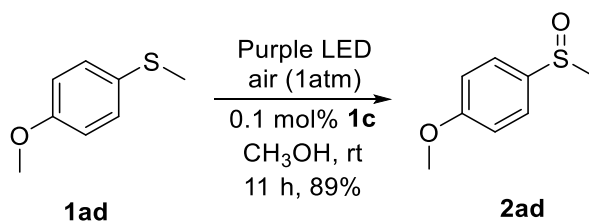
(1) 合成 Methyl 2-methoxyphenyl sulfoxide(**2ab**)^[51]



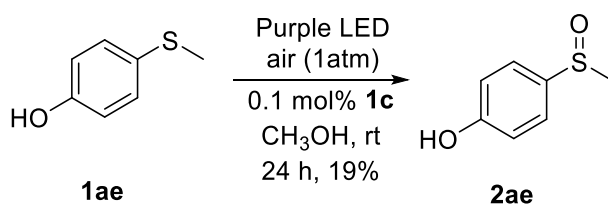
1ab(154 mg, 1.0 mmol), **1c**(0.1 mg/mL, 3 mL, 0.001 mmol)和 CH₃OH(2 mL)反应 9 h 后, 得到无色液体产物 **2ab**(157 mg, 92%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.81 (dd, *J* = 7.6, 1.6 Hz, 1 H), 7.47-7.42 (m, 1 H), 7.20-7.13 (m, 1 H), 6.93 (d, *J* = 8.4 Hz, 1 H), 3.88 (s, 3 H), 2.77 (s, 3 H)。

(2) 合成 Methyl 3-methoxyphenyl sulfoxide(**2ac**)^[52]

1ac(154 mg, 1.0 mmol), **1c**(0.1 mg/mL, 3 mL, 0.001 mmol)和 CH₃OH(2 mL)反应 10 h 后, 得到无色液体产物 **2ac**(137 mg, 80%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.42 (t, J = 8.0 Hz, 1 H), 7.26-7.25 (m, 1 H), 7.14 (d, J = 7.6 Hz, 1 H), 7.02 (dd, J = 8.4, 2.4 Hz, 1 H), 3.87 (s, 3 H), 2.73 (s, 3 H)。

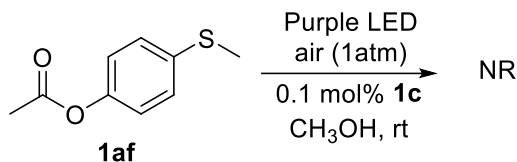
(3) 合成 Methyl 4-methoxyphenyl sulfoxide(**2ad**)^[50]

1ad(154 mg, 1.0 mmol), **1c**(0.1 mg/mL, 3 mL, 0.001 mmol)和 CH₃OH(2 mL)反应 11 h 后, 得到无色液体产物 **2ad**(152 mg, 89%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.60 (d, J = 8.8 Hz, 2 H), 7.03 (d, J = 8.8 Hz, 2 H), 3.85 (s, 3 H), 2.70 (s, 3 H)。

(4) 合成 4-Hydroxyphenyl methyl sulfoxide(**2ae**)^[53]

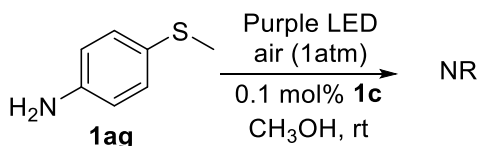
1ae(154 mg, 1.0 mmol), **1c**(0.1 mg/mL, 3 mL, 0.001 mmol)和 CH₃OH(2 mL)反应 24 h 后, 得到无色液体产物 **2ae**(30 mg, 19%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.16 (s, 1 H), 7.50 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 6.96 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 2.76 (s, 3 H)。¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 160.6, 133.1, 126.1, 116.8, 43.0。

(5) 合成 Acetic acid 4-methanesulfinyl-phenyl ester(**2af**)



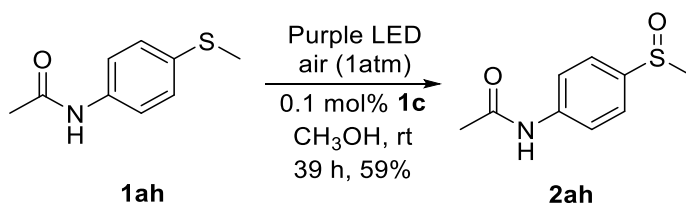
1af(182 mg, 1.0 mmol), **1c**(0.1 mg/mL, 3 mL, 0.001 mmol)和 CH₃OH(2 mL)反应 9 h 后, 仍然有大量原料 **1af**, 未得到目标产物。

(6) 合成 4-(Methylsulfinyl)aniline(**2ag**)



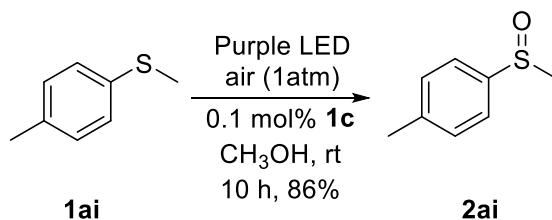
1ag(182 mg, 1.0 mmol), **1c**(0.1 mg/mL, 3 mL, 0.001 mmol)和 CH₃OH(2 mL)反应 8 h 后, 仍然有大量原料 **1af**, 未得到目标产物。

(7) 合成 N-(4-Methanesulfinyl-phenyl)-acetamide(**2ah**)^[53]



