

## 氧中心自由基

胡雨潇, 黄冰冰, 常文举\*, 沈杰\*

福州大学化学学院, 福州 350108

**摘要:** 自由基在有机化学中扮演着至关重要的角色, 与碳正离子、碳负离子、卡宾等高能活性中间体共同构筑了有机化学的基石。氧中心自由基, 作为自由基家族中一类特殊且重要的活性中间体, 其独特性质不仅赋予其引发一系列有机反应的能力, 更在医疗健康与环境保护等领域引发了广泛而深入的研究。本文旨在深入剖析并重点介绍四种氧中心自由基——三重态氧气( $\cdot\text{O}_2$ )、羟基自由基( $\text{HO}\cdot$ )、超氧自由基阴离子( $\text{O}_2^{\cdot-}$ )以及烷氧类自由基( $\text{RO}\cdot$ )的物理化学本质特性和多样化的合成策略, 并进一步阐述其在有机合成领域中的具体应用实例与广泛影响。

**关键词:** 自由基; 氧中心自由基; 活性中间体; 绿色化学

**中图分类号:** G64; O6

## Oxygen-Centered Radicals

Yuxiao Hu, Bingbing Huang, Wenju Chang\*, Jie Shen\*

School of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China.

**Abstract:** Free radicals are fundamental in organic chemistry, forming the cornerstone of organic reactions alongside other high-energy intermediates such as carbocations, carbanions, and carbenes. Among these, oxygen-centered radicals represent a particularly unique and important class of active intermediates. Their distinctive properties not only enable them to initiate a variety of organic reactions but also drive extensive research in healthcare and environmental protection. This article aims to thoroughly analyze and highlight the physicochemical properties and diverse synthesis strategies of four key oxygen-centered radicals: triplet oxygen ( $\cdot\text{O}_2$ ), hydroxyl radical ( $\text{HO}\cdot$ ), superoxide anion radical ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ), and alkoxy radical ( $\text{RO}\cdot$ ). Additionally, it elucidates their specific application examples and significant impacts in the field of organic synthesis.

**Key Words:** Free radical; Oxygen-centered radical; Reactive intermediate; Green chemistry

### 1 引言

自由基是指那些具有未成对电子的原子、分子或基团, 由于其独特的电子结构, 自由基具有高反应活性, 在化学反应中扮演着至关重要的角色。1848年, Kolbe发现了电解氧化脱羧反应(图1a), 这是最早记录自由基参与的反应<sup>[1]</sup>。1900年, Gomberg<sup>[2]</sup>在研究三苯卤代甲烷的Wurtz偶联反应时, 发现稳定的三苯甲基自由基(图1b)。1933年, Kharasch等人<sup>[3]</sup>发现自由基的存在可以改变HBr对烯烃加成的区域选择性(图1c), 即大学基础有机化学课程中常提到的过氧化物效应(反马氏规则)。本科《基础有机化学》<sup>[4]</sup>中所涉及到的自由基反应包括: 烷烃的卤化反应、烯烃的自由基加成、格式试剂反应、异丙苯法制备苯酚、苯酚的氧化和醛的自氧化过程等。然而, 这些自由基化学的内容篇幅很少

收稿: 2024-05-31; 录用: 2024-09-05; 网络发表: 2024-10-16

\*通讯作者, Emails: wenjuchang@fzu.edu.cn (常文举); ShenJie@fzu.edu.cn (沈杰)

基金资助: 福建省自然科学基金(2023J01054); 国家自然科学基金(22371048)

且分散在不同的章节，这在一定程度上增加了学生系统性认知与学习的难度。目前，自由基反应以其独特的反应机制和广泛的应用潜力，已成为前沿研究中的热门领域。根据Web of Science数据显示，近年来，自由基相关的论文年发表量在5万篇左右(图2)。自由基化学在材料化学<sup>[5]</sup>、电化学<sup>[6]</sup>、手性有机合成<sup>[7]</sup>等方面取得了巨大进展。鉴于其在推动这些关键科学领域发展方面所展现出的巨大潜力，深入系统地了解自由基将为化学教育的深化与拓展提供有力支持，促进学生对化学原理的深刻理解与应用能力的提升。

