

铁催化过氧化氢氧化端炔合成羧酸类化合物

俞星辰,肖亚平,韩 维

(南京师范大学化学与材料科学学院,江苏 南京 210023)

[摘要] 报道了一种简单铁盐催化过氧化氢氧化断裂端炔合成羧酸的方法. 以 4-氯苯乙炔(1a)作为模板底物,采用过氧化氢为氧化剂,探究不同铁催化剂、促进剂、溶剂、温度对羧酸产率的影响. 研究表明:FeCl₂ 为催化剂、过氧化氢为氧化剂、冰醋酸为促进剂、乙腈-水(3:1)为溶剂、温度为 50 ℃时是最优反应条件. 在此基础上,探究不同炔类化合物对该反应体系的适应性. 结果表明:苯乙炔类化合物氧化裂解生成羧酸的产率较高,和官能团相容性好. 对反应机理也进行了初步的研究.

[关键词] 炔烃,过氧化氢,铁催化,氧化裂解,羧酸

[中图分类号] O62 [文献标志码] A [文章编号] 1001-4616(2020)02-0029-05

Iron-Catalyzed Oxidative Cleavage of Terminal Alkynes to Carboxylic Acids with Hydrogen Peroxide

Yu Xingchen, Xiao Yaping, Han Wei

(School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

Abstract: An iron-catalyzed oxidative cleavage of alkynes to corresponding carboxylic acids with hydrogen peroxide as oxidant is reported. Using 4-chlorophenylacetylene (1a) as model substrate to optimize reaction conditions shows that optimal result can be obtained with FeCl₂ as the catalyst, H₂O₂ as the oxidant, and acetic acid as the promoter in acetonitrile-water(3:1) at 50 ℃. Under the optimized reaction conditions, a variety of acetylene compounds have been examined. Terminal arylalkynes provide superior yields with broad functional group compatibility. Preliminary Mechanistic studies have also been performed.

Key words: alkynes, hydrogen peroxide, iron catalysis, oxidative cleavage, carboxylic acids

羧酸类化合物是有机合成中重要的中间体,广泛应用于合成医药、天然产物、农药、聚合物和染料^[1-6]. 因此,发展新方法合成羧酸类化合物引起了广泛关注. 传统合成羧酸的方法是通过烯烃或炔烃的臭氧分解^[7-8],或用 NaIO₄ 和氧化剂先将烯烃或炔烃二羟基化,再氧化裂解二醇的两步法^[9]. 由于烯烃和炔烃较为广泛地存在于自然资源(如煤炭和石油)中,因此使用烯烃或炔烃作为原料,氧化裂解生成羧酸化合物具有重要的研究价值^[10-11].

已报导的炔烃氧化裂解生成羧酸的反应中,氧化剂主要有高锰酸钾(KMnO₄)^[12]、高碘酸钠(NaIO₄)^[13]、叔丁基过氧化氢(TBHP)^[14]、间氯过氧苯甲酸^[15]、高碘试剂^[16]和过氧硫酸氢钾复合盐(Oxone)^[17-18]. 它们的使用通常会导致大量固体废物的产生、反应成本高或安全性问题. 研究更加环境友好的氧化剂是氧化反应领域重要的研究方向之一^[19]. 过氧化氢是公认的一种环境友好的氧化剂,发生氧化反应后产生的唯一副产物是环境友好的水. 因此,发展过氧化氢为氧化剂进行氧化反应的研究备受青睐^[20]. 然而遗憾的是,过氧化氢为氧化剂进行氧化炔为羧酸的报道甚少,而且需要用到价格昂贵的甲基三氧化铈为催化剂^[21]. 在众多过渡金属催化剂中,铁催化剂被公认为一种理想的催化剂,因为它价格低廉、来源广泛(为地壳中含量第二大的金属),和生物相容性好. 因此,发展铁催化的过氧化氢氧化裂解炔合成羧酸的反应

收稿日期:2019-08-08.

基金项目:国家自然科学基金项目(21776139、21302099).

通讯作者:韩维,博士,教授,研究方向:有机合成新方法研究. E-mail: hanwei@njnu.edu.cn;肖亚平,博士,副教授,研究方向:有机合成化学. E-mail: xiaoyaping@njnu.edu.cn

具有重要的研究意义.