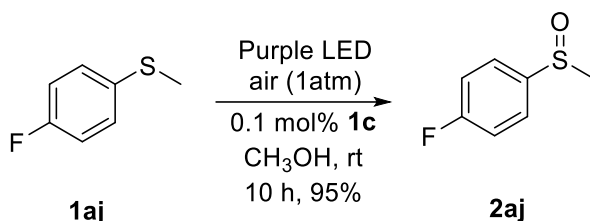
1ah(181 mg, 1.0 mmol), **1c**(0.1 mg/mL, 3 mL, 0.001 mmol)和 CH₃OH(2 mL)反应 39 h 后, 得到黄色固体产物 **2ah**(116 mg, 59%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.23 (s, 1 H), 7.76 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.55 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 2.74 (s, 3 H), 2.17 (s, 3 H)。¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 169.5, 141.6, 138.7, 124.5, 120.3, 43.6, 24.3。

(8) 合成 4-Methylphenyl methyl sulfoxide(**2ai**)^[50]



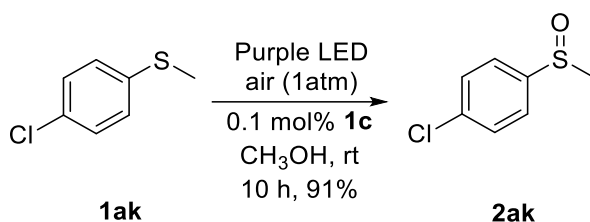
1ai(138 mg, 1.0 mmol), **1c**(0.1 mg/mL, 3 mL, 0.001 mmol)和 CH₃OH(2 mL)反应 10 h 后, 得到无色液体产物 **2ai**(133 mg, 86%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.54 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.33 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 2.71 (s, 3 H), 2.42 (s, 3 H)。

(9) 合成 4-Fluorophenyl methyl sulfoxide(**2aj**)^[50]



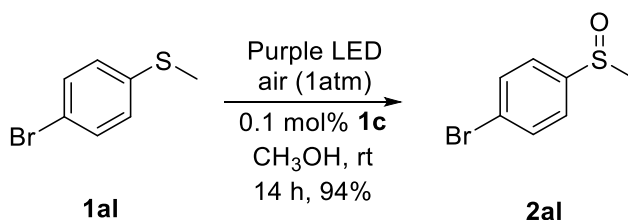
1aj(142 mg, 1.0 mmol), **1c**(0.1 mg/mL, 3 mL, 0.001 mmol)和 CH₃OH(2 mL)反应 10 h 后, 得到无色液体产物 **2aj**(150 mg, 95%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.71-7.62 (m, 2 H), 7.28-7.20 (m, 2 H), 2.73 (s, 3 H)。

(10) 合成 4-Chlorophenyl methyl sulfoxide(**2ak**)^[50]



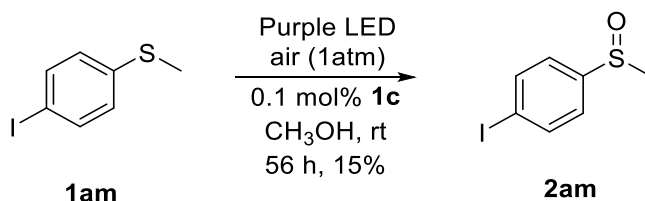
1ak(142 mg, 1.0 mmol), **1c**(0.1 mg/mL, 3 mL, 0.001 mmol)和 CH₃OH(2 mL)反应 10 h 后, 得到无色液体产物 **2ak**(159 mg, 91%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.61 (d, J = 8.6 Hz, 2 H), 7.51 (d, J = 8.6 Hz, 2 H), 2.73 (s, 3 H)。

(11) 合成 4-Bromophenyl methyl sulfoxide(**2al**)^[50]



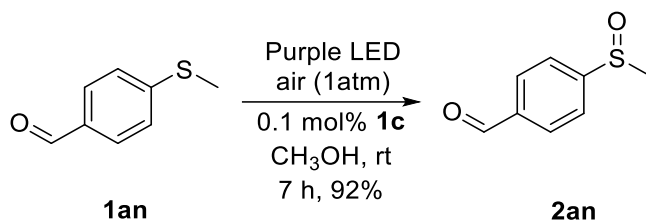
1al(203 mg, 1.0 mmol), **1c**(0.1 mg/mL, 3 mL, 0.001 mmol)和 CH₃OH(2 mL)反应 14 h 后, 得到白色固体产物 **2al**(205 mg, 94%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.67 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 7.53 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 2.73 (s, 3 H)。

(12) 合成 4-Iodophenyl methyl sulfoxide(**2am**)^[54]



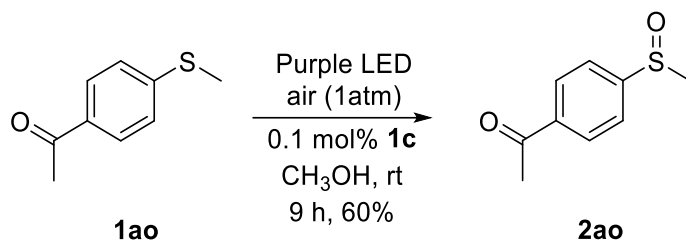
1an(250 mg, 1.0 mmol), **1c**(0.1 mg/mL, 3 mL, 0.001 mmol)和 CH₃OH(2 mL)反应 56 h 后, 得到黄色固体产物 **2an**(39 mg, 15%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.88 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.39 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 2.72 (s, 3 H)。¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 145.7, 138.4, 125.1, 97.3, 43.9。

(13) 合成 4-Formylphenyl methyl sulfoxide(**2an**)^[55]