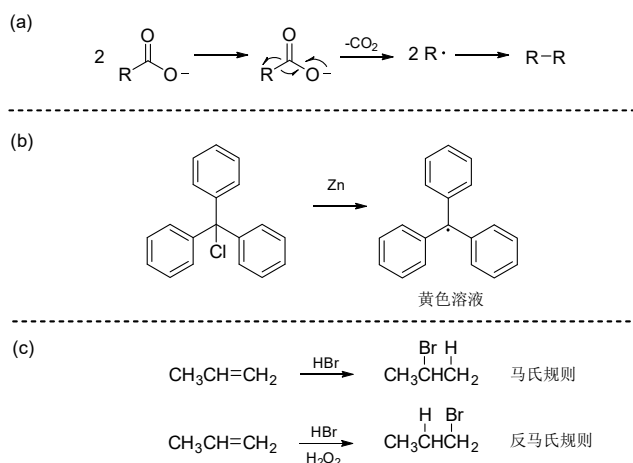


图1 (a) Kolbe电解氧化脱羧反应; (b) Gomberg发现三苯甲基自由基; (c) 过氧化物效应(反马氏加成规则)

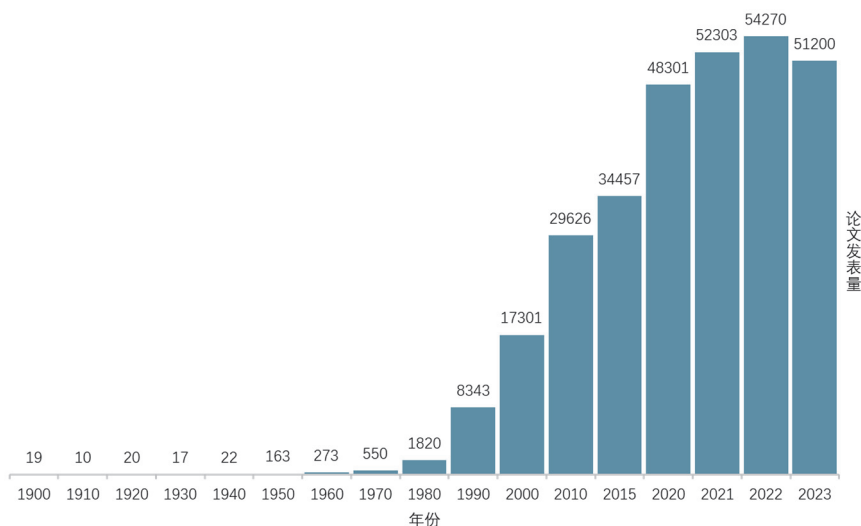


图2 自由基相关的论文数

氧中心自由基是指那些含有氧原子且氧原子带未成对电子的活性物质，如维系生命活动的基态形式氧气分子——三重态氧气( $\cdot\text{O}_2\cdot$ )；在环境治理中大显身手的羟基自由基( $\text{HO}\cdot$ )和过氧酸自由基( $\text{R}(\text{O})\text{OO}\cdot$ )；在细胞代谢中扮演着重要角色的超氧自由基阴离子( $\text{O}_2\cdot^-$ )；在高分子合成领域被广泛应用的链引发剂——脂类自由基( $\text{R}(\text{O})\text{O}\cdot$ )；以及有机合成中不可或缺的中间体——烷氧类自由基( $\text{RO}\cdot$ )等<sup>[8]</sup>。氧中心自由基在生物医疗<sup>[9]</sup>、环境保护<sup>[10]</sup>、光催化<sup>[11]</sup>等领域有着重要应用。了解氧中心自由基的相关物理化学性质是研究自由基化学和探索前沿交叉学科的重要手段。本文将重点介绍四种氧中心自由基：三重态氧气( $\cdot\text{O}_2\cdot$ )、羟基自由基( $\text{HO}\cdot$ )、超氧自由基阴离子( $\text{O}_2\cdot^-$ )和烷氧类自由基( $\text{RO}\cdot$ )。

