

可见光诱导铁催化苄基醇氧化

徐文耀¹, 杨士磊¹, 于晓强^{1*}, 石文华^{2*}

(1. 大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116023; 2. 广东南天司法鉴定所, 广东 深圳 518026)

摘要: 室温下, 以 0.3 mmol 苄基醇 (1-苯基乙醇, I a) 为反应底物、空气中的氧气为氧化剂、FeCl₃ 为光催化剂, 光诱导催化合成苯乙酮。考察了不同催化剂及用量、反应溶剂、光源 (10 W) 波长和反应时间对苯乙酮 (II a) 产率的影响, 探究了在最佳反应条件下制备醛、酮类化合物的底物适用性。产物经 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 确认。对反应机理进行了推测。结果表明, 在以 FeCl₃ 为催化剂 (用量为 I a 物质的量的 10%)、1 mL 乙腈为溶剂、400 nm 波长光源 (10 W) 照射 12 h 的最佳反应条件下, II a 的产率为 88%。该反应条件适用于其他 8 种醛、酮类化合物 (二苯甲酮、苯甲醛、对甲基苯甲醛、对羟基苯甲醛、2-氨基苯甲醛、1-萘甲醛、2-吡啶甲醛、2-噻吩甲醛) 的合成, 产率为 16%~76%。芳环取代基上的电子效应对反应有重要影响, Fe(III) 催化剂 (FeCl₃) 和光照是苄基醇氧化合成醛、酮类化合物的必要条件, 苄基醇与 Fe(III) 进行配位形成的配合物在光照条件下发生配体到金属电荷转移的活化过程是反应的关键。

关键词: 空气; 光催化; 铁催化; 醇氧化; 绿色合成; 精细化工中间体

中图分类号: O621.251 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 03-0692-05

Visible-light-induced iron-catalyzed oxidation of benzyl alcohols

XU Wenyao¹, YANG Shilei¹, YU Xiaoqiang^{1*}, SHI Wenhua^{2*}

(1. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116023, Liaoning, China; 2. Guangdong Nantian Institute of Forensic Science, Shenzhen 518026, Guangdong, China)

Abstract: Acetophenone was synthesized through photo induced catalysis at room temperature using 0.3 mmol benzyl alcohol (1-phenylethanol, I a) as substrate, oxygen in the air as oxidant and FeCl₃ as photocatalyst. The effects of catalyst type as well as dosage, reaction solvent, light source wavelength (10 W) and reaction time on the yield of acetophenone (II a) were analyzed. The suitability of substrates for preparation of aldehydes and ketones under the optimal reaction conditions was evaluated, with the product confirmed by ¹H NMR as well as ¹³C NMR, and the reaction mechanism was speculated. The results showed that under the optimal conditions of FeCl₃ as catalyst (10% of the amount of substance of I a), 1 mL acetonitrile as solvent and irradiation with 400 nm wavelength light source (10 W) for 12 h, the yield of product II a was 88%. This reaction condition was suitable for the synthesis of other 8 aldehydes and ketones (benzophenone, benzaldehyde, *p*-methylbenzaldehyde, *p*-hydroxybenzaldehyde, 2-aminobenzaldehyde, 1-naphthalene formaldehyde, 2-pyridinaldehyde, 2-thiophenaldehyde), and the yields were ranging 16%~76%. Fe(III) catalyst (FeCl₃) and light were the necessary conditions for the synthesis of aldehydes and ketones by oxidation of benzyl alcohols. The activation process of ligand to metal charge transfer of the complexes formed by the coordination of benzyl alcohols and Fe(III) under light irradiation was the key to the reaction.

Key words: air; photocatalysis; iron catalysts; oxidation of alcohols; green synthesis; fine chemical intermediates

收稿日期: 2023-12-09; 定用日期: 2024-01-22; DOI: 10.13550/j.jxhg.20231056

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22271039); 中央高校基本科研业务费专项资金项目 (DUT23LAB611); 国家重点研发计划项目 (2022YFB3806500)

作者简介: 徐文耀 (1997—), 男, 硕士生, E-mail: 15649983334@163.com。联系人: 于晓强 (1976—), 男, 教授, E-mail: yuxiaoqiang@dlut.edu.cn; 石文华 (1978—) 女, 博士, E-mail: wenhua_s@163.com。