本文研究了一种无需配体参与的铁催化过氧化氢氧化断裂端炔合成羧酸的合成方法. 该方法具有经济、环境友好、简单易行和官能团相容性好的优势.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

^1H NMR 和 ^{13}C NMR 使用 Bruker AVANCE-400 型核磁共振仪进行测试. 所有药品和试剂均为市售分析纯或化学纯. 柱层析所用硅胶粒度为 200~300 目.

1.2 实验方法

通用的反应步骤: 在反应瓶中加入氯化亚铁(0.05 mmol)、乙腈(3 mL)、水(1 mL)、炔 1(0.5 mmol)、冰醋酸(0.75 mmol), 搅拌均匀后, 加入过氧化氢(1.5 mmol), 加热至 50 $^{\circ}\text{C}$, 反应 3 h. 用薄层色谱法(TLC)跟踪反应进程, 待反应完全后, 用乙酸乙酯萃取(10 mL \times 3), 用饱和食盐水洗涤(10 mL \times 3), 无水硫酸钠干燥, 减压蒸馏除去溶剂, 使用柱层析分离, 得到目标产物 2.

以对氯苯甲酸(2a)的合成为例: 在反应瓶中加入氯化亚铁(6.4 mg, 0.05 mmol)、乙腈(3 mL)、水(1 mL)、炔 1a(69.7 mg, 98%, 0.5 mmol)、冰醋酸(43 μL , 0.75 mmol), 搅拌均匀后, 加入过氧化氢(130 μL , 35%, 1.5 mmol), 加热至 50 $^{\circ}\text{C}$, 反应 3 h. 用薄层色谱法(TLC)跟踪反应进程, 待反应完全后, 用乙酸乙酯萃取(10 mL \times 3), 用饱和食盐水洗涤(10 mL \times 3), 无水硫酸钠干燥, 减压蒸馏除去溶剂, 使用柱层析分离, 得到目标产物 2a. 白色固体, 产率 70%. ^1H NMR(400 MHz, Acetone- d_6) δ 8.05(d, J =8.6 Hz, 2H), 7.57(d, J =8.6 Hz, 2H); ^{13}C NMR(100 MHz, Acetone- d_6) δ 165.9, 138.6, 131.3, 129.4, 128.7. (其它产物的表征数据均与标准谱图对照, 表明其结构的正确性.)

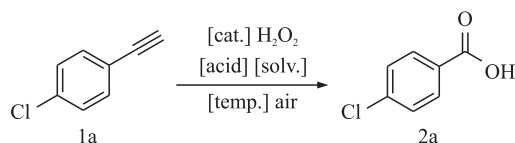
2 结果与讨论

2.1 条件筛选

以 4-氯苯乙炔(1a)为底物, 乙腈-水(3:1)混合溶液为溶剂, 过氧化氢为氧化剂, 醋酸为促进剂, 固定 4-氯苯乙炔(1a)/过氧化氢投料比为 1:3, 首先探究在无金属催化条件下 1a 的氧化, 反应 3 h 后没有产物形成(表 1, 条目 7). 基于本课题组在铁催化方面的研究基础^[22-23], 接着探究了多种铁催化剂如氯化亚铁、硫酸亚铁、乙酰丙酮亚铁、醋酸亚铁、三氯化铁、二茂铁等对反应的影响(表 1, 条目 1~6). 从表中可以看出, 除了 $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ 之外, 其它铁催化剂都取得了一定的催化效果, 其中以氯化亚铁的催化效果最优, 2a 的产率达到 70%(表 1, 条目 1).

