

# 可见光促进荧光素催化的氧化偶联反应合成 苯并咪唑[2,1-*a*]异喹啉-6(5*H*)-酮衍生物

唐裕才, 黎敏, 代开明, 向星先, 黄鸿鑫

(湖南文理学院 化学与材料工程学院, 水处理功能材料湖南省重点实验室, 电镀废水回用技术湖南省工程技术研究中心, 湖南 常德 415000)

**摘要:** 室温下, 以 *N*-苯并咪唑丙烯酰胺类化合物为自由基受体, 1,3-二氧戊烷为自由基来源, 荧光素为催化剂, 在可见光驱动下通过自由基加成/环化反应制备了苯并咪唑[2,1-*a*]异喹啉-6(5*H*)-酮衍生物。以 2-甲基-1-[2-苯基-苯并(*d*)咪唑]-2-烯-1-酮 (I a) 和 1,3-二氧戊烷为原料, 考察了催化剂、氧化剂、溶剂对 5-[(1,3-二氧戊基-2-基)甲基]-5-甲基苯并[4,5]咪唑[2,1-*a*]异喹啉-6(5*H*)-酮 (III a) 产率的影响。得到合成 III a 的最佳反应条件为: I a 0.25 mmol、荧光素 0.0125 mmol、1,3-二氧戊烷 2 mL、叔丁基过氧化氢(氧化剂) 0.75 mmol, 室温蓝光(LED, 10 W, 波长 450~455 nm) 下搅拌反应 20 h。在上述反应条件下, 以 48%~78% 产率合成了 11 种具有不同取代基的苯并咪唑[2,1-*a*]异喹啉-6(5*H*)-酮衍生物, 采用 <sup>1</sup>HNMR、<sup>13</sup>CNMR 对终产物进行了结构鉴定。

**关键词:** 苯并咪唑[2,1-*a*]异喹啉-6(5*H*)-酮; 1,3-二氧戊烷; 可见光; 荧光素; 绿色合成; 精细化工中间体  
**中图分类号:** TQ630 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 07-1501-06

## Visible light promoting fluorescein catalyzed oxidative coupling for synthesis of benzimidazo[2,1-*a*]isoquinolin-6(5*H*)-ones

TANG Yucui, LI Min, DAI Kaiming, XIANG Xingxian, HUANG Hongxin

(College of Chemistry and Materials Engineering, Hunan University of Arts and Science, Hunan Province Engineering Research Center of Electroplating Wastewater Reuse Technology, Hunan Provincial Key Laboratory of Water Treatment Functional Materials, Changde 415000, Hunan, China)

**Abstract:** Benzimidazo[2,1-*a*]isoquinolin-6(5*H*)-one derivatives were prepared by radical addition/cyclization reaction using *N*-benzimidazo[2,1-*a*] acrylamide compounds as free radical receptor, 1,3-dioxolane as free radical source, and fluorescein as catalyst at room temperature under visible-light irradiation. The effects of catalysts, oxidants and solvents on the yield of 5-[(1,3-dioxopentyl-2-yl)methyl]-5-methylbenzo[4,5]imidazole[2,1-*a*]isoquinoline-6(5*H*)-one (III a) were investigated with 2-methyl-1-[2-phenyl-benzo(*d*)imidazole]-2-ene-1-one (I a) and 1,3-dioxolane as raw materials. The optimum reaction conditions for the synthesis of III a were as follows: I a 0.25 mmol, fluorescein 0.0125 mmol, 1,3-dioxolane 2 mL, *tert*-butylhydrogen peroxide as oxidant 0.75 mmol, under blue light (LED, 10 W, wavelength 450~455 nm) irradiation and reaction time of 20 h. Under the above reaction conditions, eleven benzimidazo[2,1-*a*]isoquinolin-6(5*H*)-one derivatives with different substituents were obtained with yields ranging from 48%~78%. The structures of products were confirmed by <sup>1</sup>HNMR and <sup>13</sup>CNMR.