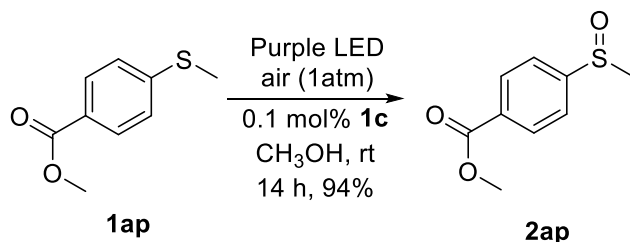
1an(152 mg, 1.0 mmol), **1c**(0.1 mg/mL, 3 mL, 0.001 mmol)和 CH₃OH(2 mL)反应 7 h 后, 得到白色固体产物 **2an**(155 mg, 92%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 10.10 (s, 1 H), 8.06 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.84 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 2.80 (s, 3 H)。

(14) 合成 1-(4-Methanesulfinyl-phenyl)-ethanone(**2ao**)^[56]



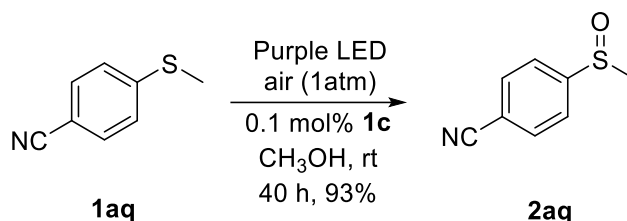
1ao(166 mg, 1.0 mmol), **1c**(0.1 mg/mL, 3 mL, 0.001 mmol)和 CH₃OH(2 mL)反应 9 h 后, 得到白色固体产物 **2ao**(110 mg, 60%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.12 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.77 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 2.79 (s, 3 H), 2.66 (s, 3 H)。

(15) 合成 4-(Methoxycarbonyl)phenyl methyl sulfoxide(**2ap**)^[57]



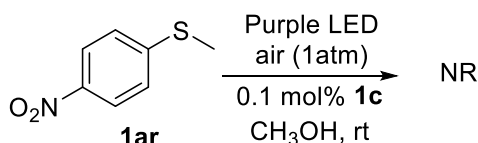
1ap(182 mg, 1.0 mmol), **1c**(0.1 mg/mL, 3 mL, 0.001 mmol)和 CH₃OH(2 mL)反应 14 h 后, 得到白色固体产物 **2ap**(187 mg, 94%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.19 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H), 7.75 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H), 3.96 (s, 3 H), 2.79 (s, 3 H)。¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 165.5, 150.5, 132.0, 130.0, 123.1, 52.1, 43.4。

(16) 合成 4-Cyanophenyl methyl sulfoxide(**2aq**)^[50]



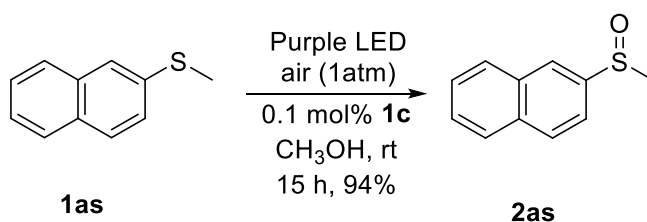
1aq (149 mg, 1.0 mmol), **1c** (0.1 mg/mL, 3 mL, 0.001 mmol) 和 CH₃OH (2 mL) 反应 40 h 后, 得到白色固体产物 **2aq** (154 mg, 93%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.85 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.78 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 2.78 (s, 3 H)。

(17) 合成 1-Methanesulfinyl-4-nitro-benzene (**2ar**)



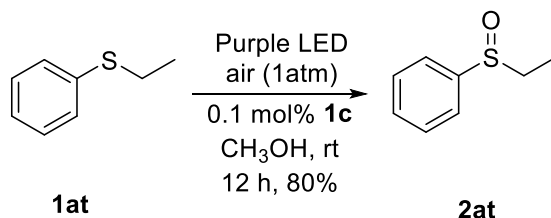
1ar (169 mg, 1.0 mmol), **1c** (0.1 mg/mL, 3 mL, 0.001 mmol) 和 CH₃OH (2 mL) 反应 24 h 后, 仍然有大量原料 **1ar**, 未得到目标产物。

(18) 合成 Methyl-2-naphthyl sulfoxide (**2as**)^[52]



1as (174 mg, 1.0 mmol), **1c** (0.1 mg/mL, 3 mL, 0.001 mmol) 和 CH₃OH (2 mL) 反应 15 h 后, 得到黄色固体产物 **2as** (179 mg, 94%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.18 (s, 1 H), 7.95-7.85 (m, 3 H), 7.59-7.50 (m, 3 H), 2.74 (s, 3 H)。¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 142.3, 133.9, 132.4, 129.2, 128.0, 127.6, 127.4, 126.9, 123.6, 119.0, 43.3。

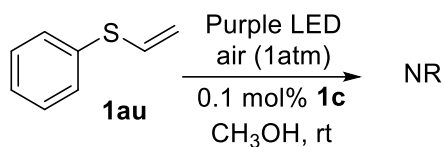
(19) 合成 Ethyl phenyl sulfoxide (**2at**)^[50]



1at (138 mg, 1.0 mmol), **1c** (0.1 mg/mL, 3 mL, 0.001 mmol) 和 CH₃OH (2 mL) 反应 12 h 后, 得到浅黄色液体产物 **2at** (123 mg, 80%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃)