醛、酮类化合物广泛存在于天然产物和药物分子中,是非常重要的精细化工中间体^[1-2]。目前,合成醛、酮类化合物最主要的方法是醇的氧化,尤其是利用氧气(O₂)作为氧化剂的醇氧化反应已成为有机合成领域的研究热点。使用多相催化(Au^[3]、Co^[4]、Pd^[5]等)方法活化分子氧实现醇氧化技术已日趋成熟,具有高效、催化剂可重复使用等优点。但该类反应通常需要高温高压,生产过程耗能严重,与绿色化学发展理念不符。

近年来,绿色环保的可见光催化有机合成反应得到了长足发展^[6],因此,也将其应用到醇氧化合成醛、酮类化合物中,但是该法往往依赖于昂贵的可见光催化剂(Ru^[7]、Ir^[8]、吡啶盐^[9]等)。所以,开发廉价可见光催化体系进行醇氧化制备醛、酮类物质,仍是化学工作者追求的重要目标。铁(Fe)作为价格低廉的过渡金属,具有环境友好且储量丰富等优点^[10],利用铁盐来代替昂贵的可见光催化剂,实现温和条件下醇氧化合成醛、酮类化合物,是一条理想的途径。

基于课题组前期进行的一系列铁催化的研究^[11-13],本文拟以空气中的O₂为氧化剂,在可见光照射下,铁催化剂与醇类化合物进行配位,通过配体到金属电荷转移(LMCT)过程进行活化,进而得到醛、酮类目标产物。以期为廉价的可见光催化醇氧化制备醛、酮类化合物的路线开发提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1-苯基乙醇、二苯基甲醇、苯甲醇、对甲基苯甲醇、对羟基苯甲醇、2-氨基苯甲醇、1-萘甲醇、2-吡啶甲醇、2-噻吩甲醇、氯化铁(FeCl₃)、氯化亚铁(FeCl₂)、溴化铁(FeBr₃)、乙酰丙酮铁[Fe(acac)₃]、甲苯、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、乙腈(MeCN)、二氯甲烷(DCM)、四氢呋喃(THF)等,化学纯,安耐吉化学。

Brucker-400 MHz型核磁共振波谱仪(NMR),瑞士Bruker公司;WP-TEC-1020 HSL型光化学平行反应仪,西安华泰科思公司。

1.2 合成方法

1.2.1 模型反应

选用1-苯基乙醇(I a)氧化合成苯乙酮(II a)作为模型反应,具体步骤为:向25 mL干燥的石英玻璃管中依次加入36.6 mg(0.3 mmol)1-苯基乙醇,4.8 mg(0.03 mmol)FeCl₃和1 mL MeCN,在空气氛围下封闭反应器,在400 nm光源(10 W)照射下,磁力搅拌、室温反应12 h。反应结束后,反应液通过硅藻土过滤,用DCM洗涤,收集滤液并浓

缩得到粗产物,用硅胶柱层析进行分离提纯〔洗脱剂为*V*(石油醚):*V*(乙酸乙酯)=10:1〕,得到目标产物苯乙酮(II a)。

1.2.2 反应条件优化

按1.2.1节实验方法,考察铁盐催化剂类型〔FeCl₂、Fe(acac)₃、FeBr₃和FeCl₃〕和用量(0.015、0.03、0.06 mmol)、溶剂(MeCN、甲苯、DMF、THF和DCM)、光源(360、385、400、425 nm)、反应时间(6、12、18 h)对1-苯基乙醇氧化合成苯乙酮产率的影响,在考察单一因素时,固定其他条件不变。

1.2.3 克级放大

选用1-苯基乙醇(I a)氧化合成苯乙酮(II a)作为模型反应进行克级放大实验。具体步骤为:向50 mL干燥的石英玻璃管中依次加入1.04 g(8.5 mmol)1-苯基乙醇,136 mg(0.85 mmol)FeCl₃和10 mL MeCN,空气氛围用橡胶塞封闭石英管,插上针头保持空气流通并且每隔2 h打开橡胶塞置换空气,在400 nm光源(10 W)照射下,磁力搅拌、室温反应18 h。反应结束后,处理方法与1.2.1节一致。