**Key words:** benzimidazo[2,1-*a*]isoquinolin-6(5*H*)-ones; 1,3-dioxolane; visible-light; fluorescein; green synthesis; fine chemical intermediates

苯并咪唑[2,1-*a*]异喹啉结构是一类重要的杂环化合物, 是许多活性药物分子的核心骨架<sup>[1-4]</sup>。此外, 在功能材料中也有广泛的应用<sup>[5-8]</sup>。目前, 用于构建

这类化合物的方法主要是利用 *N*-(2-苯基)乙基苯并咪唑发生自由基环化反应或是利用邻卤代硝基苯和四氢异喹啉发生亲核加成反应来制备<sup>[9-10]</sup>。然而,

收稿日期: 2022-01-20; 定用日期: 2022-02-24; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220075

基金项目: 湖南省自然科学基金项目(2020JJ5390); 湖南省科技创新计划资助项目(2021RC1013); 湖南文理学院科学研究重点项目

作者简介: 唐裕才(1987—), 男, 讲师, E-mail: yctang1009@163.com。

这些反应大多涉及到金属催化剂的使用、高温高压等苛刻的条件,毒性较大且步骤繁杂。因此,开发绿色的合成工艺制备苯并咪唑[2,1-*a*]异喹啉结构具有重要的意义。

含氧化合物近年来作为一种新的自由基前体试剂受到了广泛的关注。由于含有较强电负性的氧原子,其邻位氢原子具有较高的反应活性<sup>[11-14]</sup>。其中 1,3-二氧戊烷参与的有机反应受到了化学家的青睐,在酸性条件下可进一步发生水解反应转化为醛基衍生物,在有机转化反应中具有广泛的用途<sup>[15-16]</sup>。例如:2017 年, MATTHEW 等<sup>[17]</sup>报道了光促进下镍催化的芳基卤化物与 1,3-二氧戊烷的自由基取代反应;2021 年, WU 等<sup>[18]</sup>报道了铁催化下苯并咪唑与 1,3-二氧戊烷的氧化偶联反应。尽管在该领域的研究取得了一定的进展,然而这些反应中大多涉及到金属催化剂的使用,进一步开发绿色的合成技术,拓展 1,3-二氧戊烷试剂的应用范围仍然十分必要。

本文通过在室温下可见光促进荧光素催化 *N*-丙烯酰胺结构化合物与 1,3-二氧戊烷的氧化偶联反应来合成苯并咪唑[2,1-*a*]异喹啉-6(5*H*)-酮衍生物。反应底物制备简单、条件温和,该法为制备苯并咪唑[2,1-*a*]异喹啉类化合物提供了一种绿色、简便的方法。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

2-苯基苯并咪唑、1,3-二氧戊烷、荧光素 (CAS: 2321-07-5)、酸性红 94 (CAS: 632-69-9)、伊红 Y 二钠盐 (CAS: 17372-87-1)、曙红 B (CAS: 548-24-3)、5-异硫氰酸荧光素 (CAS: 3326-32-7)、荧光素钠