表 1 对氯苯乙炔氧化条件的优化^a

Table 1 Screening conditions for the oxidation of 4-chlorophenylacetylene



条目	催化剂	酸	溶液	温度/ $^{\circ}\text{C}$	产率/%	条目	催化剂	酸	溶液	温度/ $^{\circ}\text{C}$	产率/%
1	FeCl_2	AcOH	$\text{MeCN-H}_2\text{O}$ (3:1)	50	70	11	FeCl_2	PivOH	$\text{MeCN-H}_2\text{O}$ (3:1)	50	66
2	FeSO_4	AcOH	$\text{MeCN-H}_2\text{O}$ (3:1)	50	60	12	FeCl_2	TsOH	$\text{MeCN-H}_2\text{O}$ (3:1)	50	57
3	$\text{Fe}(\text{acac})_2$	AcOH	$\text{MeCN-H}_2\text{O}$ (3:1)	50	32	13	FeCl_2	AcOH	MeCN	50	43
4	$\text{Fe}(\text{OAc})_2$	AcOH	$\text{MeCN-H}_2\text{O}$ (3:1)	50	trace	14	FeCl_2	AcOH	H_2O	50	10
5	FeCl_3	AcOH	$\text{MeCN-H}_2\text{O}$ (3:1)	50	63	15	FeCl_2	AcOH	$\text{MeCN:H}_2\text{O}$ (1:1)	50	53
6	Ferrocene	AcOH	$\text{MeCN-H}_2\text{O}$ (3:1)	50	10	16	FeCl_2	AcOH	$\text{MeCN-H}_2\text{O}$ (4:1)	50	64
7	—	AcOH	$\text{MeCN-H}_2\text{O}$ (3:1)	50	0	17	FeCl_2	AcOH	$\text{DCE:H}_2\text{O}$ (3:1)	50	trace
8	FeCl_2	—	$\text{MeCN-H}_2\text{O}$ (3:1)	50	62	18	FeCl_2	AcOH	$\text{Dioxane:H}_2\text{O}$ (3:1)	50	15
9	FeCl_2	HCOOH	$\text{MeCN-H}_2\text{O}$ (3:1)	50	65	19	FeCl_2	AcOH	$\text{MeCN-H}_2\text{O}$ (3:1)	25	65
10	FeCl_2	TFA	$\text{MeCN-H}_2\text{O}$ (3:1)	50	69	20	FeCl_2	AcOH	$\text{MeCN-H}_2\text{O}$ (3:1)	80	62

^a 1a(0.25mmol), 铁催化剂(10%), 过氧化氢(3 当量), 酸(1.5 当量), 溶剂(4 mL), 3 h.

在选定 FeCl_2 为较优催化剂后,对反应体系添加的酸进行了优化. 未加酸 2a 产率相对较低(表 1, 条目 8). 接着考察了多种有机酸如甲酸、乙酸、三氟甲酸、特戊酸、对甲苯磺酸对反应的影响(表 1, 条目 1, 9~12). 虽然其中大部分的酸对反应有一定的促进作用,但都比醋酸的效果差.

然后,对不同的溶剂体系进行优化,在以乙腈为单独溶剂时,1a 的转化率比乙腈-水(3:1)少,2a 的产率仅为 43%(表 1, 条目 13),以水为单独溶剂时,1a 的溶解较差,2a 的产率仅为 10%(表 1, 条目 14). 接着,考察乙腈-水不同比例的混合溶剂对 2a 产率的影响,当乙腈-水(1:1)(表 1, 条目 15)时,底物 1a 的溶解性差,导致 2a 产率降低,说明水的比例过高不利于 2a 的生成. 当乙腈-水(4:1)(表 1, 条目 16)时,2a 的产率比乙腈-水(3:1)稍有下降. 因此,乙腈-水(3:1)为较优反应溶剂. 进一步考查二氯乙烷-水(3:1)、二氧六环-水(3:1)等不同的混合溶剂(表 1, 条目 15~18)对反应的影响,结果较差.