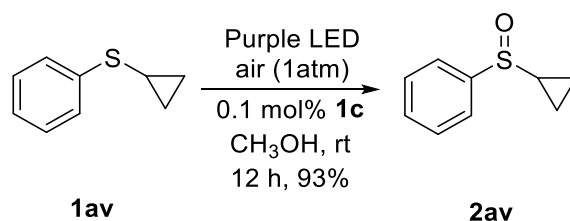
δ 7.65-7.57 (m, 2 H), 7.55-7.46 (m, 3 H), 2.96-2.84 (m, 1 H), 2.82-2.70 (m, 1 H), 1.91 (t, $J = 7.4$ Hz, 3 H)。 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 142.3, 133.9, 132.4, 129.2, 128.0, 127.6, 127.4, 126.9, 123.6, 119.0, 43.3。

(20) 合成 Ethenesulfinyl benzene(**2au**)



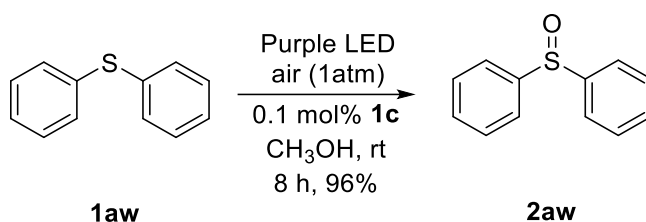
1au(136 mg, 1.0 mmol), **1c**(0.1 mg/mL, 3 mL, 0.001 mmol)和 CH_3OH (2 mL) 反应 6 h 后, TCL 点板检测, 一串杂质点, 未得到目标产物。

(21) 合成 Cyclopropyl phenyl sulfoxide(**2av**)^[52]



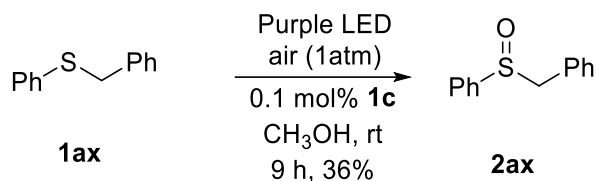
1av(150 mg, 1.0 mmol), **1c**(0.1 mg/mL, 3 mL, 0.001 mmol)和 CH_3OH (2 mL) 反应 12 h 后, 得到无色液体产物 **2av**(156 mg, 93%)。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.70-7.62 (m, 2 H), 7.55-7.44 (m, 3 H), 2.31-2.20 (m, 1 H), 1.25-1.15 (m, 1 H), 1.07-0.84 (m, 3 H).

(22) 合成 Diphenyl sulfoxide(**2aw**)^[50]



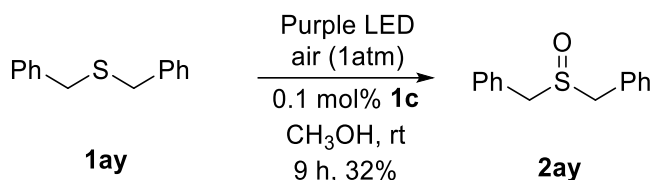
1aw(186 mg, 1.0 mmol), **1c**(0.1 mg/mL, 3 mL, 0.001 mmol)和 CH_3OH (2 mL) 反应 8 h 后, 得到白色固体产物 **2aw**(195 mg, 96%)。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.69-7.60 (m, 4 H), 7.50-7.40 (m, 6 H)。

(23) 合成 Phenyl benzyl sulfoxide(**2ax**)^[58]



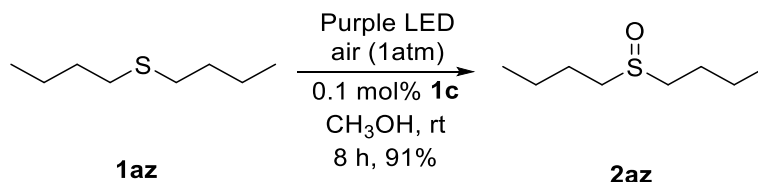
1ax(200 mg, 1.0 mmol), **1c**(0.1 mg/mL, 3 mL, 0.001 mmol)和 CH₃OH(2 mL)反应 9 h 后, 得到白色固体产物 **2ax**(78 mg, 36%)。 ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.47-7.35 (m, 5 H), 7.30-7.21 (m, 3 H), 6.97 (d, *J* = 6.4 Hz, 2 H), 4.03 (q, *J* = 12.6 Hz, 2 H)。 ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 142.6, 131.0, 130.2, 129.0, 128.7, 128.3, 128.1, 124.3, 63.4。

(24) 合成 Dibenzyloxide(**2ay**)^[58]



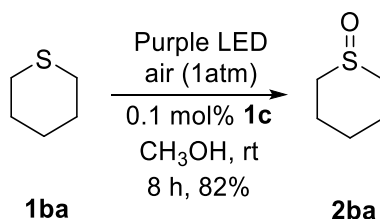
1ay(200 mg, 1.0 mmol), **1c**(0.1 mg/mL, 3 mL, 0.001 mmol)和 CH₃OH(2 mL)反应 9 h 后, 得到白色固体产物 **2ay**(74 mg, 32%)。 ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.39-7.31 (m, 6 H), 7.29-7.26 (m, 4 H), 3.88 (q, *J* = 13.0 Hz, 4 H)。

(25) 合成 Dibutyloxide(**2az**)^[51]



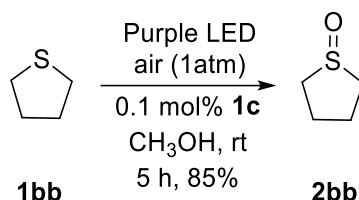
1az(146 mg, 1.0 mmol), **1c**(0.1 mg/mL, 3 mL, 0.001 mmol)和 CH₃OH(2 mL)反应 8 h 后, 得到无色液体产物 **2az**(147 mg, 91%)。 ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 2.75-2.60 (m, 4 H), 1.81-1.69 (m, 4 H), 1.56-1.43 (m, 4 H), 0.97 (t, *J* = 7.4 Hz, 6 H)。