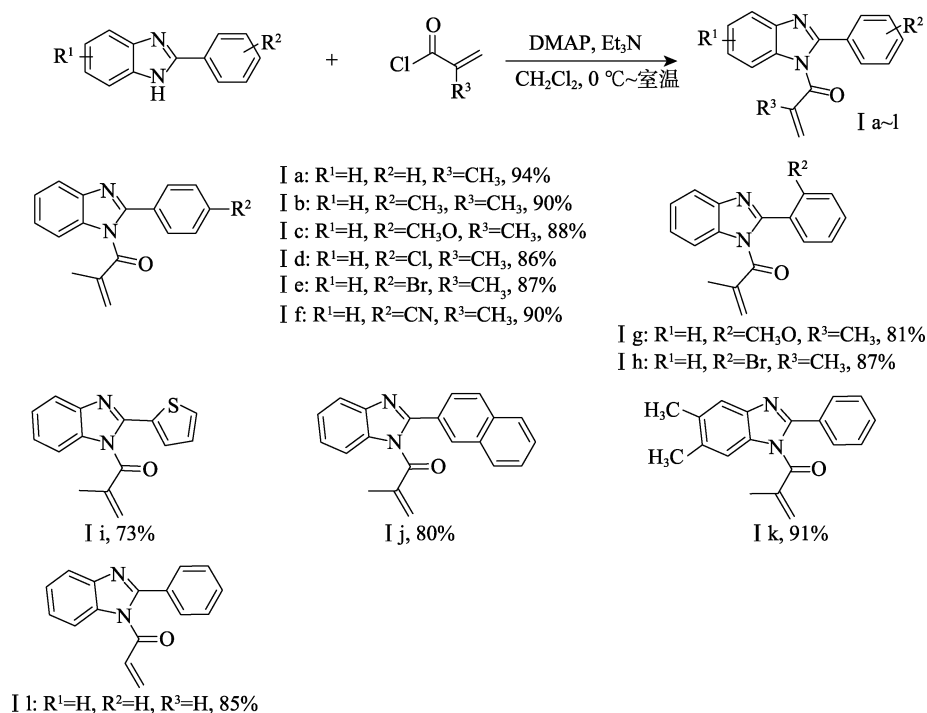
(CAS: 518-47-8)、荧光素氯 (CAS: 630-88-6)、过硫酸钾 ( $K_2S_2O_8$ )、二叔丁基过氧化物 (DTBP)、叔丁基过氧化氢 (TBHP, 质量分数为 70%)、过氧化二苯甲酰 (BPO)、过苯甲酸叔丁酯 (TBPB)、玫瑰红、三乙胺 ( $Et_3N$ )、甲基丙烯酰氯、4-二甲氨基吡啶 (DMAP)、三联吡啶氯化钌六水合物 [ $Ru(bpy)_3Cl_2 \cdot 6H_2O$ ], AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

WP-TEC-1020HSL 型光化学反应器,西安华太科思化学技术有限公司;AC-400 型核磁共振波谱仪 (TMS 为内标,  $CDCl_3$  为溶剂),瑞士 Bruker 公司;SB-1100 型旋转蒸发器,郑州长城科工贸有限公司;DLSB-10/40 型低温冷却液循环泵,巩义市予华仪器有限责任公司;薄层色谱 (TLC, 所用硅胶为 GF254, 波长 254 nm 紫外灯下观察),青岛海洋化工厂。