## 2 三重态氧气( $\cdot\text{O}_2\cdot$ )

在生活中经常碰到这样的现象：人老了皮肤会松弛变皱，橡胶制品长期使用后变硬变黏，塑料制品长期使用后则变硬易裂，食用油久置会变质，这些现象统称为老化。老化过程的本质是氧气攫取活泼氢形成碳中心自由基，接着与氧气结合生成过氧化物，进而引发一系列复杂的反应(图3)<sup>[4]</sup>。在这个过程中，氧气扮演着链引发剂的角色。

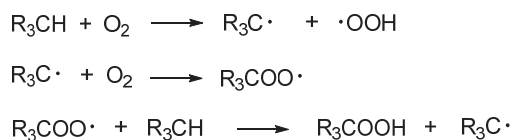


图3 有机物老化反应

### 2.1 稳定的氧气双自由基

根据分子轨道理论，氧气分子存在单重态和三重态两种状态。当氧气分子中最外层电子位于不同的轨道且自旋方向相同时，氧气处于三重态，记作 $^3\Sigma$ 。三重态氧气分子能量较低，是氧气的稳定基态，具有两个未成对的电子，根据自由基的定义，三重态氧气是双自由基分子(图4a)。单重态氧气则是能量较高的激发态氧气分子，当氧气分子中最外层电子的自旋方向相反时，氧气分子处于单重态。单重态氧有两种：一种是自旋相反的两个电子分别占据两个不同的轨道，记作 $^1\Sigma$ ，这种单重态氧气能量高、寿命短，不能进行正常的化学反应(图4b)；第二种是自旋相反的两个电子在同一个轨道上，记作 $^1\Delta$ ，能量较上一种更低、寿命更长，是一般所称的单重态氧气(图4c)。由于单重态氧气具有空轨道，因此它有强亲电子性，能与许多不饱和键反应<sup>[12]</sup>。

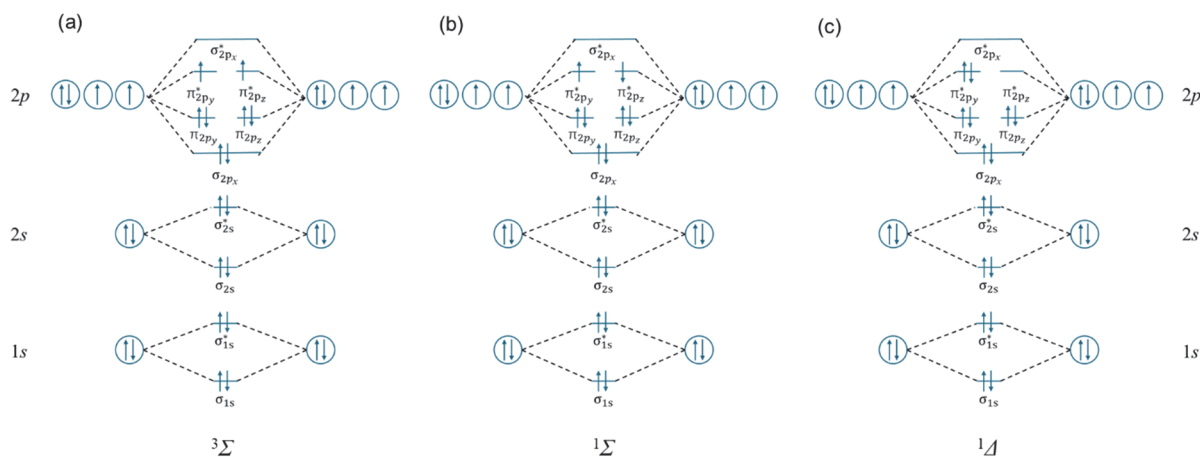


图4 氧气分子轨道<sup>[13]</sup>

(a) 三重态氧气分子电子排布；(b) 单重态氧气分子轨道( $^1\Sigma$ )；(c) 单重态氧气分子轨道( $^1\Delta$ )