1.2.4 底物适用性考察

采用1.2.1节方法步骤,分别以二苯基甲醇(I b)、苯甲醇(I c)、对甲基苯甲醇(I d)、对羟基苯甲醇(I e)、2-氨基苯甲醇(I f)、1-萘甲醇(I g)、2-吡啶甲醇(I h)、2-噻吩甲醇(I i)为原料,分别合成二苯甲酮(II b)、苯甲醛(II c)、对甲基苯甲醛(II d)、对羟基苯甲醛(II e)、2-氨基苯甲醛(II f)、1-萘甲醛(II g)、2-吡啶甲醛(II h)、2-噻吩甲醛(II i)。

苯乙酮(II a):无色液体,产量31.7 mg,产率88%。¹HNMR(400 MHz, CDCl₃), δ: 7.99~7.92 (m, 2H), 7.58~7.51 (m, 1H), 7.46 (dd, *J* = 8.3、6.9 Hz, 2H), 2.60 (s, 3H)。¹³CNMR(100 MHz, CDCl₃), δ: 198.3, 137.3, 133.2, 128.7, 128.4, 26.8。

二苯甲酮(II b):白色固体,产量37.1 mg,产率68%, m.p. 48~50 °C(文献值^[14]48~50 °C)。¹HNMR(400 MHz, CDCl₃), δ: 7.82~7.79 (m, 4H), 7.60~7.56 (m, 2H), 7.49~7.45 (m, 4H)。¹³CNMR(100 MHz, CDCl₃), δ: 196.6, 137.4, 132.3, 129.2, 128.2。

苯甲醛(II c):无色液体,产量22.3 mg,产率70%。¹HNMR(400 MHz, CDCl₃), δ: 9.98 (s, 1H), 7.83~7.81 (m, 2H), 7.60~7.58 (m, 1H), 7.50~7.46 (m, 2H)。¹³CNMR(100 MHz, CDCl₃), δ: 192.3, 136.2, 134.3, 129.6, 128.9。

对甲基苯甲醛(II d):无色液体,产量13.7 mg,产率38%。¹HNMR(400 MHz, CDCl₃), δ: 9.96 (s, 1H),

7.78 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.33 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 2.43 (s, 3H)。 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3), δ : 191.9, 145.5, 134.2, 129.8, 129.7, 21.8。

对羟基苯甲醛 (II e): 黄色固体, 产量 7.4 mg, 产率 22%, m.p. 113~115 °C (文献值^[15]113~116 °C)。 ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$), δ : 10.63 (s, 1H), 9.79 (s, 1H), 7.76 (m, 2H), 6.93 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H)。 ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$), δ : 191.4, 163.8, 132.6, 128.9, 116.3。

2-氨基苯甲醛 (II f): 黄色固体, 产量 5.81 mg, 产率 16%, m.p. 37~38 °C (文献值^[16]36~38 °C)。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ : 9.87 (s, 1H), 7.52~7.44 (m, 1H), 7.35~7.24 (m, 1H), 6.74 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 6.65 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 6.09 (br, 2H)。 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3), δ : 194.0, 149.9, 135.7, 135.1, 118.9, 116.4, 116.1。

1-萘甲醛 (II g): 无色液体, 产量 35.6 mg, 产率 76%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ : 10.39 (s, 1H), 9.26 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 8.08 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 8.00 (dd, $J = 7.2$ 、0.8 Hz, 1H), 7.93 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.72~7.59 (m, 3H)。 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3), δ : 193.6, 136.7, 135.3, 133.8, 131.5, 130.6, 129.1, 128.5, 127.0, 124.89, 124.88。

2-吡啶甲醛 (II h): 黄色液体, 产量 16.1 mg, 产率 50%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ : 10.08 (s, 1H), 8.79 (d, $J = 4.7$ Hz, 1H), 7.96 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.90~7.84 (m, 1H), 7.52 (m, 1H)。 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3), δ : 193.4, 152.8, 150.2, 137.1, 127.9, 121.7。

2-噻吩甲醛 (II i): 黄色液体, 产量 15.1 mg, 产率 45%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ : 9.95 (s, 1H), 7.78 (dd, $J = 11.8$ 、4.2 Hz, 2H), 7.22 (t, $J = 4.3$ Hz, 1H)。 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3), δ : 183.0, 144.1, 136.3, 135.1, 128.3。