### 1.2 方法

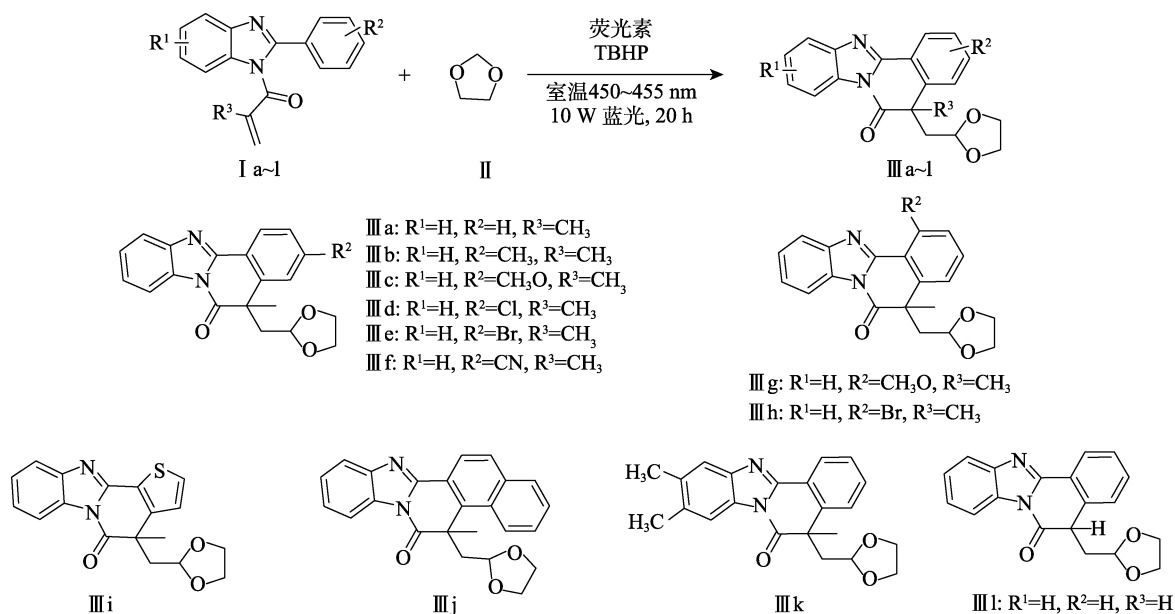
#### 1.2.1 反应底物 *N*-苯并咪唑基丙烯酰胺的合成

以 2-甲基-1-[2-苯基-苯并(*d*)咪唑]-2-烯-1-酮 (I a) 的合成为例。向 250 mL 圆底烧瓶中依次加入 4-二甲氨基吡啶 0.244 g (2.0 mmol)、三乙胺 2.020 g (20 mmol)、2-苯基苯并咪唑 1.940 g (10 mmol)、二氯甲烷 30 mL,在 0 °C 搅拌下缓慢滴加甲基丙烯酰氯 2.09 g (20 mmol)。滴加完毕后缓慢升至室温,继续反应 12 h。反应结束后用水稀释,加入饱和碳酸氢钠溶液,用乙酸乙酯萃取。得到的有机相用饱和食盐水洗 3 次,用无水硫酸钠干燥,减压旋蒸去除溶剂,混合物经柱层析分离 (石油醚与乙酸乙酯体积比 12 : 1) 提纯得目标产物。合成路线如下所示 (百分数均为产率):



1.2.2 苯并咪唑[2,1-*a*]异喹啉-6(5*H*)-酮衍生物的合成

合成路线如下所示:



以 5-[(1,3-二氧戊基-2-基)甲基]-5-甲基苯并[4,5]咪唑[2,1-*a*]异喹啉-6(5*H*)-酮(III a)的合成为例。向 25 mL 反应管中加入 I a 65.5 mg (0.25 mmol)、荧光素 4.15 mg (0.0125 mmol)、1,3-二氧戊烷 2 mL (II)、TBHP 96.4 mg (0.75 mmol, 质量分数为 70% 水溶液), 在室温蓝光(LED, 10 W, 波长 450~455 nm)下搅拌反应 20 h。反应结束后, 减压旋蒸除去溶剂, 柱层析分离(石油醚与乙酸乙酯体积比 1:1)得到无色液体, 即产物 III a 65.1 mg, 产率为 78%。<sup>1</sup>HNMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 8.49 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H, Ar—H), 8.44~8.33 (m, 1H, Ar—H), 7.83 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H, Ar—H), 7.64~7.37 (m, 5H, Ar—H), 4.57 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H, CH), 3.62 (q, *J* = 6.8 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.53 (q, *J* = 7.1 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.39 (p, *J* = 7.0、6.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.88 (dd, *J* = 14.2、7.5 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.52 (d, *J* = 14.1 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.72 (s, 3H, CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>CNMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 172.87, 149.84, 143.97, 140.91, 131.65, 131.48, 127.71, 126.55, 125.91, 125.64, 125.42, 122.71, 119.65, 115.72, 101.45, 64.92, 64.38, 46.12, 45.11, 30.29。

5-[(1,3-二氧戊基-2-基)甲基]-3-甲基-5-甲基苯并[4,5]咪唑[2,1-*a*]异喹啉-6(5*H*)-酮(III b): 无色液体, 产率为 60%。<sup>1</sup>HNMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 8.42 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, Ar—H), 8.34~8.32 (m, 1H, Ar—H), 7.82 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H, Ar—H), 7.51~7.34 (m, 4H, Ar—H), 4.55 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H, CH), 3.64 (q, *J* = 6.8 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.55 (q, *J* = 7.0 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.41 (p, *J* = 7.0、6.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.87 (d, *J* = 14.1 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.54 (d, *J* = 14.1 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.47 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.71 (s, 3H, CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>CNMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 171.92, 148.66, 141.32, 139.92, 129.62, 126.81, 125.87, 125.32,

