

# 邻苯二甲酰亚胺仿生催化空气氧化 1-丁烯的催化性能和机理

刘金成<sup>1</sup>, 李 琛<sup>1</sup>, 高 萌<sup>1</sup>, 熊 超<sup>2,3\*</sup>, 赵光辉<sup>1</sup>, 纪红兵<sup>2,3\*</sup>

(1. 中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院 大庆化工研究中心, 黑龙江 大庆 163714; 2. 浙江工业大学 化学工程学院 浙江绿色石化与轻烃转化研究院 省部共建绿色化学合成技术国家重点实验室, 浙江 杭州 310014; 3. 中山大学 化学学院, 广东 广州 510275)

**摘要:** 为实现 1-丁烯高效、绿色环氧化制备 1,2-环氧丁烷 (BO), 结合仿生催化氧气活化的反应思路, 以 1-丁烯为原料、邻苯二甲酰亚胺 (PI) 为催化剂、空气为氧化剂, 经催化环氧化反应制备了 BO。通过单因素实验, 考察了递氢体类型和用量、1-丁烯用量、PI 用量、溶剂种类、空气压力、反应时间、反应温度对 1-丁烯转化率和 BO 选择性的影响。对优化后反应体系的底物普适性进行了分析, 并通过自由基检测和识别实验, 探究了反应机理。结果表明, 在 1-丁烯 8 mmol、递氢体正丁醛 8 mmol、溶剂乙腈 20 mL、催化剂 PI 5 mg、氧化剂空气压力 1.6 MPa、反应温度 75 °C、反应时间 3.0 h 的最优条件下, 1-丁烯转化率可达到 50.0%, BO 选择性达到 96.0%。PI/正丁醛环氧化体系对正构烯烃、线型内烯烃、卤代烯烃等多种类型烯烃具有较好的普适性。在 PI 催化作用下, 递氢体正丁醛脱氢原位产生高活性酰基自由基, 其与空气中的 O<sub>2</sub> 结合形成高活性的过氧自由基物种, 过氧自由基辅助过氧酸是促进烯烃环氧化的途径。

**关键词:** 仿生催化; 空气氧化; 轻质烯烃; 环氧化; 氧化机理; 精细化工中间体

**中图分类号:** TQ426 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 11-2543-10

## Catalytic performance and mechanism of biomimetic imine on aerobic oxidation of 1-butene

LIU Jincheng<sup>1</sup>, LI Chen<sup>1</sup>, GAO Meng<sup>1</sup>, XIONG Chao<sup>2,3\*</sup>,  
ZHAO Guanghui<sup>1,2</sup>, JI Hongbing<sup>2,3\*</sup>

(1. Daqing Petrochemical Research Center, PetroChina Petrochemical Research Institute, Daqing 163714, Heilongjiang, China; 2. State Key Laboratory Breeding Base of Green-Chemical Synthesis Technology, Institute of Green Petroleum Processing and Light Hydrocarbon Conversion, College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang, China; 3. School of Chemistry, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, Guangdong, China)

**Abstract:** In order to achieve highly efficient and green epoxidation of 1-butene to 1,2-butane epoxide (BO), and based on inspiration from biomimetic catalytic oxidation, BO was synthesized via catalytic epoxidation with 1-butene as raw material, phthalimide (PI) as catalyst, and air as oxidant. The effects of hydrogen transmitter type and amount, 1-butene amount, PI amount, solvent type, air pressure, reaction time, and reaction temperature on 1-butene conversion and BO selectivity were analyzed by single factor experiments. The substrate universality of the optimized reaction system was evaluated, while the reaction mechanism was further explored through free radical detection and recognition experiments. The results showed that the conversion rate of 1-butene could reach 50.0% and the selectivity of BO could reach 96.0% under the optimal conditions of 1-butene 8 mmol, hydrogen transfer *n*-butanal 8 mmol, solvent acetonitrile

收稿日期: 2024-11-26; 定用日期: 2024-12-31; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240890

基金项目: 国家重点研发计划纳米技术专项 (2020YFA0210900); 国家自然科学基金项目 (21938001, 21961160741, 42177029)

作者简介: 刘金成 (1995—), 男, 硕士, 工程师, E-mail: lj0459@petrochina.com.cn。联系人: 熊 超 (1993—), 男, 博士, 副研究员, E-mail: xiongclh@zjut.edu.cn; 纪红兵 (1970—), 男, 教授, E-mail: jihb@zjut.edu.cn。

20 mL, catalyst PI 5 mg, oxidizer air pressure 1.6 MPa, reaction temperature 75 °C and reaction time 3.0 h. Meanwhile, PI/*n*-butanal epoxidation system exhibited good universality to many types of alkenes, such as normal alkenes, linear internal alkenes, halogenated alkenes. Under the catalysis of PI, the dehydrogenation of *n*-butanal generated highly active acyl free radicals *in-situ*, which combined with oxygen molecules in the air to form highly active peroxide radical species, and the peroxide free radical assisted peroxide acid was the way to promote olefin epoxidation.

**Key words:** biomimetic catalysis; air oxidation; light olefins; epoxidation; oxidation mechanism; fine chemical intermediates

1,2-环氧丁烷 (BO) 是具有三元环结构的化工原料,也是重要的化工合成中间体,可用于制备聚合物单体,如碳酸丁烯酯、1,2-丁二醇等<sup>[1-3]</sup>。BO 也可作为色谱分析的标准物质,还可用于制造泡沫塑料、合成橡胶和非离子型表面活性剂等<sup>[4-6]</sup>。目前,国内 BO 生产企业较少,规模普遍较小,且大多采用氯醇法生产,产品国内市场占有率不足 10%。国内 BO 市场主要依赖进口巴斯夫(采用环氧化法)的产品,国产 BO 与巴斯夫产品相比仍然缺乏核心市场竞争力<sup>[7-8]</sup>。因此,开发具有自主知识产权的国产 BO 替代工艺尤为关键。

根据中国化工新时代发展需求,开发绿色、高效、简便的国产合成 BO 氧化工艺是业界普遍的共识,具有重要的科学价值和现实意义<sup>[9-10]</sup>。近年来,针对 1-丁烯氧化制 BO 工艺,通过使用过氧化物(过氧化氢、叔丁基过氧化氢、异丙苯过氧化氢、乙苯过氧化氢等)作为环氧化反应的氧化剂,取得了许多成果,为 1-丁烯氧化反应提供了参考和依据。黄东平等<sup>[11]</sup>以自制的钛硅分子筛 TS-R 为催化剂,以质量分数 30% 的乙苯过氧化氢为氧化剂氧化 1-丁烯制备 BO; XIONG 等<sup>[12]</sup>使用叔丁基过氧化氢为氧化剂,发现开发的钼基催化剂对丙烯、1-丁烯等均具有较好的环氧化反应效果; SCHRODER 等<sup>[13]</sup>以  $\beta$ -酮酯为还原剂,采用氯化铁和咪唑配体联合催化反式二苯乙烯环氧化,提出了醛介导的环氧化反应自由基机理; MIKHALYOVA 等<sup>[14]</sup>采用双(吡啶-2-基甲基)-联吡啶 (PYBP) 与二价铁配位产生的催化剂,以双氧水作为氧化剂,实现了烯烃选择性环氧化。

由于过氧化物氧化剂首先需要在附加的氧化塔中制备,生产流程较长,且经分离浓缩后的高浓度过氧化物在运输和生产过程中面临着日益明显的安全和环境风险,且制备过程无效损耗及成本相对较高,亟待研究人员开发绿色、安全、低碳和可持续的烯烃环氧化生产工艺<sup>[2-3]</sup>。空气价廉易得,绿色环保,且以空气中分子氧作为氧化剂,具有原子经济性高等优点,其在工业应用中具有优异的前景<sup>[4]</sup>;同时,以分子氧为氧化剂可以省去烯烃氧化过程中过氧化物的制备单元,原位实现活性氧生成及转移,