(26) 合成 Thiane 1-oxide(**2ba**)^[44]



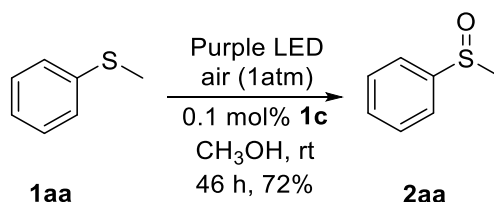
1ba(102 mg, 1.0 mmol), **1c**(0.1 mg/mL, 3 mL, 0.001 mmol)和 CH₃OH(2 mL)反应 8 h 后, 得到白色固体产物 **2ba**(97 mg, 82%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 2.95-2.88 (m, 2 H), 2.87-2.73 (m, 2 H), 2.27-2.20 (m, 2 H), 1.72-1.56 (m, 4 H)。

(27) 合成 Tetramethylene sulfoxide(**2bb**)^[59]



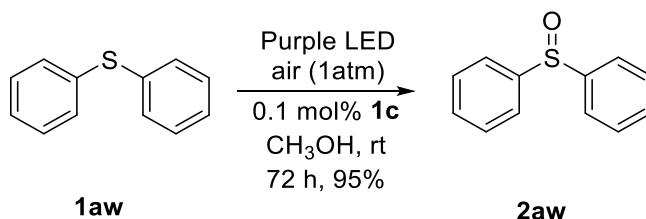
1bb(88 mg, 1.0 mmol), **1c**(0.1 mg/mL, 3 mL, 0.001 mmol)和 CH₃OH(2 mL)反应 5 h 后, 得到无色液体产物 **2bb**(89 mg, 85%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 2.97-2.81 (m, 4 H), 2.49-2.41 (m, 2 H), 2.11-1.97 (m, 2 H)。¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 53.9, 25.0。

(28) The gram-scale oxidation of **2aa**



1aa(1.242 g, 10.0 mmol), **1c**(3 mg, 0.1 mmol)和 CH₃OH(25 mL)反应 46 h 后, 得到白色固体产物 **2aa**(1.006 g, 72%)。

(29) The gram-scale oxidation of **2aw**



1aw(1.863 g, 10.0 mmol), **1c**(3 mg, 0.1 mmol)和 CH₃OH(20 mL)反应 72 h 后, 得到白色固体产物 **2wc**(1.912 g, 95%)。

参考文献

- [1] Fringuelli, F.; Pellegrino, R.; Pizzo, F. Facile and Selective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides by t-Butyl Hydroperoxide in Aqueous Medium [J]. *Synth. Commun.* **1993**, 23:22, 3157-3163.
- [2] Ochiai, M.; Nakanishi, A.; Ito, T. Oxidation of Sulfides to Sulfoxides with Hypervalent (tert-Butylperoxy) iodanes [J]. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 4253-4259.
- [3] Kumar, S.; Verma, S.; Jain, S. L.; Sain, B. Thiourea dioxide (TUD): a robust organocatalyst for oxidation of sulfides to sulfoxides with TBHP under mild reaction conditions [J]. *Tetra. Lett.* **2011**, 52, 3393-3396.
- [4] Mandal, M.; Chakraborty, D. Kinetic investigation on the highly efficient and selective oxidation of sulfides to sulfoxides and sulfones with t-BuOOH catalyzed by La_2O_3 [J]. *RSC Adv.* **2015**, 5, 12111-12122.
- [5] Varma, R. S.; Naicker, K. P. The Urea-Hydrogen Peroxide Complex: Solid-State Oxidative Protocols for Hydroxylated Aldehydes and Ketones (Dakin Reaction), Nitriles, Sulfides, and Nitrogen Heterocycles [J]. *Org. Lett.* **1999**, 1, 189-191.
- [6] Hasaninejad, A.; Chehardoli, G.; Zolfigol, M. A.; Abdoli, A. Uronium Hydrogen Sulfate/Urea-Hydrogen Peroxide as a Green and Metal-Free Catalytic System for the Efficient, Chemo-, and Homoselective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides [J]. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon.* **2011**, 186, 271-280.
- [7] Jeon, H. B.; Kim, K. T.; Kim, S. H. Selective oxidation of sulfides to sulfoxides with cyanuric chloride and urea-hydrogen peroxide adduct [J]. *Tetra. Lett.* **2014**, 55, 3905-3908.
- [8] Joseph, J. K.; Jain, S. L.; Sain, B. N-Methylpyrrolidin-2-one Hydrotribromide (MPHT) as a New and Efficient Reagent for the Oxidation of Sulfides to Sulfoxides and Sulfones [J]. *Synth. Commun.* **2006**, 36, 2743-2747.
- [9] Shirini, F.; Imanzadeh, G. H.; Mousazadeh, A. R.; Aliakbar, A. R. $(\text{PhCH}_2\text{PPh}_3)^+\text{Br}_3^-$: A Versatile Reagent for the Chemoselective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides [J]. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon.* **2010**, 185, 1640-1644.
- [10] Choghamarani, A. G.; Sardari, S. Catalytic Oxidation of Sulfides to Sulfoxides by Poly(4-vinyl pyridinium nitrate), Silica Sulfuric Acid and Ammonium Bromide as a Catalyst [J]. *Chin. J. Catal.* **2010**, 31, 1347-1350.