124.98, 124.02, 121.86, 118.41, 114.82, 101.15, 64.63, 63.97, 45.90, 44.01, 29.79, 21.50。

5-[(1,3-二氧戊基-2-基)甲基]-3-甲氧基-5-甲基苯并[4,5]咪唑[2,1-*a*]异喹啉-6(5*H*)-酮(III c): 无色液体, 产率为 63%。<sup>1</sup>HNMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 8.46 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H, Ar—H), 8.35 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H, Ar—H), 7.82 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H, Ar—H), 7.50~7.36 (m, 2H, Ar—H), 7.15~6.93 (m, 2H, Ar—H), 4.56 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H, CH), 3.98 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.66 (q, *J* = 6.8 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.57 (q, *J* = 7.0 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.42 (p, *J* = 7.0、6.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.89 (d, *J* = 14.0 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.57 (d, *J* = 14.0 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.72 (s, 3H, CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>CNMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 172.99, 162.66, 150.84, 142.67, 141.41, 131.90, 127.72, 126.91, 125.63, 125.40, 124.20, 122.70, 119.80, 114.52, 102.45, 65.61, 64.88, 55.65, 48.28, 42.81, 29.29。

5-[(1,3-二氧戊基-2-基)甲基]-3-氯-5-甲基苯并[4,5]咪唑[2,1-*a*]异喹啉-6(5*H*)-酮(III d): 无色液体, 产率为 55%。<sup>1</sup>HNMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 8.57 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H, Ar—H), 8.36~8.34 (d, *J* = 6.5 Hz, 1H, Ar—H), 7.76 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H, Ar—H), 7.59~7.41 (m, 4H, Ar—H), 5.32 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H, CH), 3.82~3.65 (q, *J* = 6.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.57 (p, *J* = 7.0、6.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.83 (dd, *J* = 14.2、7.5 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.51 (d, *J* = 14.1 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.75 (s, 3H, CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>CNMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 172.05, 151.08, 142.05, 138.94, 133.93, 131.99, 130.98, 128.40, 126.66, 125.11, 124.11, 120.06, 119.07, 114.80, 103.60, 65.64, 49.16, 41.17, 30.35。

5-[(1,3-二氧戊基-2-基)甲基]-3-溴-5-甲基苯并[4,5]咪唑[2,1-*a*]异喹啉-6(5*H*)-酮(III e): 无色液体, 产率为 58%。<sup>1</sup>HNMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 8.47~



表 1 反应条件的优化<sup>①</sup>Table 1 Optimization of reaction conditions<sup>①</sup>

| 序号              | 催化剂   | 氧化剂  | III a 产率 <sup>②</sup> /% |
|-----------------|---|--|--------------------------|
| 1               | Ru(bpy) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O | TBHP   | 63                       |
| 2               | 酸性红 94  | TBHP   | 痕量                       |
| 3               | 伊红 Y 二钠盐  | TBHP   | 52                       |
| 4               | 曙红 B  | TBHP   | 痕量                       |
| 5               | 荧光素   | TBHP   | 78                       |
| 6               | 5-异硫氰酸荧光素   | TBHP   | 41                       |
| 7               | 荧光素钠  | TBHP   | 72                       |
| 8               | 荧光素氯  | TBHP   | 65                       |
| 9               | 荧光素   | DTBP   | 41                       |
| 10              | 荧光素   | BPO  | 60                       |
| 11              | 荧光素   | K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | 32                       |
| 12              | 荧光素   | TBPB   | 45                       |
| 13 <sup>③</sup> | 荧光素   | TBHP   | 39                       |
| 14 <sup>④</sup> | 荧光素   | TBHP   | 10                       |