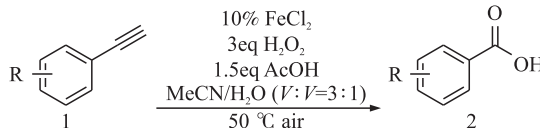
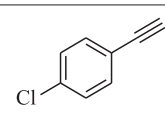
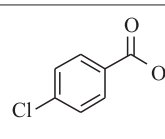
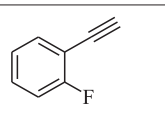
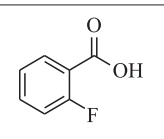
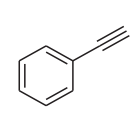
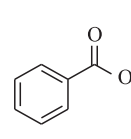
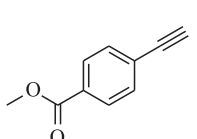
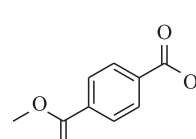
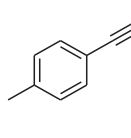
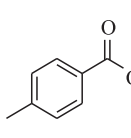
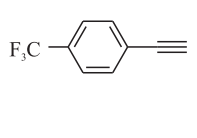
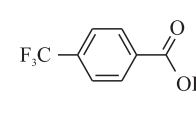
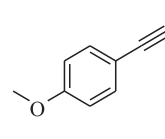
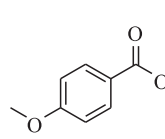
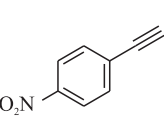
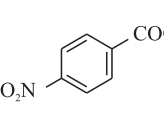
最后,探究了不同温度对反应的影响(表 1, 条目 19~20). 室温反应的速率变慢,反应效果适中;提高反应的温度到 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 虽能增加反应速率,但反应选择性变差.

2.2 反应适用性研究

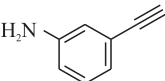
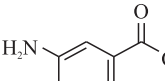
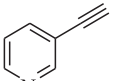
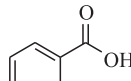
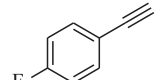
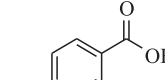
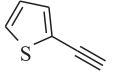
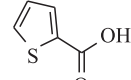
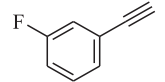
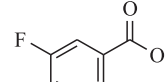
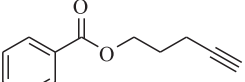
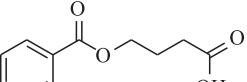
紧接着,在最优反应条件下,探究炔类化合物的适应性,反应结果见表 2. 无论苯环上连有吸电子基团、给电子基团或无取代基的炔类化合物,都能取得较好的反应收率(表 2, 条目 1~11, 产率 60%~73%), 而且相同反应条件下缺电子的炔和富电子的炔取得了类似的反应效果,表明电子效应的影响对该反应影响较小. 其中,对位、间位和邻位氟取代的苯乙炔同样给出了类似的反应结果,表明取代基的位置对反应的影响较小(表 2, 条目 6~8). 同时,反应的官能团相容性好,如氯、甲基、甲氧基、氨基、氟、酯基、三氟甲基、硝基和吡啶基(表 2, 条目 1 和 3~12). 值得一提的是,氨基和吡啶基通常难于兼容于氧化反应体系中,因为它们都易于被氧化或毒化催化剂(表 2, 条目 5 和 12). 此外,需要指出的是,乙炔基噻吩 1m 和脂肪端炔 1n 的反应效果差,产率分别为 25% 和 21%(表 2, 条目 13~14).

表 2 炔类底物的氧化^a

Table 2 Oxidation of alkynes

					
条目	1	2 产率/%	条目	1	2 产率/%
1		 70	8		 65
2		 65	9		 68
3		 60	10		 64
4		 63	11		 68

续表 2 Table 2 continued

条目	1	2	产率/%	条目	1	2	产率/%
5			60	12			71
	1e	2e			1l	2l	
6			73	13			25
	1f	2f			1m	2m	
7			72	14			21
	1g	2g			1n	2n	

^a 反应条件: 1 (0.5 mmol), 氯化亚铁 (10%), 过氧化氢 (3 当量), 酸 (1.5 当量), 溶剂 (4 mL), 50 °C, 3 h.

2.3 反应机理

综合以上实验的结果和根据相关文献报道^[24], 对苯乙炔类化合物氧化反应的机理进行了推测(图 1): 首先, $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化炔 I 为环丙烯中间体 II, 进一步氧化环化为中间体 III^[24]. 随后发生水解开环和脱水过程形成 α -酮醛中间体 IV, 并进一步氧化为 α -酮酸中间体 V, 随后脱羧得到醛中间体 VI. 最后醛中间体 VI 发生氧化反应得到目标产物羧酸 VII.