- [11] Choghamarani, A. G.; Abbasi, M. Poly(4-vinylpyridinium tribromide) as metal-free, green and recoverable oxidizing polymer for the chemoselective oxidation of sulfides into sulfoxides [J]. *Chin. Chem. Lett.* **2011**, 22, 114-118.
- [12] Zhang, H.; Wang, G. B. PyHBr₃/TBN/H₂O as catalytic system for the oxidation of sulfides to sulfoxides with air as the oxidant [J]. *Tetra. Lett.* **2014**, 55, 56-58.
- [13] Fukuda, N.; Ikemoto, T. Imide-Catalyzed Oxidation System: Sulfides to Sulfoxides and Sulfones [J]. *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 4629-4631.
- [14] Pace, V.; Castoldi, L.; Holzer, W. Highly chemoselective synthesis of aryl allylic sulfoxides through calcium hypobromite oxidation of aryl allylic sulfides [J]. *Tetra. Lett.* **2012**, 53, 967-972.
- [15] Yu, B.; Liu, A. H.; He, L. N.; Li, B.; Diao, Z. F.; Li, Y. N. Catalyst-free approach for solvent-dependent selective oxidation of organic sulfides with oxone [J]. *Green Chem.* **2014**, 14, 957-962.
- [16] Kupwade, R. V.; Khot, S. S.; Lad, U. P.; Desai, U. V.; Wadgaonkar, P. P. Catalyst-free oxidation of sulfides to sulfoxides and diethylamine catalyzed oxidation of sulfides to sulfones using Oxone as an oxidant [J]. *Res. Chem. Intermed.* **2017**, 43, 6875-6888.
- [17] Legros, J.; Bolm, C. Iron-Catalyzed Asymmetric Sulfide Oxidation with Aqueous Hydrogen Peroxide [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5487-5489.
- [18] Egami, H.; Katsuki, T. Fe(salan)-Catalyzed Asymmetric Oxidation of Sulfides with Hydrogen Peroxide in Water [J]. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 8940-8941.
- [19] Velusamy, S.; Kumar, A. V.; Saini, R.; Punniyamurthy, T. Copper catalyzed oxidation of sulfides to sulfoxides with aqueous hydrogen peroxide [J]. *Tetra. Lett.* **2005**, 46, 3819-3822.
- [20] Hosseinpour, F.; Golchoubian, H. Mn(III)-catalyzed oxidation of sulfides to sulfoxides with hydrogen peroxide [J]. *Tetra. Lett.* **2006**, 47, 5195-5197.
- [21] Trivedi, R.; Lalitha, P. VCl₃-Catalyzed Selective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides Using H₂O₂ as Oxidant [J]. *Synth. Commun.* **2006**, 36, 3777-3782.
- [22] Yuan, Y.; Bian, Y. B. Gold(III) catalyzed oxidation of sulfides to sulfoxides with hydrogen peroxide [J]. *Tetra. Lett.* **2007**, 48, 8518-8520.
- [23] Supale, A. R.; Gokavi, G. S. Chromium (III) Catalyzed Selective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides Using 30% H₂O₂ [J]. *Catal. Lett.* **2008**, 124, 284-287.
- [24] Yazdanbakhsh, M.; Khosravi, I.; Mashhoori, M. S.; Rahimizadeh, M.; Shiri, A.; Bakavoli, M. Synthesis, characterization and application of nano-sized Co₂CrO₄ spinel

- catalyst for selective oxidation of sulfides to sulfoxides [J]. *Mater. Re. Bull.* **2012**, 47, 413-418.
- [25] Minidis, A. B. E.; Backvall, J. E. Mild and Efficient Flavin-Catalyzed H₂O₂ Oxidations [J]. *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 297-302.
- [26] Linden, A. A.; Hermanns, N.; Ott, S.; Kruger, L.; Backvall, J. E. Preparation and Redox Properties of N,N,N-1,3,5-Trialkylated Flavin Derivatives and Their Activity as Redox Catalysts [J]. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 112-119.
- [27] Menova, P.; Dvorakova, H.; Eigner, V.; Ludvik, J.; Cibulka, R. Electron-Deficient Alloxazinium Salts: Efficient Organocatalysts of Mild and Chemoselective Sulfoxidations with Hydrogen Peroxide [J]. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, 355, 3451-3462.
- [28] Reddy, K. R.; Rajasekhar, C. V.; Ravindra, A. L-Proline-H₂O₂: A New Chemoselective Approach for Oxidation of Sulfides to Sulfoxides [J]. *Synth. Commun.* **2006**, 36, 3761-3766.
- [29] Zhang, B.; Zhou, M. D.; Cokoja, M.; Mink, J.; Zang, S. L.; Kuhn, F. E. Oxidation of sulfides to sulfoxides mediated by ionic liquids [J]. *RSC Adv.* **2012**, 2, 8416-8420.
- [30] Rostami, A.; Hassanian, F.; Choghamarani, A. G.; Saadati, S. Selective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides using H₂O₂ Catalyzed by p-Toluenesulfonic Acid (p-TsOH) Under Solvent-Free Conditions [J]. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon.* **2013**, 188, 833-838.
- [31] Voutyritsa, E.; Triandafillidi, I.; Kokotos, C. G. Green Organocatalytic Oxidation of Sulfides to Sulfoxides and Sulfones [J]. *Synth.* **2017**, 49, 917-924.
- [32] Karimi, B.; Nezhad, M. G.; Clark, J. H. Selective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides Using 30% Hydrogen Peroxide Catalyzed with a Recoverable Silica-Based Tungstate Interphase Catalyst [J]. *Org. Lett.* **2005**, 7, 625-628.
- [33] Hamid, G.; Arash, G. C.; Mohsen, N.; Zahra, N. A Novel Catalytic Method for the Oxidation of Sulfides to Sulfoxides with Silica Sulfuric Acid and Sodium Nitrite in the Presence of KBr and/or NaBr as Catalyst [J]. *Chin. J. Chem.* **2009**, 27, 1801-1804.
- [34] Chen, T. H.; Yuan, Z. B.; Carver, A.; Zhang, R. Visible light-promoted selective oxidation of sulfides to sulfoxides catalyzed by ruthenium porphyrins with iodobenzene diacetate [J]. *A. Cata. A: Gen.* **2014**, 478, 275-282.
- [35] Lang, X. J.; Hao, W.; Leow, W. R.; Li, S. Z.; Zhao, J. C.; Chen, X. D. Tertiary amine mediated aerobic oxidation of sulfides into sulfoxides by visible-light photoredox catalysis on TiO₂ [J]. *Chem. Sci.* **2015**, 6, 5000-5005.