无过氧化物积累<sup>[5-8]</sup>。因此,从成本、安全等角度考虑,以空气为氧化剂氧化 1-丁烯制备 BO 具有潜在的竞争力。然而,分子氧为三线态,存在较大的自旋禁阻,在温和的反应条件下难以被直接活化。因此,需要设计有效的催化剂,采取有效的手段进行分子氧的活化,以实现 1-丁烯高效氧化制备 BO。张晶花等<sup>[15]</sup>以(4-氟苯基)锰卟啉为催化剂,在 103 °C 和 1.6 MPa 反应条件下,实现了 96.9% 的 1-丁烯转化率和 98.6% 的 BO 选择性。虽然金属基催化剂具有较好的 1-丁烯氧化制备 BO 性能,但是在以气液相氧化工艺过程中,金属基催化剂存在反应过程中金属流失以及反应产物金属残留等问题。其中,金属基固体催化剂还面临着传质扩散阻力大等难题,由此衍生的高成本和难分离等问题也不容忽视<sup>[16-19]</sup>。同时,金属基催化剂面临着金属成本较高和合成工艺相对繁杂等问题。因此,开发低成本、反应条件温和、安全高效的无金属催化剂催化空气氧化 1-丁烯制备 BO 工艺具有广阔的前景,但也存在巨大的挑战<sup>[20-21]</sup>。

仿生催化氧化法为 1-丁烯氧化提供了新机遇。仿生催化氧化法通过模拟生物酶的结构和酶催化的历程,经引入递氢体,在氧化过程中生成高活性自由基中间体,从而在温和条件下实现了分子氧的活化;同时,在催化剂作用下,形成更具活性的金属高价活性物种,进而发生氧的转移或是氢的转移等过程,进而实现烃类分子的选择性氧化。

本文拟以 1-丁烯为原料、无金属的有机物邻苯二甲酰亚胺 (PI) 为催化剂,在温和条件下利用空气为氧化剂,高效催化合成 BO。并通过自由基实验,揭示其反应机理。该工作有望实现温和条件下分子氧向目标产物选择性转移的目的,为仿生催化理论和实践提供依据,以期解决烯烃氧化工艺中金属催化剂成本高、安全性低、金属流失及残留等问题,对仿生催化氧化 1-丁烯制备 BO 后续产业化应用打下基础。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

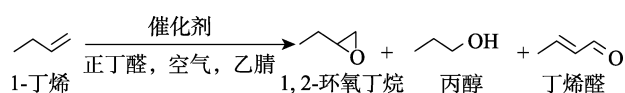
乙腈 (质量分数  $\geq 99\%$ )、*N,N*-二甲基甲酰胺

(DMF, 质量分数 99%)、乙酸乙酯 (质量分数 99%)、苯甲醛 (质量分数 99%)、联苯 (质量分数 > 99%)、5,5-二甲基-1-吡咯啉-*N*-氧化物 (DMPO, 质量分数 > 98%)、*N*-叔丁基- $\alpha$ -苯基硝酮 (PBN, 质量分数 > 99%), AR, 上海泰坦科技股份有限公司; 甲醇 (质量分数  $\geq 99\%$ )、超干 DMF (质量分数  $\geq 99.5\%$ )、正丁醛 (质量分数 99%)、异丁醛 (质量分数 99%)、乙醛 (质量分数 99%)、PI (质量分数 99%)、丙醇 (质量分数 99%)、丁烯醛 (质量分数 98%), AR, 萨恩化学技术(上海)有限公司; BO (质量分数 98%), 色谱纯, 日本 TCI 公司; 高纯 1-丁烯 (体积分数 99.999%)、干燥空气 (体积分数 99.999%), 广州市粤佳气体有限公司。

UV-2600i 型紫外-可见分光光度计 (UV)、GC-2030 型气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS)、GC-2014 型气相色谱仪 (GC), 日本 Shimadzu 公司; TG209F1-liba 型热重分析仪 (TGA), 德国 Netzsch 公司; EPR 200 Plus 型电子顺磁共振光谱仪 (EPR), 中国国仪量子公司; MAT95XP 型高分辨质谱分析仪 (HRMS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司。

## 1.2 合成

1-丁烯环氧化制备 BO 的反应式如下所示。



将一定量催化剂 PI、溶剂 (乙腈、DMF、乙酸乙酯、甲醇)、递氢体 (正丁醛、异丁醛、苯甲醛、乙醛) 以及 50 mg 联苯 (气相色谱内标物) 一并加入到 100 mL 不锈钢高压反应釜中, 密封反应釜后, 搅拌下泵入 1-丁烯以及干燥空气至所需压力 (0、0.2、0.4、0.8、1.2、1.6、2.0 MPa), 然后将反应釜放入油浴锅中, 在设定的温度下 (30、40、50、60、65、70、75、80、90 °C) 反应一定时间 (0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 h)。待反应结束后, 将反应釜在循环冷浴锅中冷却至 5 °C 后, 排尽釜内剩余气体后打开反应釜, 取出反应液, 采用 GC-MS 进行定性分析, 确定反应产物的种类, 随后采用 GC 进行定量分析。分析条件为: 色谱柱为 Pure-WAX 毛细管柱 (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 mm)。检测器为氢火焰离子化检测器 (FID), 采用程序升温法, 起始温度 40 °C, 保留时间 5 min, 以升温速率 20 °C/min 升到 220 °C 保留 5 min, 以升温速率 20 °C/min 升到 240 °C 保留 5 min。根据式 (1)~(3) 计算 1-丁烯转化率 (%)、BO 选择性 (%) 和收率 (%)。按式 (4)、(5) 计算丙醇和丁烯醛

选择性 (%)。

$$\text{BO收率} / \% = \frac{n(\text{BO})}{n(1\text{-丁烯})} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{BO选择性} / \% = \frac{n(\text{BO})}{n(\text{BO}) + n(\text{丙醇}) + n(\text{丁烯醛})} \times 100 \quad (2)$$

$$1\text{-丁烯转化率} / \% = \frac{\text{BO收率}}{\text{BO选择性}} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{丙醇选择性} / \% = \frac{n(\text{丙醇})}{n(\text{丙醇}) + n(\text{BO}) + n(\text{丁烯醛})} \times 100 \quad (4)$$

$$\text{丁烯醛选择性} / \% = \frac{n(\text{丁烯醛})}{n(\text{丁烯醛}) + n(\text{BO}) + n(\text{丙醇})} \times 100 \quad (5)$$

式中:  $n(\text{BO})$ 、 $n(\text{丙醇})$ 、 $n(\text{丁烯醛})$  和  $n(1\text{-丁烯})$  分别为 BO、丙醇、丁烯醛和初始 1-丁烯的物质的量, mol。其中,  $n(\text{BO})$ 、 $n(\text{丙醇})$ 、 $n(\text{丁烯醛})$  的量是以联苯作为内标, 使用标准曲线并结合 GC 得到的峰面积测定的。

## 1.3 表征与测试

TGA 测试: 氮气氛围, 升温速率 10 °C/min, 温度范围 25~500 °C。UV-Vis 测试: 将样品用二氯甲烷为溶剂稀释到质量浓度为 20  $\mu\text{g/mL}$ , 波长范围 200~800 nm。

## 1.4 合成单因素实验

### 1.4.1 溶剂的影响

考察了不同溶剂 (DMF、乙酸乙酯、乙腈、甲醇) 对 1-丁烯环氧化的影响。其中, 溶剂用量 20 mL、1-丁烯用量 0.45 g (8 mmol)、正丁醛用量 0.58 g (8 mmol)、PI 用量 5 mg、空气压力 1.6 MPa、反应温度 75 °C, 反应时间 3.0 h。