2 结果与讨论

2.1 合成条件优化

表 1 为反应条件 (铁盐催化剂类型和用量、溶剂、光源、反应时间) 对 1-苯基乙醇 (0.3 mol) 氧化合成苯乙酮的影响, 讨论如下。

2.1.1 铁盐催化剂和用量对苯乙酮产率的影响

由表 1 可知, 在分别以 0.03 mmol FeCl_2 、 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 、 FeBr_3 和 FeCl_3 为催化剂、MeCN 为反应溶剂的条件下, 苯乙酮的产率分别为 8%、22%、73% 和 88%。 FeCl_2 催化能力差, 可归因于其与底物间的 LMCT 过程较慢; 与 FeCl_3 相比, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 在 MeCN 中的溶解性较差, FeBr_3 中的 Fe^{3+} 电子云密度更高。所以, FeCl_3 催化效果最好。而当无铁盐催化剂存在

时, 反应无法进行。

当 FeCl_3 用量为从 0.03 mmol 减少至 0.015 mmol 时, 苯乙酮的产率从 88% 下降为 43%; 而当 FeCl_3 用量增加到 0.06 mmol 时, 苯乙酮的产率 (85%) 略有下降。因为催化剂的量增大后, 部分催化剂没有溶解, 反应液浑浊, 影响体系对光的吸收, 进而影响催化活性。所以, 选择 0.03 mmol FeCl_3 为催化剂。

表 1 反应条件对 1-苯基乙醇氧化合成苯乙酮的影响
Table 1 Effect of reaction conditions on oxidative synthesis of acetophenone from 1-phenylethanol

催化剂		溶剂	光源 波长/nm	反应 时间/h	产率/%
铁盐类型	用量/mmol				
FeCl_2	0.03	MeCN	400	12	8
$\text{Fe}(\text{acac})_3$	0.03	MeCN	400	12	22
FeBr_3	0.03	MeCN	400	12	73
FeCl_3	0.03	MeCN	400	12	88
FeCl_3	0.015	MeCN	400	12	43
FeCl_3	0.06	MeCN	400	12	85
FeCl_3	0.03	甲苯	400	12	12
FeCl_3	0.03	DMF	400	12	18
FeCl_3	0.03	THF	400	12	30
FeCl_3	0.03	DCM	400	12	31
FeCl_3	0.03	MeCN	400	6	49
FeCl_3	0.03	MeCN	400	18	87
FeCl_3	0.03	MeCN	360	12	46
FeCl_3	0.03	MeCN	385	12	48
FeCl_3	0.03	MeCN	425	12	75
—	—	MeCN	400	12	NR
FeCl_3	0.03	MeCN	—	12	NR
$\text{FeCl}_3^{\text{①}}$	0.03	MeCN	400	12	微量

注: ①代表 N_2 氛围; “NR” 代表无反应; “—” 代表无此条件, 下同。

2.1.2 溶剂对苯乙酮产率的影响

由表 1 可知, 当分别以甲苯、DMF、THF 和 DCM 代替 MeCN 为反应溶剂时, 苯乙酮产率均明显下降, 分别为 12%、18%、30% 和 31%。因为甲苯或 DCM 为溶剂时, FeCl_3 的溶解性较差; 而 DMF 或 THF 为溶剂时, 其较强的配位能力严重影响底物与 FeCl_3 发生 LMCT。所以, 以 MeCN 为反应溶剂。

2.1.3 反应时间对苯乙酮产率的影响

由表 1 可知, 当反应时间从 12 h 减至 6 h 时, 苯乙酮产率从 88% 降至 49%; 而反应时间延长至 18 h 时, 苯乙酮产率为 87%, 变化不明显。因为短时间内底物无法完全转化; 在 12 h 时底物已经反应

完毕, 即使延长到 18 h 时, 产率也没有提升。所以, 最佳反应时间为 12 h。

2.1.4 光源波长对苯乙酮产率的影响

由表 1 可知, 当光源波长为 360、385 和 425 nm 时, 苯乙酮的产率分别为 46%、48% 和 75%; 而在无光源的情况下, 反应无法进行。因此, 光源的最佳波长为 400 nm。

由表 1 还可以发现, Fe(III) 催化剂 (FeCl₃) 和光照是 1-苄基乙醇氧化合成苯乙酮的必要条件; 而在 N₂ 气氛下, 只能获得微量的苯乙酮, 表明 O₂ 也是关键的反应条件。