①反应条件为 I a (0.25 mmol)、催化剂 (0.0125 mmol)、1,3-二氧戊烷 2 mL、氧化剂 (0.75 mmol), 室温蓝光 (LED, 10 W, 波长 450~455 nm) 下搅拌反应 20 h; ②分离产率, 下同; ③*V* (CH<sub>3</sub>CN) : *V* (1,3-二氧戊烷)=1 : 1 为溶剂 (2 mL); ④避光下反应。

在室温下, 首先考察了不同种类光催化剂对 III a 产率的影响 (序号 1~5), 结果表明, 以荧光素为催化剂时效果最好, 产率达 78%。进一步考察了不同种类荧光素对 III a 产率的影响 (序号 6~8), 结果表明, 5-异硫氰酸荧光素、荧光素钠和荧光素氯均能以中等到良好的产率获得目标产物。随后, 考察了不同氧化剂 (DTBP、BPO、K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>、TBPB 等) 对反应的影响 (序号 5, 9~12), 结果表明, 以 TBHP 为氧化剂时效果最佳。此外, 将反应溶剂调整为混合溶剂时, 产率明显降低 (序号 13)。最后进行了避光实验 (序号 14), 当没有蓝光照射时产率仅 10%, 表明可见光在该反应中起着非常重要的促进作用。因此, 得到的最佳反应条件为: I a (0.25 mmol)、荧光素 (0.0125 mmol)、1,3-二氧戊烷 2 mL、TBHP 氧化剂 (0.75 mmol), 室温蓝光 (LED, 10 W, 波长 450~455 nm) 下搅拌反应 20 h, 产率为 78%。

## 2.2 底物普适性研究

在上述确定的最优反应条件下, 对 *N*-苯并咪唑基丙烯酸酯类化合物底物的普适性进行了考察, 结果见表 2。

由表 2 可知, 在最优反应条件下, 以 48%~78% 产率合成了 11 种具有不同取代基的苯并咪唑[2,1-*a*]异喹啉-6(5*H*)-酮衍生物。芳环上无论是连有供电子的甲基、甲氧基 (III b~c), 还是吸电子的氯、溴、腈基 (III d~f), 反应都能顺利进行, 以良好的产率 (55%~63%) 得到目标产物。当芳环 1 号位置连有甲氧基 (III g) 和溴取代基 (III h) 时, 均以中等产

率得到产物, 电子效应影响较小。此外, 考察了杂硫、萘和 3,4-二甲基取代的 *N*-苯并咪唑基丙烯酸酯底物反应情况, 分别以 45%、50% 和 48% 的产率得到最终产物 (III i~k)。值得一提的是, 化合物 III g、III h 和 III j 仅得到吉布斯自由能较低的单一目标产物。最后, 当丙烯位 R<sup>3</sup> 为氢原子取代后, 没有得到目标产物 (III l)。

表 2 底物的普适性

Table 2 Universality of reaction substrates

| 序号 | 底物  | 产物    | 产率/% |
|----|-----|-------|------|
| 1  | I a | III a | 78   |
| 2  | I b | III b | 60   |
| 3  | I c | III c | 63   |
| 4  | I d | III d | 55   |
| 5  | I e | III e | 58   |
| 6  | I f | III f | 62   |
| 7  | I g | III g | 50   |
| 8  | I h | III h | 53   |
| 9  | I i | III i | 45   |
| 10 | I j | III j | 50   |
| 11 | I k | III k | 48   |
| 12 | I l | III l | 0    |