### 1.4.2 递氢体的影响

考察了正丁醛、异丁醛、苯甲醛和乙醛作为递氢体时对 1-丁烯环氧化的影响。其中, 醛用量为 8 mmol、1-丁烯用量 8 mmol、乙腈用量 20 mL、PI 用量 5 mg、空气压力 1.6 MPa、反应温度 75 °C、反应时间 3.0 h。

### 1.4.3 催化剂用量的影响

考察了催化剂 PI 用量 (0~50 mg) 对 1-丁烯环氧化的影响。其中, 乙腈用量 20 mL、1-丁烯用量 8 mmol、正丁醛用量 8 mmol、空气压力 1.6 MPa、反应温度 75 °C、反应时间 3.0 h。

### 1.4.4 1-丁烯用量的影响

考察了 1-丁烯用量 (4~10 mmol) 对 1-丁烯环氧化的影响。其中, 乙腈用量 20 mL、正丁醛用量

8 mmol、PI 用量 5 mg、空气压力 1.6 MPa、反应温度 75 °C、反应时间 3.0 h。

#### 1.4.5 空气压力的影响

考察了空气压力分别为 0、0.2、0.4、0.8、1.2、1.6、2.0 MPa 对 1-丁烯环氧化的影响。其中，乙腈用量 20 mL、1-丁烯用量 8 mmol、正丁醛用量 8 mmol、PI 用量 5 mg、反应温度 75 °C、反应时间 3.0 h。

#### 1.4.6 反应温度的影响

考察了反应温度分别为 30、40、50、60、65、70、75、80、90 °C 对 1-丁烯环氧化的影响。其中，乙腈用量 20 mL、1-丁烯用量 8 mmol、正丁醛用量 8 mmol、PI 用量 5 mg、空气压力 1.6 MPa、反应时间 3.0 h。

#### 1.4.7 反应时间的影响

考察了反应时间分别为 0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 h 对 1-丁烯环氧化的影响。其中，乙腈用量 20 mL、1-丁烯用量 8 mmol、正丁醛用量 8 mmol、PI 用量 5 mg、空气压力 1.6 MPa、反应温度 75 °C。

### 1.5 底物普适性实验

按 1.2 节步骤,在 100 mL 反应釜中加入不同底物 8 mmol、正丁醛 8 mmol、乙腈 20 mL、PI 5 mg,在空气压力 1.6 MPa、反应温度 75 °C、反应时间 3.0 h 条件下进行反应。

### 1.6 自由基检测和识别实验

按 1.2 节步骤,在 100 mL 反应釜中加入 1-丁烯 8 mmol、正丁醛 8 mmol、乙腈 20  $\mu$ L、PI 5  $\mu$ g,在空气压力 1.6 MPa、温度 75 °C 条件下反应 30 min,打开取样阀,取出 80  $\mu$ L 反应液,将其与 15  $\mu$ L DMPO 捕获剂混合并立即转移到扁平池中,使用 EPR 在室温下检测自由基信号,得到的数据使用 Easyspin 进行模拟,用 Origin 进行绘图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征分析

图 1a 为 PI 的 TG 和 DTG 曲线。PI 是构筑 C—N 键的基本单元之一,被广泛应用在有机合成中<sup>[22]</sup>,通过 PI 异裂或均裂形成离子或自由基前体进而进行偶联反应<sup>[23-26]</sup>。从图 1a 可以看出,在 25~150 °C 内,PI 性质比较稳定;150 °C 时 PI 开始分解,直到约 230 °C 分解完全。

图 1b 为反应前后 PI 的 UV-Vis 吸收光谱。从图 1b 可以看出,在 300 nm 附近出现的峰为 PI 的典型苯环  $\pi$  共轭特征峰。对比使用前后 PI 的谱图,特征峰基本无变化,表明 PI 在反应过程中未变质。

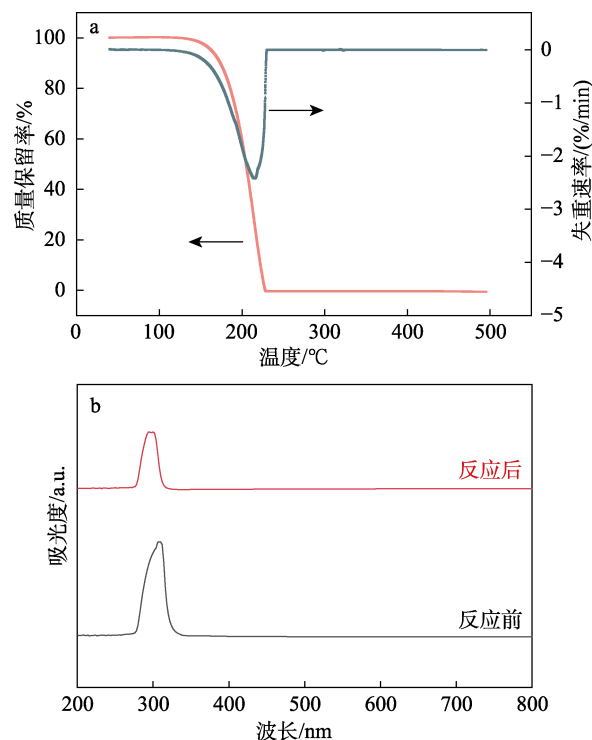


图 1 PI 的 TG 和 DTG 曲线(a)以及反应前后 PI 的 UV-Vis 吸收光谱(b)

Fig. 1 TG and DTG curves of PI (a); UV-Vis adsorption spectra of PI before and after reaction (b)