综上, 室温下, 由 0.3 mmol 1-苄基乙醇氧化合成苯乙酮的最佳反应条件为: 以 FeCl₃ 为催化剂 (用量为 1-苄基乙醇物质的量的 10%)、MeCN 为反应溶剂、反应时间 12 h、光源 (10 W) 波长为 400 nm、空气中的 O₂ 为氧化剂。

2.2 克级放大反应和底物适用性分析

当 1-苄基乙醇投料量为 36.6 mg (0.3 mmol) 时, 苯乙酮的产率为 88%; 当将 1-苄基乙醇投料量增大至 1.04 g (8.5 mmol) 时, 苯乙酮的产率为 70%。结果表明, 克级放大实验使苯乙酮产率降低。这可能是因为, 当反应物的量增加, 溶剂增多时, 光照不能完全穿透反应液。

对模型反应的底物进行了拓展实验。其中, 以二苯基甲醇为底物, 目标产物二苯甲酮 (II b) 的产率为 68%; 以苯甲醇为底物, 经氧化生成苯甲醛 (II c) 的产率为 70%; 当底物的芳环对位存在甲基 [对甲基苯甲醇 (I d)]、羟基 [对羟基苯甲醇 (I e)] 等给电子基团时, 对甲基苯甲醛 (II d) 和对羟基苯甲醛 (II e) 的产率有所下降, 分别为 38%、22%, 说明芳环取代基上的电子效应对反应有重要的影响; 当底物为 2-氨基苯甲醇时, 因为空间位阻影响, 2-氨基苯甲醛 (II f) 的产率下降到 16%; 当底物范围扩大到其他芳、杂环底物, 如 1-萘甲醇 (I g)、2-吡啶甲醇 (I h) 和 2-噻吩甲醇 (I i) 时, 仍以 76%、50% 和 45% 的产率得到目标产物 1-萘甲醛 (II g)、2-吡啶甲醛 (II h) 和 2-噻吩甲醛 (II i)。

2.3 反应机理推测

基于上述实验结果和相关文献报道^[17-19], 推测可见光诱导 Fe(III) 催化苄基醇氧化反应的可能机理示意图如图 1 所示。

首先, 底物 (I) 与 Fe(III) 进行配位, 形成配合物 A; 然后, 配合物 A 在光照条件下发生配体到 LMCT 过程, 脱 H⁺ 生成自由基 B 物种和 Fe(II); 随后, 在光照条件下, O₂ 与 Fe(II) 经过单电子转移过程形成活性物种 •OOH 并再生 Fe(III); 最后, •OOH 摄取 B 上的 •H, 得到目标产物 (II) 和 H₂O₂, H₂O₂

在光照下分解成 H₂O 和 O₂。

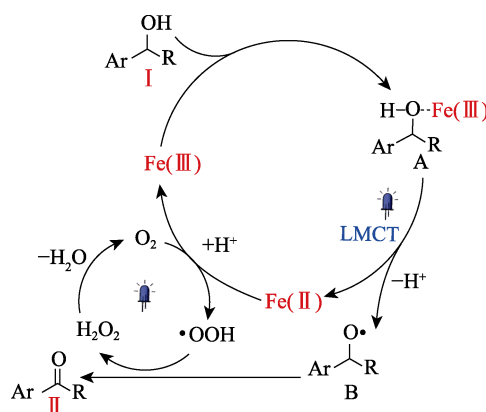


图 1 可见光诱导 Fe(III) 催化苄基醇氧化反应的可能机理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of possible mechanism of visible light induced Fe(III) catalytic oxidation of benzyl alcohol

3 结论

室温下, 以苄醇为原料、空气中的 O₂ 为氧化剂、铁盐催化氧化, 合成了 9 种醛、酮类化合物。以 1-苄基乙醇为反应底物, 考察了不同催化剂及用量、溶剂、光源波长和反应时间对苯乙酮产率的影响, 确定了最佳的反应条件为: 1-苄基乙醇 0.3 mmol、以 0.03 mmol FeCl₃ 为催化剂、1 mL MeCN 为溶剂, 400 nm 波长光源 (10 W) 照射 12 h。底物扩展实验验证了此反应的底物适用性, 芳环取代基上的电子效应对反应有重要影响。Fe(III) 催化剂和光照是 1-苄基乙醇氧化合成苯乙酮的必要条件, 苄基醇与 Fe(III) 进行配位形成的配合物在光照条件下发生配体到 LMCT 的活化过程是本反应的关键。