- [36] Chao, D. B.; Zhao, M. Y. Robust Cooperative Photo-oxidation of Sulfides without Sacrificial Reagent under Air Using a Dinuclear $\text{Ru}^{\text{II}}\text{--Cu}^{\text{II}}$ Assembly [J]. *ChemSusChem*. **2017**, 10, 3358-3362.
- [37] Baciocchi, E.; Crescenzi, C.; Lanzalunga, O. Photoinduced Electron Transfer Reactions of Benzyl Phenyl Sulfides Promoted by 9,10-Dicyanoanthracene [J]. *Tetra*. **1997**, 53, 4469-4478.
- [38] Soggiu, N.; Cardy, H.; Jiwan, J. L. H.; Leray, I.; Soumillion, J. P.; Lacombe, S. Organic sulfides photooxidation using sensitizers covalently grafted on silica: towards a more efficient and selective solar photochemistry [J]. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*. **1999**, 124, 1-8.
- [39] Bonesi, S. M.; Freccero, M.; Albini, A. Photosensitized oxygenation of some benzyl sulfides. The role of persulfoxide [J]. *J. Phys. Org. Chem*. **1999**, 12, 703-707.
- [40] Lacombe, S.; Cardy, H.; Simon, M.; Khoukh, A.; Soumillion, J. P.; Ayadim, M. Oxidation of sulfides and disulfides under electron transfer or singlet oxygen photosensitization using soluble or grafted sensitizers [J]. *Photochem. Photobiol. Sci*. **2002**, 1, 347-354.
- [41] Xu, H. J.; Lin, Y. C.; Wan, X.; Yang, C. Y.; Feng, Y. S. Selective aerobic oxidation of sulfides to sulfoxides catalyzed by coenzyme NAD^+ models [J]. *Tetra*. **2010**, 66, 8823-8827.
- [42] Li, W. L.; Xie, Z. G.; Jing, X. B. BODIPY photocatalyzed oxidation of thioanisole under visible light [J]. *Cata. Commun*. **2011**, 16, 94-97.
- [43] Dadova, J.; Svobodova, E.; Sikorski, M.; Konig, B.; Cibulka, R. Photooxidation of Sulfides to Sulfoxides Mediated by Tetra-OAcetylriboflavin and Visible Light [J]. *ChemCatChem*. **2012**, 4, 620-623.
- [44] Gu, X. Y.; Li, X.; Chai, Y. H.; Yang, Q.; Li, P. X.; Yao, Y. M. A simple metal-free catalytic sulfoxidation under visible light and air [J]. *Green Chem*. **2013**, 15, 357-361.
- [45] Nevesely, T.; Svobodova, E.; Chudoba, J.; Sikorski, M. Efficient Metal-Free Aerobic Photooxidation of Sulfides to Sulfoxides Mediated by a Vitamin B₂ Derivative and Visible Light [J]. *Adv. Synth. Catal*. **2016**, 358, 1654-1663.
- [46] Dad'ová, J.; Svobodova, E.; Sikorski, M.; Konig, B.; Cibulka, R. Photooxidation of sulfides to sulfoxides mediated by tetra-O-acetylriboflavin and visible light [J]. *ChemCatChem*. **2012**, 4, 620-623.
- [47] Safraz, K.; Panlo, L. B.; Vladimir, A. K.; Edwin, M. S.; Mikhail, S. S. Synthesisi