### 2.2 合成工艺优化

#### 2.2.1 溶剂的影响

图 2 为不同溶剂对 1-丁烯环氧化制备 BO 的影响。

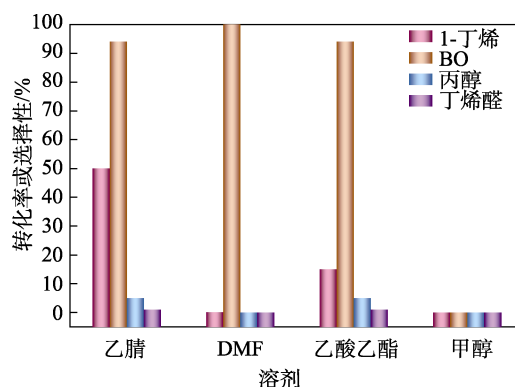


图 2 溶剂种类对反应的影响

Fig. 2 Effect of solvent types on reaction

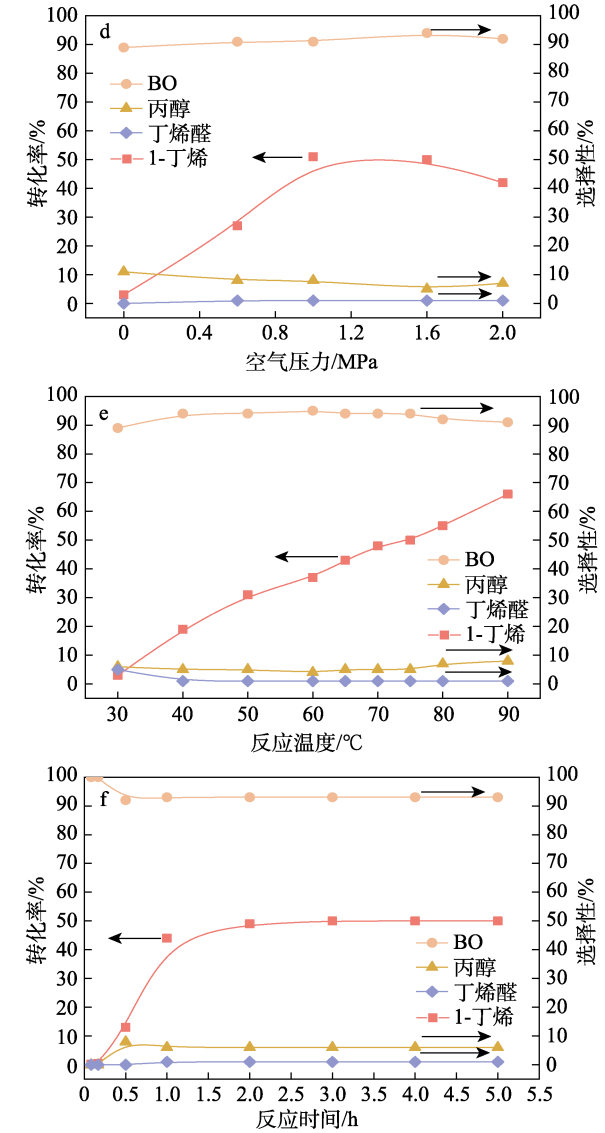
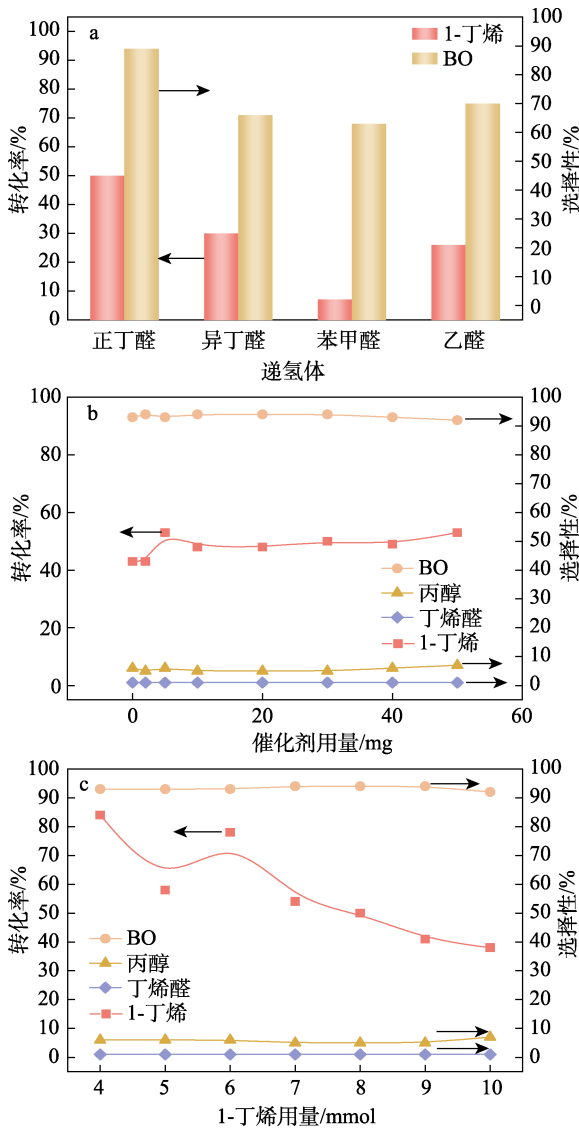
在化学反应中,溶剂自身的性质以及对反应物和催化剂的溶解性在很大程度上会影响反应的结果。从图 2 可以看出,使用甲醇作为溶剂,BO 选择性显著降低;以乙腈、乙酸乙酯和 DMF 为溶剂,BO 选择性较高。但 DMF 和乙酸乙酯作为溶剂,1-丁烯转化率为 0.2% 和 15.0%,显著低于乙腈为溶剂(1-丁烯转化率为 50.0%)。这是因为,乙腈是一种具有轻微碱性的非质子极性溶剂,它可以减弱 BO 的开环反应,并增强 1-丁烯和 BO 的溶解度。因此,选用乙腈作为 1-丁烯环氧化制备 BO 反应溶剂最佳。

2.2.2 递氢体的影响

图 3a 为递氢体种类对 1-丁烯环氧化制备 BO 的影响结果。

仿生催化氧化体系中, 不同递氢体的反应活性不同, 导致分子氧的活化性能和催化反应效果也有显著的差异。从图 3a 可以看出, 以正丁醛作为递氢体, 1-丁烯转化率为 50.0%, BO 选择性为 95.4%。这是因为, 正丁醛能够有效促进分子氧的活化、通过特定机制提高选择性, 优化催化剂活性以及抑制不必要的副反应。因此, 选用正丁醛作为 1-丁烯环氧化制备 BO 反应的递氢体。

在此基础上, 在 1-丁烯用量为 8 mmol 的条件下, 考察不同正丁醛用量对反应的影响, 结果见表 1。可以看出, 不添加正丁醛时, 1-丁烯转化率仅为 0.8%, 表明正丁醛是促进环氧化的关键物质。随着正丁醛用量增大至 8 mmol 时, 1-丁烯转化率达到 50.0%, BO 选择性为 95.4%。进一步提高正丁醛用量至 12 mmol, 1-丁烯转化率和 BO 选择性略微降至 49.0%和 94.6%。因此, 选用 8 mmol 正丁醛为最优用量。



a—递氢体种类; b—PI 用量; c—1-丁烯用量; d—空气压力; e—反应温度; f—反应时间

图 3 1-丁烯环氧化制备 BO 工艺条件优化  
Fig. 3 Optimization of process conditions for preparing BO from epoxidation of 1-butene

表 1 正丁醛用量对 1-丁烯环氧化制备 BO 反应的影响  
Table 1 Effect of *n*-butanal dosage on reaction of BO from epoxidation of 1-butene

| 正丁醛用量/mmole | 1-丁烯转化率/% | BO 选择性/% |
|-------------|-----------|----------|
| 0           | 0.8       | 30.0     |
| 4           | 22.0      | 93.7     |
| 8           | 50.0      | 95.4     |
| 12          | 49.0      | 94.6     |

2.2.3 催化剂用量的影响

图 3b 为 PI 用量对 1-丁烯环氧化制备 BO 的影响结果。从图 3b 可以看出, 当 PI 用量为 5 mg 时, 1-丁烯转化率和 BO 选择性分别达到最高, 为 52.0%和 94.0%, 继续增加 PI 用量至 50 mg, 1-丁



烯转化率并未增加,且 BO 选择性有轻微下降。这是因为,PI 用量的增加,导致 N—H 键含量增加,与 C—H 键活化产生竞争影响,进而大幅抑制体系内的活性自由基产生。因此,PI 的最佳用量为 5 mg。

#### 2.2.4 1-丁烯用量的影响

图 3c 为 1-丁烯用量对 1-丁烯环氧化制备 BO 的影响。从图 3c 可以看出,随着 1-丁烯用量逐渐增加,其转化率呈现下降趋势,BO 选择性呈现平稳趋势。当 1-丁烯用量为 8 mmol (0.44 g) 时,BO 选择性最高,为 94.0%。因此,以 8 mmol 1-丁烯用量作为最优底物用量。

#### 2.2.5 空气压力的影响

图 3d 为空气压力对 1-丁烯环氧化制备 BO 的影响。

以空气作为氧化剂,空气的压力大小决定了反应体系中的氧气含量,进一步影响反应效果。从图 3d 可以看出,随着空气压力从 0 MPa 逐渐增加至 1.6 MPa,1-丁烯转化率有了一定的提升,而 BO 选择性略微下降。当空气压力由 1.6 MPa 逐渐增加至 2.0 MPa 时,1-丁烯转化率和 BO 选择性均不同程度下降。这是因为,空气压力的增加,提高了溶液中溶解氧含量,增加了体系内活性氧自由基的含量,而活性氧自由基的不确定性进攻导致副反应发生概率增加,降低了 BO 选择性。因此,1-丁烯环氧化制备 BO 的最优空气压力为 1.6 MPa。