为了探究可能的反应机理, 进行了一系列的控制实验。首先对催化剂、光源及氧化剂在反应体系中的作用进行了验证。在最优反应条件, 即 *N*-苯并咪唑基丙烯酸酯类化合物 (0.25 mmol)、催化剂荧光素 (0.0125 mmol)、1,3-二氧戊烷 2 mL、TBHP 为氧化剂 (0.75 mmol)、室温蓝光 (LED, 10 W, 波长 450~455 nm) 的基础上, 分别在不添加荧光素催化剂、无光源、无氧化剂条件下进行反应。结果表明, 未加催化剂或未给光源时, 产率分别降低至 15% 和 10%, 说明荧光素催化剂、光源在反应体系中发挥了重要的促进作用。而未加氧化剂时反应不发生, 表明氧化剂在反应中可能起着决定性作用。随后进行自由基抑制实验, 向反应体系中加入自由基抑制剂 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物 (TEMPO), 即在 *N*-苯并咪唑基丙烯酸酯类化合物 (0.25 mmol)、催化剂荧光素 (0.0125 mmol)、1,3-二氧戊烷 2 mL、TEMPO (0.75 mmol)、TBHP 氧化剂 (0.75 mmol)、室温蓝光 (LED, 10 W, 波长 450~455 nm) 条件下进行实验, 反应完全被抑制, 未检测到目标产物, 表明该反应可能经历了自由基历程。

根据上述实验结果以及相关文献报道<sup>[11-14,17-19]</sup>, 提出了如下可能的自由基反应过程, 如图 1 所示。首先, 荧光素催化剂 (FI) 在可见光作用下形成激发态 (FI<sup>\*</sup>), 与 1,3-二氧戊烷发生单电子转移过程生成

碳自由基 A。随后, 荧光素自由基离子( $FI^{\bullet-}$ )在 TBHP 的氧化作用下回到基态, 同时释放出叔丁氧自由基( $t\text{-BuO}^{\bullet}$ )和氢氧负离子。碳自由基 A 进一步对 *N*-苯并咪唑基丙烯酰胺类化合物中不饱和双键发生自由基加成反应生成中间体 B, 进一步环化得到自由基中间体 C。中间体 C 在叔丁氧自由基作用下脱去叔丁醇生成最终产物 (Path 1), 或者进一步被氧化成碳正离子中间体 D 后在氢氧负离子作用下脱去水分子得到终产物 (Path 2)。

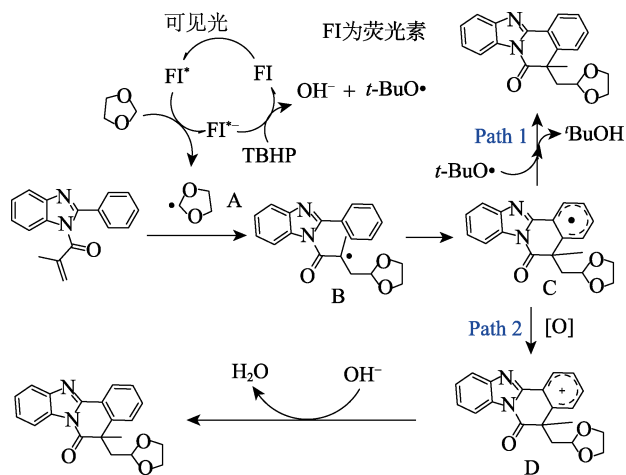


图 1 可能的反应机理

Fig. 1 Possible reaction mechanism

### 3 结论

报道了可见光促进下荧光素催化的 *N*-苯并咪唑基丙烯酰胺类化合物与 1,3-二氧戊烷的氧化偶联反应构建苯并咪唑 [2,1-*a*] 异喹啉-6(5*H*)-酮衍生物的方法。得到最优反应条件: *N*-苯并咪唑基丙烯酰胺类化合物 (0.25 mmol)、催化剂荧光素 (0.0125 mmol)、1,3-二氧戊烷 2 mL、TBHP 氧化剂 (0.75 mmol), 室温蓝光 (LED, 10 W, 波长 450~455 nm) 下搅拌反应 20 h。制备了 11 个含不同取代基团的苯并咪唑 [2,1-*a*] 异喹啉-6(5*H*)-酮目标产物, 产率为 48%~78%。该研究为合成苯并咪唑 [2,1-*a*] 异喹啉-6(5*H*)-酮类化合物提供了一条绿色、简便的新方法。