本文利用可见光诱导反应, 以廉价铁盐为催化剂, 高效清洁且在室温下仅以空气中的 O₂ 为氧化剂, 此法在绿色合成醛、酮类化合物方面具有一定的应用前景。

参考文献:

- [1] AN C N (安超娜), WANG Y Y (王乙颖), LIU M (刘萌), *et al.* Catalytic synthesis of monochlorchalcone and flavone with paeonol as precursor[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(7): 1618-1624.
- [2] WU F T (吴丰田), WU L (吴玲), XIE Z B (谢宗波). Catalytic oxidation of aryl methyl alcohols over carboxylate ionic liquid/O₂[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(3): 689-696.
- [3] MAHYARI M, SHAABANI A, BIDE Y. Gold nanoparticles supported on supramolecular ionic liquid grafted graphene: A bifunctional catalyst for the selective aerobic oxidation of alcohols[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(44): 22509-22517.
- [4] MAO F, QI Z L, FAN H P, *et al.* Heterogeneous cobalt catalysts for selective oxygenation of alcohols to aldehydes, esters and nitriles[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(3): 1498-1503.
- [5] SARINA S, ZHU H, JAATINEN E, *et al.* Enhancing catalytic

- performance of palladium in gold and palladium alloy nanoparticles for organic synthesis reactions through visible light irradiation at ambient temperatures[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(15): 5793-5801.
- [6] CHEUNG K P S, SARKAR S, GEVORGYAN V. Visible light-induced transition metal catalysis[J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(2): 1543-1625.
- [7] PISTRITTO V A, PAOLILLO J M, BISSET K A, *et al.* Oxidation of α -trifluoromethyl and non-fluorinated alcohols *via* the merger of oxoammonium cations and photoredox catalysis[J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2018, 16(25): 4715-4719.
- [8] REN S J, CHENG D P, LI X N, *et al.* Mild oxidation of benzyl alcohols to benzyl aldehydes or ketones catalyzed by visible light[J]. *Tetrahedron Letters*, 2021, 76: 153234.
- [9] PRAMANIK M, CHOUDHURI K, MATHURI A, *et al.* Dithioacetalization or thioetherification of benzyl alcohols using 9-mesityl-10-methylacridinium perchlorate photocatalyst[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(70): 10211-10214.
- [10] WEI D, DARCEL C. Iron catalysis in reduction and hydrometalation reactions[J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(4): 2550-2610.
- [11] TANG J J, YU X Q, WANG Y, *et al.* Interweaving visible-light and iron catalysis for nitrene formation and transformation with dioxazolones[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(30): 16426-16435.
- [12] TANG J J, YAN N, ZHANG Y W, *et al.* Visible-light-induced iron-catalyzed S—N cross-coupling of thiols with dioxazolones[J]. *Green Chemistry*, 2023, 25(19): 7529-7533.
- [13] YANG S L, HE M, WANG Y, *et al.* Visible-light-induced iron-catalyzed reduction of nitroarenes to anilines[J]. *Chemical Communications*, 2023, 59(95): 14177-14180.
- [14] JIANG L Y, MING J J, WANG L Y, *et al.* Visible-light-induced selective aerobic oxidation of sp^3 C—H bonds catalyzed by a heterogeneous AgI/BiVO₄ catalyst[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(4): 1156-1163.
- [15] BAZYAR Z, HOSSEINI-SARVARI M. On/off O₂ switchable photocatalytic oxidative and protodecarboxylation of carboxylic acids[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2019, 84(21): 13503-13515.
- [16] QU Z H, CHEN X, ZHONG S, *et al.* NaI/PPH₃-mediated photochemical reduction and amination of nitroarenes[J]. *Organic Letters*, 2021, 23(14): 5349-5353.
- [17] OH S, STACHE E E. Chemical upcycling of commercial polystyrene *via* catalyst-controlled photooxidation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(13): 5745-5749.
- [18] XUE T, ZHANG Z N, ZENG R. Photoinduced ligand-to-metal charge transfer (LMCT) of Fe alkoxide enabled C—C bond cleavage and amination of unstrained cyclic alcohols[J]. *Organic Letters*, 2022, 24(3): 977-982.
- [19] HE Z X, YIN B, LI X H, *et al.* Photochemical selective oxidation of benzyl alcohols to aldehydes or ketones[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2023, 88(7): 4765-4769.