#### 2.2.6 反应温度的影响

图 3e 为反应温度对 1-丁烯环氧化制备 BO 的影响。从图 3e 可以看出,当反应温度逐渐上升时,1-丁烯转化率逐渐上升,BO 选择性呈先升高后降低的趋势;当反应温度 75 °C 时,BO 选择性最高,为 94.0%。因此,确定最佳的反应温度为 75 °C。

#### 2.2.7 反应时间的影响

图 3f 为反应时间对 1-丁烯环氧化制备 BO 的影响。从图 3f 可以看出,反应时间 60 min 内,1-丁烯环氧化生成 BO 进行得非常快,1-丁烯转化率达到 45.0%。此后,随着底物 1-丁烯含量的下降,反应直至 3 h 达到反应平衡。同时,体系中的递氢体正丁醛的消耗趋势也与 1-丁烯保持一致。因此,确定的最优反应时间为 3.0 h。

综上所述,在以空气为氧源,PI 为催化剂的条件下,1-丁烯环氧化制备 BO 的最优工艺条件为:底物 1-丁烯用量 8 mmol,递氢体正丁醛用量 8 mmol,溶剂乙腈用量 20 mL,催化剂 PI 用量 5 mg,氧化剂空气压力 1.6 MPa,反应温度 75 °C,反应时间 3.0 h。在此条件下,1-丁烯转化率可达 50.0%,

BO 选择性为 96.0%。

图 4 为与已报道的金属催化剂催化 1-丁烯环氧化制备 BO 反应结果的对比<sup>[27-31]</sup>。可以看出,本文采用无金属催化 1-丁烯环氧化反应效果较好,具有较强的工业应用价值和前景。

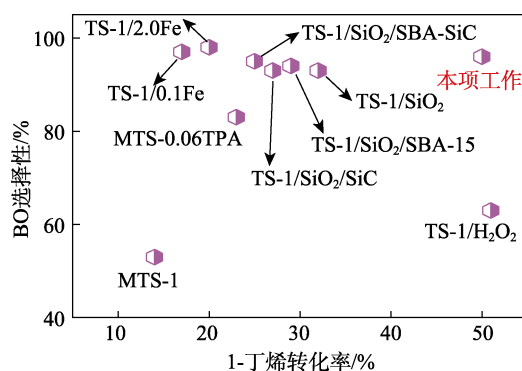


图 4 1-丁烯环氧化制备 BO 工艺对比

Fig. 4 Comparison of processes for preparing BO from epoxidation of 1-butene

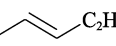
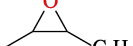
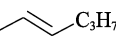
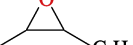
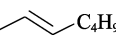
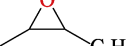
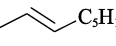
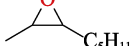
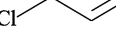
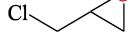
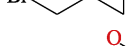
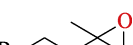
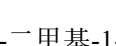
### 2.3 底物普适性分析

表 2 为 PI 催化其他轻质烯烃空气环氧化反应结果。

从表 2 可以看出,在最优工艺条件(底物用量 8 mmol、正丁醛用量 8 mmol、乙腈用量 20 mL、PI 用量 5 mg、空气压力 1.6 MPa、反应温度 75 °C、反应时间 3.0 h)下,PI 催化正构烯烃、线型内烯烃等烯烃环氧化反应都能取得较好的反应效果。一般而言,直链烯烃相对惰性,难以高选择性活化成对应的环氧化物。但是,本文的环氧化工艺对于直链烯烃(丙烯、1-丁烯~1-癸烯)的环氧化反应仍能够取得对应环氧化产物较好的收率(40%~67%)和选择性(70%~99%)。其中,大宗化学品之一的环氧丙烷达到了 51%的收率和 99%的选择性。线型内烯烃(2-戊烯~2-辛烯)使用本法也能够以较好的收率(80%~95%)得到相应的环氧化合物。当正丁醛用量为 8 mmol 时,线型内烯烃转化率>90%,表明在 PI 催化作用下,正丁醛利用率也>90%,而最大化的利用递氢体也是均相催化的必备要求之一<sup>[32]</sup>。

从表 2 还可以看出,该环氧化法不仅适用正构烯烃、线型内烯烃等烯烃环氧化反应,也可用于各种烯烃的衍生物。如卤代烯烃能够以 45%~60%的收率和 90%以上的选择性来得到相应的环氧化物。相对金属催化,无金属 PI 不会引入金属杂质残留,更加清洁。而无金属催化剂更多是以自由基过程引发反应的发生,相对而言,不会因为金属催化导致更多的副反应发生,更具有优越性。

表 2 PI 催化烯烃环氧化反应结果  
Table 2 Results of PI catalyzed epoxidation of olefins

| 序号 | 底物   |                                                                                   | 产物                                                                                |       |      | 序号 | 底物            |                                                                                    | 产物                                                                                  |       |      |
|----|------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------|------|----|---------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------|------|
|    | 名称   | 结构式                                                                               | 环氧化物                                                                              | 选择性/% | 收率/% |    | 名称            | 结构式                                                                                | 环氧化物                                                                                | 选择性/% | 收率/% |
| 1  | 丙烯   |  |  | 99    | 51   | 9  | 2-戊烯          |  |  | 88    | 85   |
| 2  | 1-丁烯 |  |  | 98    | 56   | 10 | 2-己烯          |  |  | 98    | 95   |
| 3  | 1-戊烯 |  |  | 91    | 67   | 11 | 2-庚烯          |  |  | 91    | 82   |
| 4  | 1-己烯 |  |  | 95    | 58   | 12 | 2-辛烯          |  |  | 91    | 80   |
| 5  | 1-庚烯 |  |  | 82    | 48   | 13 | 3-氯-1-丙烯      |  |  | 98    | 47   |
| 6  | 1-辛烯 |  |  | 77    | 45   | 14 | 3-溴-1-丙烯      |  |  | 94    | 45   |
| 7  | 1-壬烯 |  |  | 80    | 51   | 15 | 5-氯-1-戊烯      |  |  | 91    | 56   |
| 8  | 1-癸烯 |  |  | 70    | 40   | 16 | 4-溴-2-甲基-1-戊烯 |  |  | 95    | 60   |

## 2.4 反应机理推测

图 5 为自由基检测和识别实验的结果。

通常情况下, PI 都是作为构筑 C—N 的合成子<sup>[22,24]</sup>。从图 5 可以看出, 当向体系中加入自由基

捕获剂 5,5-二甲基-1-吡咯啉-*N*-氧化物 (DMPO) 或叔丁基- $\alpha$ -苯基硝酮 (PBN), 均能在反应液中检测出环氧化物 (图 5), 表明 PI 作为催化剂的 1-丁烯环氧化反应是自由基反应。