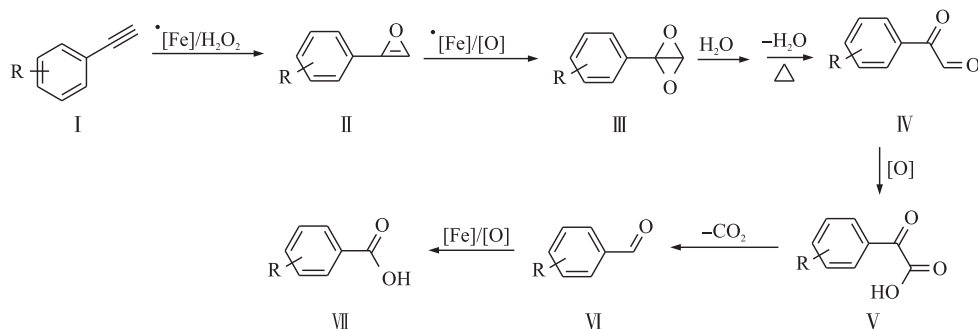


图 1 可能的反应机理

Fig. 1 Proposed mechanism of the oxidation

同时, 进行了机理控制实验: (1) 非末端炔 1o 在标准条件下反应得到二酮产物 2o, 但未得到羧酸产物 2b[图 2 反应式(1)]. 这是因为按照上述机理 1o 无法形成 α -酮醛中间体, 导致无法进一步被氧化成羧基和发生脱羧形成羧酸产物; (2) 苯甲醛 1b' 为原料可以得到高产率的苯甲酸 2b[图 2 反应式(2)]. 表明芳醛为可能为反应中间体, 符合上述机理. 这些实验证据进一步表明推测的反应机理具有一定的合理性.

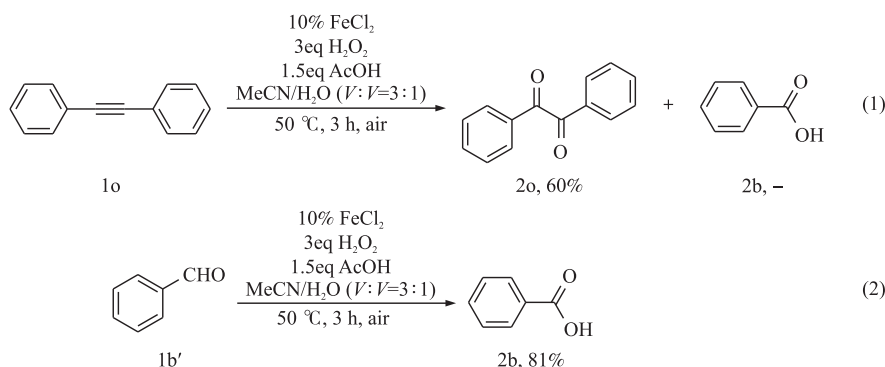


图 2 机理控制实验

Fig. 2 Control experiments

3 结论

本文以过氧化氢为氧化剂、使用控制单因素变量法,探究不同铁催化剂、促进剂、溶剂、温度对炔炔氧化裂解生成羧酸产率的影响. 结果表明,最优条件为:氯化亚铁为催化剂、醋酸为促进剂、乙腈-水(3:1)混合溶液为溶剂、反应温度为 50 ℃. 在最优反应条件下,芳香端炔取得了较优的反应效果. 值得一提的是,氨基和吡啶基也能较好地兼容于该反应体系. 该方法经济有效、环境友好和简单易行,无论是在实验室,还是工业生产上都具有好的应用价值.

[参考文献]