(上接第 683 页)

- [5] FU Q H, TAN J H, HAN C H, *et al.* Synthesis and curing properties of castor oil-based triglycidyl ether epoxy resin[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2020, 31(11): 1-9.
- [6] WANG Y G (王永贵), WANG J F (汪健锋), DU J H (杜佳慧), *et al.* Curing process and properties of biomass cardanol-based epoxy resin system[J]. *Engineering Plastics Application (工程塑料应用)*, 2020, 48(9): 67-71.
- [7] ANDA A R D, MATTER N, VAHABI H, *et al.* Resorcinol-based epoxy resins hardened with limonene and eugenol derivatives: From the synthesis of renewable diamines to the mechanical properties of biobased thermosets[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(34): 13064-13067.
- [8] QIN J L, LIU H Z, ZHANG P, *et al.* Use of eugenol and rosin as feedstocks for bio-based epoxy resins and study of curing and performance properties[J]. *Polymer International*, 2014, 63(4): 760.
- [9] CAO J (曹骏). Preparation and properties of silicone modified epoxy resins[D]. Hangzhou: Zhejiang University (浙江大学), 2017.
- [10] ZHANG Y (张燕), ZHANG Y F (张云飞), LI Y W (李因文), *et al.* Synthesis and properties of silicone/polyether amine cured epoxy resin[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2014, 31(10): 1188-1214.
- [11] DAI J Y (代金月). Synthesis and properties of bio-based thermosetting resins based on eugenol[D]. Ningbo: Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences (中国科学院大学: 中国科学院宁波材料技术与工程研究所), 2020.
- [12] QIAN D, ZHOU J H, ZHENG J Y, *et al.* Synthesis, curing behaviors and properties of a bio-based trifunctional epoxy silicone modified epoxy thermosets[J]. *Polymers*, 2022, 14(20): 4391.
- [13] CHEN M H, CHENG P, JI Z, *et al.* Recyclable TPA-modified MIL-88-supported ionic Pt as a highly efficient catalyst for alkene hydrosilylation[J]. *ACS Omega*, 2023, 8(14): 13323-13331.
- [14] SUN S Y (孙尚艳), YANG S (杨苏), QIAN J Y (钱佳怡), *et al.* Synthesis and properties of silicone modified eugenol-based epoxy diluent[J]. *Paint & Coatings Industry (涂料工业)*, 2022, 52(2): 26-32.
- [15] TIAN Y Z, WANG Q, SHEN L J, *et al.* A renewable resveratrol-based epoxy resin with high T_g , excellent mechanical properties and low flammability[J]. *Chemical Engineer Journal*, 2020, 383: 123124.
- [16] HE L N (何乐年). Infrared absorption properties of Si—O—Si bonds in plasma-deposited amorphous SiO_x: H films[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology (真空科学与技术)*, 2001(1): 63-66.
- [17] CAO Z L (曹兆林), YAO Y C (姚玉成), TAN J H (谈继淮), *et al.* Preparation and application of epoxy resin derived from protocatechuic acid[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica (复合材料学报)*, 2022, 39(7): 3224-3231.
- [18] SHANG L, ZHANG X P, ZHANG M J, *et al.* A highly active bio-based epoxy resin with multi-functional group: Synthesis, characterization, curing and properties[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(7): 5402-5417.
- [19] LIU S H (刘思慧). Synthesis of biobased biphenyl epoxy oligomer with low viscosity and study on the properties of its cured resin[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology (广东工业大学), 2022.
- [20] HENG Z G, ZENG Z, CHEN Y, *et al.* Silicone modified epoxy resins with good toughness, damping properties and high thermal residual weight[J]. *Journal of Polymer Research*, 2015, 22(11): 203.
- [21] ZHU L Q (朱利清). Study on the properties of epoxy resin based on lignin oxidative degraded products[D]. Hangzhou: Zhejiang A & F University (浙江农林大学), 2021.
- [22] ZHANG T T, TAN J H, HAN X, *et al.* Novel epoxy-ended hyperbranched polyether derived from xylitol as sustainable tougheners for epoxy resin[J]. *Polymer Testing*, 2021, 94: 107053.