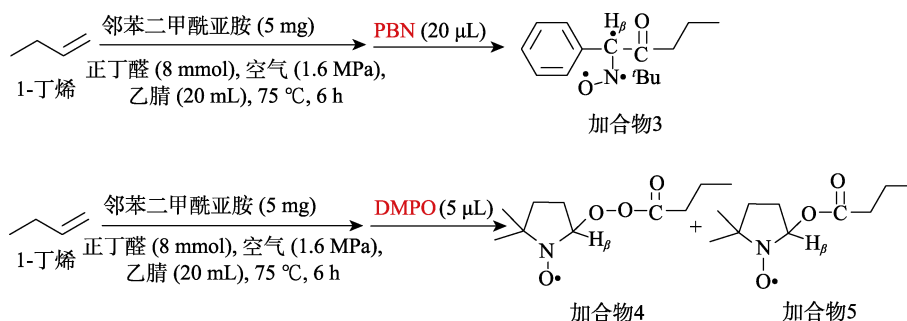


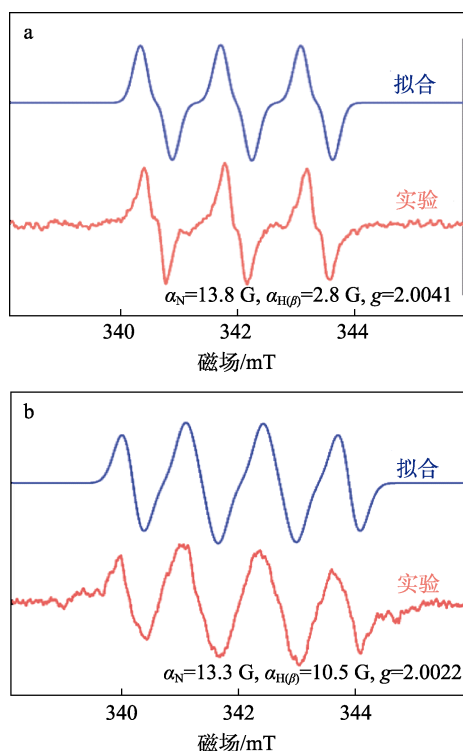
图 5 自由基检测和识别实验

Fig. 5 Free radical detection and identification experiments

在确定环氧化反应是自由基反应后, 使用 EPR 来检测并识别反应体系中的关键自由基中间体, 结果见图 6。加入 PBN 的反应液中测得三重峰信号, 朗德因子 ( $g$ ) = 2.0041, 氮核超精细耦合常数 ( $\alpha_N$ ) = 13.8 G, 氢核超精细耦合常数 ( $\alpha_H$ ) = 2.8 G, 得到了 PBN 和酰基自由基结合物 (加合物 3), 表明反应过程中酰基自由基的存在 (图 6a); 而加入 DMPO 的反应液中测得四重峰信号,  $g$  = 2.0022,  $\alpha_N$  = 13.3 G,  $\alpha_H$  = 10.5 G, 为加合物 4 的结构, 表明 DMPO 加合了体系的过氧自由基 (图 6b)。结果表明, 递氢体 (正丁醛) 在 PI 作用下产生了酰基自由基, 进一步结合空气中分子氧产生过氧自由基, 而过氧自由基是 1-丁烯环氧化制备 BO 的关键活性中间体之一。

图 7 为自由基加合物 3 和加合物 4 的 HRMS 谱图。从图 7 可以看出, 加合物 3 ( $m/Z$  = 248.1645、249.1679) 和加合物 4 ( $m/Z$  = 216.1229、217.1269) 均可以被检测到, 证实了上述 EPR 检测的结果。上述捕获到的自由基中间体均为醛介导共氧化体系的常见中间体。

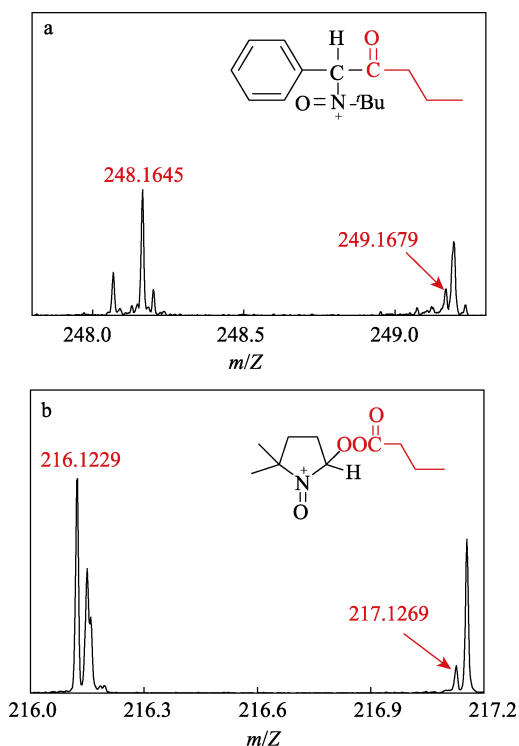
文献[33]报道, 醛介导的烯烃环氧化通常有两条环氧化路径, 即过氧酸和过氧自由基途径。当过氧酸为环氧化关键中间体时, 得到的环氧化物的构型与烯烃的构型保持一致 (图 8, 途径 I); 而当过氧自由基作为环氧化试剂时, 由于需要经历一个自由基的过渡态, 环氧化物的构型更倾向于位阻较小的情况 (图 8, 途径 II)。



a—图 5 中加合物 3; b—图 5 中加合物 4

图 6 自由基检测和识别实验反应过程中自由基的 EPR 谱图

Fig. 6 EPR spectra of free radicals during reaction process



a—加合物 3 (图 5); b—加合物 4 (图 5)

图 7 自由基加合物的高分辨质谱图: 酰基自由基 (a), 酰过氧自由基 (b)

Fig. 7 High-resolution HRMS spectra of radical adducts: Acyl radical (a), acyl-peroxide radical (b)

因此, 参照文献[33]的方法, 在 PI 为催化剂的

条件下, 进行了顺式 (cis)/反式 (trans)-二苯乙烯的环氧化实验, 以验证主要的环氧化路径。

当底物为 *cis*-二苯乙烯时, 产物二苯乙烯氧化物顺反比 [*n*(*cis*-二苯乙烯氧化物)/*n*(*trans*-二苯乙烯氧化物), *cis/trans*] 为 2.67, 而当底物是 *trans*-二苯乙烯时, 几乎所有的产物都是 *trans*-二苯乙烯氧化物。无论是 *cis*-二苯乙烯还是 *trans*-二苯乙烯, 大部分的产物都保留了初始底物的构型 (*cis/trans*=0.01), 表明了 PI 催化的烯烃环氧化主要路径是途径 I。这与 NAM 等<sup>[34]</sup>报道的共氧化体系不同, 其使用多种金属络合物分别作为催化剂时, 无论是 *cis*-二苯乙烯还是 *trans*-二苯乙烯, 大部分产物都倾向于生成更加稳定的 *trans*-二苯乙烯氧化物, 表明这些金属络合物催化下的烯烃环氧化的主要路径是途径 II。

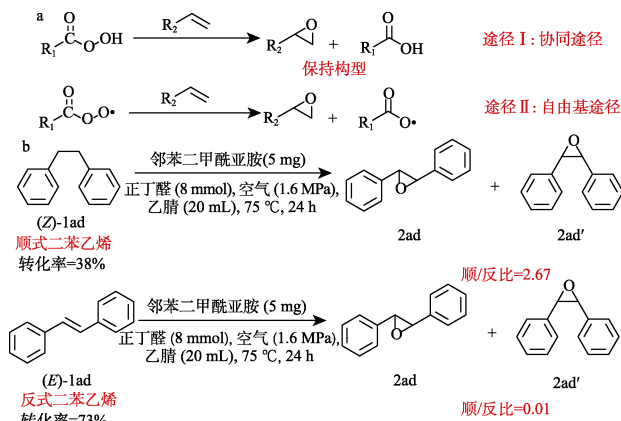


图 8 醛介导的环氧化反应机理路径 (a); 顺式及反式-二苯乙烯的环氧化反应产物对比 (b)

Fig. 8 Mechanism pathway of aldehyde-mediated epoxidation reaction (a) and comparison of epoxidation reaction products of *cis/trans*-stilbene (b)