- [1] FLOSS H G, BEALE J M. Biosynthetic studies on antibiotics[J]. *Angewandte chemie international edition*, 1989, 28(2): 146-177.
- [2] BALKENHOHL F, BUSSCHE H C, LANSKY A, et al. Combinatorial synthesis of small organic molecules[J]. *Angewandte chemie international edition*, 1996, 35(20): 2288-2337.
- [3] CHONG J, PIERREL M, ATANASSOVA R, et al. Free and conjugated benzoic acid in tobacco plants and cell cultures induced accumulation upon elicitation of defense responses and role as salicylic acid precursors[J]. *Plant physiology*, 2001, 125(1): 318-328.
- [4] NICOLAOU K C, CHEN J, EDMONDS D, et al. Recent advances in the chemistry and biology of naturally occurring antibiotics[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2009, 48(4): 660-719.
- [5] GERBERICH H R, SEAMAN G C. Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology[M]. New York: John Wiley & Sons, 2004.
- [6] BENZ P, MUNTWYLER R, WOHLGEMUTH R. Chemoenzymatic synthesis of chiral carboxylic acids via nitriles[J]. *Journal of chemical technology and biotechnology*, 2007, 82(12): 1087-1098.
- [7] BAILEY P S. The reactions of ozone with organic compounds[J]. *Chemical reviews*, 1958, 58(5): 925-1010.
- [8] CRIEGEE R. Mechanism of ozonolysis[J]. *Angewandte chemie international edition*, 1975, 14(11): 745-752.
- [9] CARLSEN P H J, KATSUKI T, MARTIN V S, et al. A greatly improved procedure for ruthenium tetroxide catalyzed oxidations of organic compounds[J]. *The journal of organic chemistry*, 1981, 46(19): 3936-3938.
- [10] YUN H, DANISHEFSKY S J. Straightforward synthesis of panaxytriol: an active component of red ginseng[J]. *The journal of organic chemistry*, 2003, 68(11): 4519-4522.
- [11] YUN H, CHOU T C, DONG H, et al. Total synthesis as a resource in drug discovery: the first in vivo evaluation of panaxytriol and its derivatives[J]. *The journal of organic chemistry*, 2005, 70(25): 10375-10380.
- [12] SRINIVASAN N S, LEE D G. Preparation of 1,2-diketones: oxidation of alkynes by potassium permanganate in aqueous acetone[J]. *The journal of organic chemistry*, 1979, 44(9): 1574-1574.
- [13] ZHONG Y Q, XIAO H Q, YI X Y. Synthesis, structural characterization and catalysis of ruthenium(II) complexes based on 2,5-bis(2'-pyridyl) pyrrole ligand[J]. *Dalton transactions*, 2016, 45: 18113-18119.
- [14] SHAIKH T M, HONG F E. Iron-catalyzed oxidative cleavage of olefins and alkynes to carboxylic acids with aqueous tert-butyl hydroperoxide[J]. *Advanced synthesis and catalysis*, 2011, 353(9): 1491-1496.
- [15] MIYAMOTO K, SEI Y, YAMAGUCHI K, et al. Iodomesitylene-catalyzed oxidative cleavage of carbon-carbon double and triple bonds using m-chloroperbenzoic acid as a terminal oxidant[J]. *Journal of the American chemical society*, 2009, 131(4): 1382-1383.
- [16] MORIARTY R M, PENMASTA R, AWASTHI A K, et al. Mild oxidative cleavage of alkynes using [bis(trifluoroacetoxy)iodo] pentafluorobenzene[J]. *The journal of organic chemistry*, 1988, 53(26): 6124-6125.
- [17] LEE K, KIM Y H, HAN S B, et al. Osmium replica of mesoporous silicate mcm-48: efficient and reusable catalyst for oxidative cleavage and dihydroxylation reactions[J]. *Journal of the American chemical society*, 2003, 125(23): 6844-6845.
- [18] KUMAR K A A, VENKATESWARLU V, VISHWAKARMA R A, et al. A metal-free approach to carboxylic acids by oxidation of alkyl, aryl, or heteroaryl alkyl ketones or arylalkynes[J]. *Synthesis*, 2015, 47(20): 3161-3168.
- [19] BACKVALL J E. Modern oxidation methods[M]. 2nd ed. Wein-herm: Wiley-VCH, 2011.
- [20] NOYORI R. Pursuing practical elegance in chemical synthesis[J]. *Chemical communications*, 2005, 14: 1807-1811.
- [21] ZHU Z L, ESPENSON J H. Oxidation of alkynes by hydrogen peroxide catalyzed by methylrhenium trioxide[J]. *The journal of organic chemistry*, 1995, 60(24): 7728-7732.