- of s-pixyl derivatives for mass spectrometric applications [J]. *Synlett*. **2005**, 16, 2453-2456.
- [48] Sharghi, H.; Beni, A. R. S. A Novel and Efficient Method for the Synthesis of New Hydroxythioxanthone Derivatives [J]. *Synth*. **2004**, 17, 2900-2904.
- [49] Uetake, Y.; Niwa, T.; Hosoya, T. Rhodium-Catalyzed ipso-Borylation of Alkylthioarenes via C–S Bond Cleavage [J]. *Org. Lett*. **2016**, 18, 2758-2761.
- [50] Keigo, K.; Tomohisa, H.; Noritaka, M. Highly efficient oxidation of sulfides with hydrogen peroxide catalyzed by $[\text{SeO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_2]^{2-}$ [J]. *Chem. Commun*. **2005**, 3958-3960.
- [51] Zhao, L. L.; Zhang, H. Y.; Wang, Y. H. Dirhodium(II)-catalyzed sulfide oxygenations: catalyst removal by coprecipitation with sulfoxides [J]. *J. Org. Chem*. **2016**, 81, 129-136.
- [52] Hendriks, C.; Lamers, P.; Engel, J.; Bolm, C. Sulfoxide-to-sulfilimine conversions: use of modified burgesstype reagents [J]. *Adv. Synth. Catal*. **2016**, 355, 3363-3368.
- [53] Murahashi, S. I.; Zhang, D. Z.; Iida, H.; Miyawaki, T.; Uenaka, M.; Murano, K.; Meguro, K. Flavin-catalyzed aerobic oxidation of sulfides and thiols with formic acid/triethylamine [J]. *Chem. Commun*. **2014**, 50, 10295-10298.
- [54] Boyd, D. R.; Sharma, N. D.; Haughey, S. A.; Kennedy, M. A.; McMurray, B. T.; Sheldrake, G. N.; Allen, C. C. R.; Dalton, H.; Sproule, K. Toluene and naphthalene dioxygenase-catalysed sulfoxidation of alkyl aryl sulfides [J]. *J. Chem. Soc, Perkin Trans*. **1998**, 1, 1929-1933.
- [55] Fernandez, S.; Eberhart, A. J.; Procter, D. J. Metal-free CH-CH-type cross-coupling of arenes and alkynes directed by a multifunctional sulfoxide group [J]. *J. Am. Chem. Soc*. **2016**, 138, 790-793.
- [56] Azarifar, D.; Khosravi, K. Trans-3,5-dihydroperoxy-3,5-dimethyl-1,2-dioxolane as a novel and efficient reagent for selective sulfoxidation of sulfides under catalyst-free condition [J]. *Eur. J. Chem*. **2010**, 1, 15-19.
- [57] Pandya, V. et al. Synthesis and structure-activity relationship of potent, selective and orally active anthranilamide-based factor Xa inhibitors: Application of weakly basic sulfoximine group as novel S4 binding element [J]. *Eur. J. Med. Chem*. **2012**, 58, 136-152.
- [58] Azizi, M.; Maleki, A.; Hakimpour, F.; Ghalavand, R.; Garavand, A. A Mild, Efficient and Highly Selective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides Catalyzed by Lewis Acid-

Urea-Hydrogen Peroxide Complex at Room Temperature [J]. *Catal Lett.* **2017**, 147, 2173-2177.

[59] Yang, C. B.; Jin, Q. P.; Zhang, H.; Liao, J.; Zhu, J.; Yu, B.; Deng, J. G. Tetra-(tetraalkylammonium)octamolybdate catalysts for selective oxidation of sulfides to sulfoxides with hydrogen peroxide [J]. *Green Chem.* **2009**, 11, 1401-1405.

发表论文

1. Cong Ye, Yanbin Zhang, Aishun Ding, Yong Hu,* Hao Guo,* Visible light sensitizer-catalyzed highly selective photo oxidation from thioethers into sulfoxides under aerobic condition, *Sci. Rep.* **2018**, 8, 2205.
2. Yanbin Zhang, Cong Ye, Shijie Li, Aishun Ding, Guangxin Gu,* Hao Guo,* Eosin Y-catalyzed photooxidation of triarylphosphines under visible light irradiation and aerobic conditions, *RSC Adv.* **2017**, 7, 13240-13243.

致谢

三年时间如流水般从指缝流过，期间充满着欢声笑语，同样夹杂着些许的难过。虽然在复旦只有仅仅的三年，但是，周围的事、周围的人对我的影响将伴随一生，在这个重要的人生阶段里算是画上了圆满的句号。而在这最后的时刻，我想向在此期间给予我鼓励、支持和帮助的人表示以真心的感谢和祝福！

首先，最要感谢的是我的导师郭浩副研究员，郭老师不仅是我学业上的导师，更加是我人生中的导师，郭老师对我的影响可能将伴随我人生的每一个阶段。在生活上，郭老师以身作则，严于律己，为我们树立良好的榜样，经常教导我们如何去待人处事，将自己的人生经历传授给我们，希望我们能够吸取教训，能为我们以后的人生工作有用，我们由衷的感激郭老师。我有许多做得不够好的地方，郭老师反复教导，内心经常出现愧疚之意，希望今后在生活处事上，向郭老师看齐。在学业上，郭老师无私奉献、爱岗敬业，细心的指导我们实验科学，与我们深入讨论课题，郭老师广博的知识每每给予我们深深的启迪，这篇论文同样是在郭老师的细心指导及支持之下完成。

感谢在复旦里给予我授课的老师。王全瑞老师是给与我授课最多的一位老师，王老师的课使得我们十分容易理解课程内容，在学习上给与了我非常大的帮助。感谢高翔老师，在做实验期间，经常向高老师借用一些仪器，高老师总会特别慷慨热情的给与。还有给我们上课的吴劼老师、涂涛老师、范仁华老师、核磁室的王老师等。感谢老师们的细心教导！

感谢父母，正是因为他们在他们多年教育下我才能茁壮成长，受他们多年爱护，希望自己也能够回馈他们，能够成为他们的骄傲。

感谢同组的张彦斌、靳瑞文、刘旺盛、陈阳、董浩、徐金诚、胡筱等人。在复旦三年里，与组里的同门们待在一起的时间最长，期间夹杂了科研讨论的声音，生活娱乐的声音，大家对我的科研及生活提供了巨大的帮助，非常感谢你们！

最后感谢各位专家们，能够在百忙之中抽空聆听我硕士毕业答辩，感谢你们的细心指导！

叶聪

2018 年 3 月

复旦大学 学位论文独创性声明

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

作者签名：_____ 日期：_____

复旦大学 学位论文使用授权声明

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

作者签名：_____ 导师签名：_____ 日期：_____