综上所述, PI 催化 1-丁烯环氧化制备 BO 是以自醛介导的过氧酸氧化反应机理, 如图 9 所示。

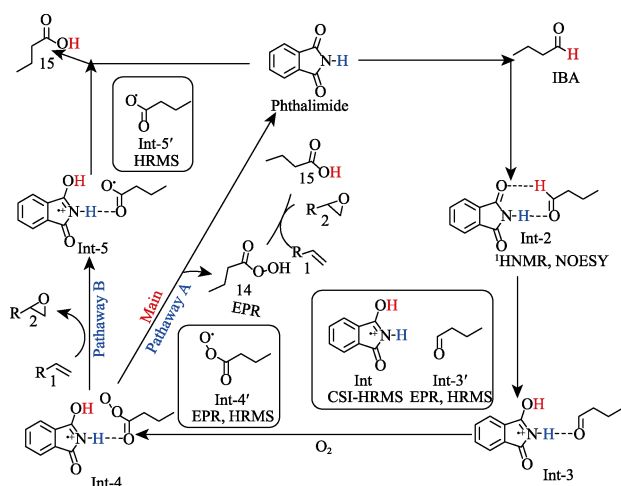


图 9 PI 催化 1-丁烯环氧化可能机理

Fig. 9 Possible mechanism of PI catalyzed epoxidation of 1-butene



可以看出, PI 催化正丁醛产生酰基自由基后, 与分子氧形成酰基过氧自由基, 而酰基自由基和酰基过氧自由基通过进一步夺取正丁醛的活泼氢得到过氧酸和酰基自由基形成催化循环, 而酰基过氧自由基配合过氧酸进攻 1-丁烯, 完成环氧化制备 BO 过程。

### 3 结论

PI 催化空气氧化 1-丁烯制备 BO 反应中, 催化剂强化自由基传递实现了 1-丁烯的高选择性环氧化。

(1) 以空气为氧源、PI 为催化剂的条件下, 1-丁烯环氧化制备 BO 的最优工艺条件为: 底物 1-丁烯用量 8 mmol、递氢体正丁醛用量 8 mmol、溶剂乙腈用量 20 mL、催化剂 PI 用量 5 mg、氧化剂空气压力 1.6 MPa、反应温度 75 °C、反应时间 3.0 h。在此条件下, 1-丁烯转化率可达到 50.0%, BO 选择性达到 96.0%。

(2) PI/正丁醛环氧化体系对正构烯烃、线型内烯烃、卤代烯烃等多种类型烯烃具有较好的普适性。

(3) PI 催化烯烃环氧化制备环氧化合物是以自醛介导的过氧酸氧化反应机理, PI 催化作用下, 递氢体正丁醛脱氢原位产生的高活性酰基自由基, 促进了氧气的活化产生更高活性的过氧自由基物种, 其与递氢体转移的质子形成过氧酸, 从而实现了烯烃化合物的环氧化, 完成分子氧向目标产物的选择性转移。

本文开发的仿生 PI/正丁醛环氧化体系反应条件温和, 催化剂和递氢体易获得、用量少, 轻烯烃环氧化产物选择性高, 具有工业应用价值。

### 参考文献:

- XIONG C, LIANG Y C, ZHOU X T, *et al.* Facile synthesis of a Mo-based TiO<sub>2</sub> catalyst via a redox strategy for high value-added conversion of olefin[J]. *Fuel*, 2023, 332: 126172.
- KHATIB A J, OYAMA S T. Direct oxidation of propylene to propylene oxide with molecular oxygen[J]. *Catalysis Reviews*, 2015, 57(3): 306-344.
- NIJHUIS T A, MAKKEE M, MOULIJN J A, *et al.* The production of propene oxide: Catalytic processes and recent developments[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45: 3447-3459.
- SHEN H M (沈海民), WANG Y (王岩), SHE Y B (余远斌). Recent advances in the oxidation of cyclohexane catalyzed by metallo-porphyrins[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2018, 37(6): 2031-2045.
- WANG Z J, BALKUS K J. Liquid phase propylene oxidation with *tert*-butyl hydroperoxide over titanium containing wrinkled mesoporous silica[J]. *Catalysis Communications*, 2017, 96: 15-18.
- ZHANG X Y, HUANG Y B, GUO Y M, *et al.* Catalytic performance of surface-silylated and phenyl-bridged Ti-containing mesoporous silica for epoxidation of propylene[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 262: 251-257.
- HUANG Q, CAO T, GU X K, *et al.* Crystal-plane-controlled selectivity of Cu<sub>2</sub>O catalysts in propylene oxidation with molecular oxygen[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 19: 4856-4861.
- CHEN Q L, BECHMAN E J. One-pot green synthesis of propylene oxide using *in situ* generated hydrogen peroxide in carbon dioxide[J]. *Green Chemistry*, 2008, 10: 934-938.
- TANG Y C (唐裕才), LI M (黎敏), DAI K M (代开明), *et al.* Visible light promoting fluorescein catalyzed oxidative coupling for synthesis of benzimidazo-[2,1-*a*]isoquinolin-6(5*H*)-ones[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(7): 1501-1506.
- WANG J S (王加升), WANG Q R (王庆荣), WU Y G (吴友根), *et al.* Mo<sub>12</sub>Bi<sub>12</sub>Fe<sub>3</sub>Co<sub>8</sub>K<sub>0.4</sub> for selective oxidation of isobutene to methacrolein[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(8): 1774-1779.
- HUANG D P (黄东平), XING Y H (邢益辉). Study on preparation of 1,2-butylene oxide by oxidation of 1-butylene with ethylbenzene hydroperoxid[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials (化学推进剂与高分子材料)*, 2020, 18(3): 49-52.
- XIONG C, HE Y R, XU D J, *et al.* Enhanced oxygen transfer over bifunctional Mo-based oxametallacycle catalyst for epoxidation of propylene[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 611: 564-577.
- SCHRODER K, JOIN B, AMALI A J, *et al.* Biomimetic iron catalyst for the epoxidation of olefins with molecular oxygen at room temperature[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50: 1425-1429.
- MIKHALYOVA E A, MAKHLYNETS O V, PALLUCCIO T D, *et al.* New efficient iron catalyst for olefin epoxidation with hydrogen peroxide[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48: 687-689.
- ZHANG J H (张晶花), QI L S (祁连山), TIAN H S (田恒水). Synthesis of butylene oxide catalyzed by Mn porphyrin[J]. *Modern Chemical Industry (现代化工)*, 2019, 39(12): 105-110.
- WU Y F, TANG X F, ZHAO J N, *et al.* Sustainable and practical access to epoxides: Metal-free aerobic epoxidation of olefins mediated by peroxy radical generated *in situ*[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8: 1178-1184.
- XU D J, HE Y R, LIU X H, *et al.* *N*-hydroxyphthalimide-catalyzed epoxidation of inactive aliphatic olefins with air at room temperature [J]. *Asian Journal of Organic Chemistry*, 2021, 10: 3349-3354.
- PETSI M, ORFANIDOU M, ZOGRAFOS A L. Organocatalytic epoxidation and allylic oxidation of alkenes by molecular oxygen[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23: 9172-9178.
- MARAIS L, VOSLOO H C M, SWARTS A J. Versatile delivery systems for non-platinum metal-based anticancer therapeutic agents[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 440: 213958.
- XU S, LIU R S, ZHANG M Y, *et al.* Designed synthesis of porous carbons for the separation of light hydrocarbons[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2022, 42: 130-150.
- LIANG Y J, WEI J L, QIU X, *et al.* Homogeneous oxygenase catalysis[J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118: 4912-4945.
- KANTAK A A, POTAVATHRI S, BARHAM R A, *et al.* Metal-free intermolecular oxidative C—N bond formation via tandem C—H and N—H bond functionalization[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133: 19960-19965.
- LIAN F, SUN C C, XU K, *et al.* Electrochemical dehydrogenative imidation of *N*-methyl-substituted benzylamines with phthalimides for the direct synthesis of phthalimide-protected gem-diamines[J]. *Organic Letters*, 2019, 21: 156-159.
- KASZA G, KALI G, DOMJAN A, *et al.* Synthesis of well-defined phthalimide monofunctional hyperbranched polyglycerols and its transformation to various conjugation relevant functionalities[J]. *Macromolecules*, 2017, 50: 3078-3088.
- GREULICH T W, DANILIUC C G, STUDER A. *N*-aminopyridinium salts as precursors for N-centered radicals-direct amidation of arenes and heteroarenes[J]. *Organic Letters*, 2015, 17: 254-257.
- YOON U C, MARIANO P S. The synthetic potential of phthalimide