(下转第 42 页)

- tion control practices advisory committee guideline for the prevention of surgical site infection(2017): a summary, review, and strategies for implementation[J]. American journal of infection control, 2018, 46(6): 602–609.
- [3] BRUSSOW H. Infection therapy: the problem of drug resistance and possible solutions[J]. Microbial biotechnology, 2017, 10(5): 1041–1046.
- [4] WENCEWICZ T A. New antibiotics from Nature's chemical inventory[J]. Bioorganic medicinal chemistry, 2016, 24(24): 6227–6252.
- [5] HOQUE J, BHATTACHARJEE B, PRAKASH R G, et al. Dual function injectable hydrogel for controlled release of antibiotic and local antibacterial therapy[J]. Biomacromolecules, 2018, 19(2): 267–278.
- [6] PAL A, VERNON B L, NIKKHAH M. Therapeutic neovascularization promoted by injectable hydrogels[J]. Bioactive materials, 2018, 3(4): 389–400.
- [7] NASITHA I A, KRISHNAKUMAR K, DINESHKUMAR B. Hydrogel in pharmaceuticals: a review[J]. Indo American journal of pharmaceutical sciences, 2016, 3(3): 265–270.
- [8] PARHI R. Cross-linked hydrogel for pharmaceutical applications: a review[J]. Advanced pharmaceutical bulletin, 2017, 7(4): 515–530.
- [9] AHMAD M, RAI S M, MAHMOOD A. Hydrogel microparticles as an emerging tool in pharmaceutical field: a review[J]. Advances in polymer technology, 2016, 35(2): 121–128.
- [10] DOUGLAS T E L, DZIADEK M, SCHIETSE J, et al. Pectin-bioactive glass self-gelling, injectable composites with high antibacterial activity[J]. Carbohydrate polymer, 2019, 205: 427–436.
- [11] ZHANG H H, NIE W, WANG H K, et al. Preparation and experimental dust suppression performance characterization of a novel guar gum-modification-based environmentally-friendly degradable dust suppressant[J]. Powder technology, 2018, 339: 314–325.
- [12] LIU Y, HSU S H. Synthesis and biomedical applications of self-healing hydrogels[J]. Frontiers in chemistry, 2018, 6: 00449.
- [13] VIDAL C A G, PAWLIK M. Molecular weight effects in interactions of guar gum with talc[J]. International journal of mineral processing, 2015, 138: 38–43.
- [14] PRABAHARAN M. Prospective of guar gum and its derivatives as controlled drug delivery systems[J]. International journal of biological macromolecules, 2011, 49(2): 117–124.
- [15] 梁耀东, 陈创前, 李步南. 妥布霉素对刚果红的褪色反应及其分析应用[J]. 西安科技大学学报, 2013, 33(1): 96–100.
- [16] 陈咏梅, 董坤, 刘振齐, 等. 高强度双网络高分子水凝胶: 性能、进展及展望[J]. 中国科学: 技术科学, 2012, 42(8): 859–873.
- [17] LIU H C, SUI X F, XU H, et al. Self-healing polysaccharide hydrogel based on dynamic covalent enamine bonds[J]. Macromolecular materials & engineering, 2016, 301(6): 725–732.
- [18] ZHANG Y L, YANG B, XU L X, et al. Self-healing hydrogels based on dynamic chemistry and their biomedical applications[J]. Acta chimica sinica, 2013, 71(4): 485–492.
- [19] LAKES A L, PEYYALA R, EBERSOLE J L, et al. Synthesis and characterization of an antibacterial hydrogel containing covalently bound vancomycin[J]. Biomacromolecules, 2014, 15(8): 3009–3018.

[责任编辑: 顾晓天]

(上接第33页)

- [22] LIU B B, CHENG L, HU P H, et al. Iron-catalyzed oxidative C-C(vinyl) σ -bond cleavage of allylarenes to aryl aldehydes at room temperature with ambient air[J]. Chemical communications, 2019, 55: 4817–4820.
- [23] HU P H, TAN M X, CHENG L, et al. Bio-inspired iron-catalyzed oxidation of alkylarenes enables late-stage oxidation of complex methylarenes to arylaldehydes[J]. Nature communications, 2019, 10: 2425(1–9).
- [24] Enthaler S. The iron-catalyzed oxidation of alkynes-1,2-dione formation versus oxidative cleavage—a matter of temperature[J]. ChemCatChem, 2011, 3(12): 1929–1934.

[责任编辑: 顾晓天]