#### 参考文献:

- [1] LYGIN A V, MEIJERE A D. Isocyanides in the synthesis of nitrogen heterocycles[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(18): 9094-9124.
- [2] PATIL N T, YAMAMOTO Y. Coinage metal-assisted synthesis of heterocycles[J]. *Chemical Reviews*, 2008, 108(8): 3395-3442.
- [3] GUO X X, GU D W, WU Z, *et al.* Copper-catalyzed C—H functionalization reactions: Efficient synthesis of heterocycles[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(3): 1622-1651.
- [4] WU B, YOSHIKAI N. Recent developments in synthetic methods for benzo[*b*]heteroles[J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2016, 14(24): 5402-5416.
- [5] PAN F, SHU C, YE L W. Recent progress towards gold-catalyzed synthesis of N-containing tricyclic compounds based on ynamides [J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2016, 14(40): 9456-9465.
- [6] XIE W, WU Y, ZHANG J, *et al.* Design, synthesis and biological evaluations of novel pyridone-thiazole hybrid molecules as antitumor agents[J]. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2018, 145(1): 35-40.
- [7] ALAM K, HONG S W, OH K H, *et al.* Divergent C—H annulation for multifused N-heterocycles: Regio- and stereospecific cyclizations of *N*-alkynylindoles[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(43): 13387-13391.
- [8] TAUBLAENDER M J, GLKLHOFER F M, UNTERLASS M M. Green and rapid hydrothermal crystallization and synthesis of fully conjugated aromatic compounds[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(38): 12270-12274.
- [9] MENG G, NIU H Y, QU G R, *et al.* Synthesis of fused N-heterocycles via tandem C—H activation[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(77): 9601-9603.
- [10] PEREIRA K C, PORTER A L, DEBOEF B. Intramolecular arylation of benzimidazoles via Pd(II)/Cu(I) catalyzed cross-dehydrogenative coupling[J]. *Tetrahedron Letters*, 2014, 55(10): 1729-1732.
- [11] LI C J. Cross-dehydrogenative coupling (CDC): Exploring C—C bond formations beyond functional group transformations[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2009, 42(2): 335-344.
- [12] YEUNG C S, DONG V M. Catalytic dehydrogenative cross-coupling: Forming carbon-carbon bonds by oxidizing two carbon-hydrogen bonds[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(3): 1215-1292.
- [13] GIRARD S A, KNAUBER T, LI C J. The cross-dehydrogenative coupling of C—H bonds: A versatile strategy for C—C bond formations [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(1): 74-100.
- [14] LIU C, YUAN J, GAO M, *et al.* Oxidative coupling between two hydrocarbons: An update of recent C—H functionalizations[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(22): 12138-12204.
- [15] VERENDEL J J, NORDLUND M, ANDERSSON P G. Selective metal-catalyzed transfer of H<sub>2</sub> and CO from polyols to alkenes[J]. *ChemSusChem*, 2013, 6(3): 426-429.
- [16] CHRISTENSEN S H, OLSEN E P, ROSENBAUM J. Hydroformylation of olefins and reductive carbonylation of aryl halides with syngas formed *ex situ* from dehydrogenative decarbonylation of hexane-1,6-diol[J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2015, 13(3): 938-945.
- [17] MATTHEW K, NIELSEN B J, SHIELDS J, *et al.* Redox-neutral formylation of aryl chlorides through the photocatalytic generation of chlorine radicals[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(25): 7191-7194.
- [18] WU Y, GUO P, CHEN L, *et al.* Iron-catalyzed tandem oxidative coupling and acetal hydrolysis reaction to prepare formylated benzothiazoles and isoquinolines[J]. *Chemical Communications*, 2021, 57(26): 3271-3274.
- [19] ZHANG Y W (张益维), TANG J J (唐晶晶), WANG Y Q (王瑛琦), *et al.* Visible light promoting the synthesis of phosphinimides catalyzed by TiO<sub>2</sub>[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(1): 212-216.