- SET photochemistry[J]. Accounts of Chemical Research Journal, 2001, 34: 523-533.
- [27] LI T H, ZUO Y, GUO Y Z, *et al.* Highly stable TS-1 extrudates for 1-butene epoxidation through improving the heat conductivity[J]. Catalysis Science & Technology, 2020, 10: 6116.
- [28] ZUO Y, LIU M, MA M T, *et al.* Improved catalytic performance for 1-butene epoxidation over the titanium silicalite-1 extrudates by using SBA-15 or carborundum as additives[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56: 7462-7467.
- [29] ALVEAR M, REICH M L, ERANEN K, *et al.* Molecular structure effect on the epoxidation of 1-butene and isobutene on the titanium silicate catalyst under transient conditions in a trickle bed reactor[J]. ACS Omega, 2023, 8: 25710-25726.
- [30] ZUO Y, YANG L Q, JIANG X, *et al.* Role of recrystallization in alkaline treatment on the catalytic activity of 1-butene epoxidation[J]. ChemCatChem, 2020, 12: 6196-6204.
- [31] WU M L (吴美玲), ZHOU L J (周灵杰), CHEN W N (陈玮娜). Research on epoxybutane from 1-butylene by Ti-MSU molecular sieve catalytic oxidation[J]. Polyurethane Industry (聚氨酯工业), 2014, 29(2): 17-20.
- [32] HILL C L, WEINSTOCK I A. On the trail of dioxygen activation[J]. Nature, 1997, 388: 332-333.
- [33] WENTZEL B B, ALSTERS P L, FEITERS M C, *et al.* Mechanistic studies on the mukaiyama epoxidation[J]. The Journal of Organic Chemistry, 2004, 69: 3453-3464.
- [34] NAM W, KIM H J, KIM S H, *et al.* Metal complex-catalyzed epoxidation of olefins by dioxygen with co-oxidation of aldehydes. A mechanistic study[J]. Inorganic Chemistry, 1996, 35: 1045-1049.

(上接第 2481 页)

- [20] MA Q (马铃), HU T (胡涛), GUO C C (郭川川), *et al.* Extraction of essential oil from *Nardostachys jatamansi* by salting out assisted steam distillation and its volatile aroma compounds analysis[J]. China Brewing (中国酿造), 2023, 42(3): 235-240.
- [21] HUANG J L (黄嘉玲), HU Y W (胡瑜文), LU Q (陆倩), *et al.* Extraction of clove essential oil by salt assisted steam distillation and its antioxidant activity evaluation[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences (核农学报), 2024, 38(3): 512-521.
- [22] MA J P (马金璞), SHI S L (施生玲), ZHANG Y X (张钰璇), *et al.* Optimized extraction parameters of essential oil from Lanzhou Kushui rose by ultrasonic microwave synergistic extraction method using RSM and its antibacterial activities[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association (中国粮油学报), 2023, 38(12): 151-157.
- [23] LIU X G, MA X J, YAO R S, *et al.* Sophorolipids production from rice straw via SO<sub>3</sub> micro-thermal explosion by *Wickerhamiella domercqiae* var. *sophorolipid* CGMCC 1576[J]. AMB Express, 2016, 6: 60.
- [24] WANG H, PAN C Y, XU F, *et al.* Enhanced saccharification for wheat straw with micro-thermal explosion technology of *in situ* SO<sub>3</sub> reaction[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 286: 394-399.
- [25] YU M J, WANG S L, ZHU H X, *et al.* *In-situ* reactive heat breaking cell wall by SO<sub>3</sub> hydration: Innovative cell-wall breaking technique to enhance extraction of cinnamaldehyde from cinnamon[J]. Preparative Biochemistry & Biotechnology, 2021, 51(9): 833-841.
- [26] ZGHAIBI N, OMAR R, MUSTAPA-KAMAL S M, *et al.* Microwave-assisted brine extraction for enhancement of the quantity and quality of lipid production from microalgae *Nannochloropsis* sp[J]. Molecules, 2019, 24(19): 3581.
- [27] TAN Z Y (谭子祎), ZENG J R (曾佳如), LI M (李萌). Optimization of ultrasonic-assisted salting-out assisted extraction of essential oil from *Piper nigrum* L. and its activity analysis[J]. Hubei Agricultural Sciences (湖北农业科学), 2024, 63(5): 162-167.
- [28] XI X H (席小辉), SONG Q Q (宋欠欠), JIANG Y T (江雨彤), *et al.* Study on extraction of nutmeg essential oil by salting out-assisted steam distillation and its antioxidant and nitrite scavenging activities[J]. Journal of Northeast Agricultural University (东北农业大学学报), 2021, 52(8): 57-68.
- [29] FAN X C (范星辰), QI Y F (祁玉芳), ZHANG K W (张科卫), *et al.* Study on processing technology of *Gardeniae Fructus* processed with ginger juice based on Box-Behnken design-response surface methodology and electronic eye[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2024, 55(7): 2175-2182.
- [30] BENMOUSSA H, BÉCHOHRA I, HE S, *et al.* Optimization of sonohydrodistillation and microwave assisted hydrodistillation by response surface methodology for extraction of essential oils from *Cinnamomum cassia* barks[J]. Industrial Crops and Products, 2023, 192: 115995.
- [31] ZHANG X F (张小飞), WAN N (万娜), ZHAN J J (詹娟娟). Box-Behnken response surface method optimization peppermint from Jiangxi essential oil extraction technology and its dynamics research[J]. Journal of Liaoning University of Traditional Chinese Medicine (辽宁中医药大学学报), 2016, 18(5): 65-69.
- [32] PENG X J, LIU N, WANG M X, *et al.* Recent advances of kinetic model in the separation of essential oils by microwave-assisted hydrodistillation[J]. Industrial Crops and Products, 2022, 187: 115418.

(上接第 2518 页)

- [32] AMBASHTA R D, REPO E, SILLANPÄÄ M. Degradation of tributyl phosphate using nanopowders of iron and iron-nickel under the influence of a static magnetic field[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(21): 11771-11777.
- [33] CHEN B, FANG C, LIU P, *et al.* Rhodium-catalyzed enantioselective radical addition of CX<sub>4</sub> reagents to olefins[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56(30): 8780-8784.
- [34] ECKENHOFF W, PINTAUER T. Copper catalyzed atom transfer radical addition (ATRA) and cyclization (ATRC) reactions in the presence of reducing agents[J]. Catalysis Reviews, 2010, 52(1): 1-59.
- [35] ZHANG N, BLOWERS P, FARRELL J. Ab initio study of carbon-chlorine bond cleavage in carbon tetrachloride[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(2): 612-617.
- [36] BELLESIA F, FORTI L, GALLINI E, *et al.* Telechelic oligomers by halogen atom transfer radical addition[J]. Tetrahedron, 1998, 54(27): 7849-7856.
- [37] LU T, CHEN Q X. Independent gradient model based on Hirshfeld partition: A new method for visual study of interactions in chemical systems[J]. Journal of Computational Chemistry, 2022, 43(8): 539-555.
- [38] GUAN J, LUO Y C, WANG Q Y, *et al.* Copper-catalyzed asymmetric hydrogenation of unsymmetrical ortho-Br substituted benzophenones[J]. Angewandte Chemie-international Edition, 2024, 63: e202416313.
- [39] LIU N, CHEN F, TAO S, *et al.* Hydrogen bond donors promoted organocatalyzed cycloaddition of CO<sub>2</sub> with epoxides[J]. Chinese Science Bulletin, 2020, 65(31): 3373-3388.