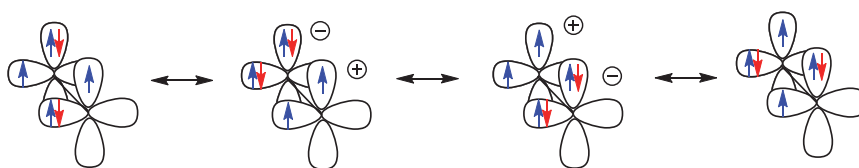
与自由基活泼的性质相反，作为双自由基的氧气，表现出一定的惰性，反应活性相对较低，这一现象可以从热力学和结构的角来解析。Hoffmann等人<sup>[14]</sup>通过精心设计的实验与计算，借助National Laboratory's Active Thermochemical Tables (ATcT)数据库和高精度的Gaussian-4 theory (G4)理论计算，得到与氧气相关反应在298.15 K下的焓变 $\Delta H$ (表1)，由反应A、B可知 $\cdot\text{OH}$ 与双氧水反应释放能量形成水和氧气，这说明氧气比 $\cdot\text{OH}$ 更稳定。同时，由反应C可知， $\cdot\text{OOH}$ 自身结合形成双氧水和氧气也是一个放热过程，说明氧气也比过氧自由基稳定。根据反应A可知， $\cdot\text{OH}$ 比 $\cdot\text{OOH}$ 活性更高。此外，反应E、F表明氧气的三聚与四聚是吸能过程，这进一步说明氧气热力学稳定性。

表1 利用G4和ATcT数据库所得出的有关氧的反应热力学 $\Delta H$  (298.15 K)

反应编号	反应过程	G4/(kcal·mol <sup>-1</sup> )	ATcT/(kcal·mol <sup>-1</sup> )
A	$\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OOH} + \text{H}_2\text{O}$	-31.6	-31.0
B	$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	-69.0	-69.2
C	$2 \cdot\text{OOH} \rightarrow \text{HOOH} + \text{O}_2$	-37.4	-38.2
D	$2 \cdot\text{OH} + \text{HOOH} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	-100.6	-100.2
E	$3\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_6$ (cyclic)	+79.4	
F	$4\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_8$ (cyclic)	+94.6	

$$1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1} = 4.184 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

氧气分子的结构与传统八隅律认为的“氧氧双键”不同。实际上，氧气分子的结构是氧原子进行 $sp$ 杂化，其中一个 $sp$ 轨道填充一个电子，另一个 $sp$ 轨道填充一对电子。两个氧原子各提供填充一个电子的 $sp$ 轨道形成 $\sigma$ - $\sigma$ 键。此外，氧原子未杂化的两个 $p$ 轨道分别填充一对电子和一个电子，这使得氧气通过未杂化的 $p$ 轨道可以形成稳定的 $\pi_2^2$ 键(图5)。氧气结构有4种共振式，根据共振理论，参与共振的极限式越多意味着电荷更加分散，趋于平均化，化合物就越稳定。


 图5 氧气分子的共振式<sup>[14]</sup>

## 2.2 氧气双自由基的化学应用

尽管氧气活性相对较低，但由于其绿色、无毒、廉价的特性，作为一种氧化剂在有机化学中展现出独特的优势。在本科教学中，涉及氧气参与的自由基反应案例包括异苯丙法制备苯酚、苯酚的氧化以及醛自氧化生成羧酸(图6)<sup>[4]</sup>。

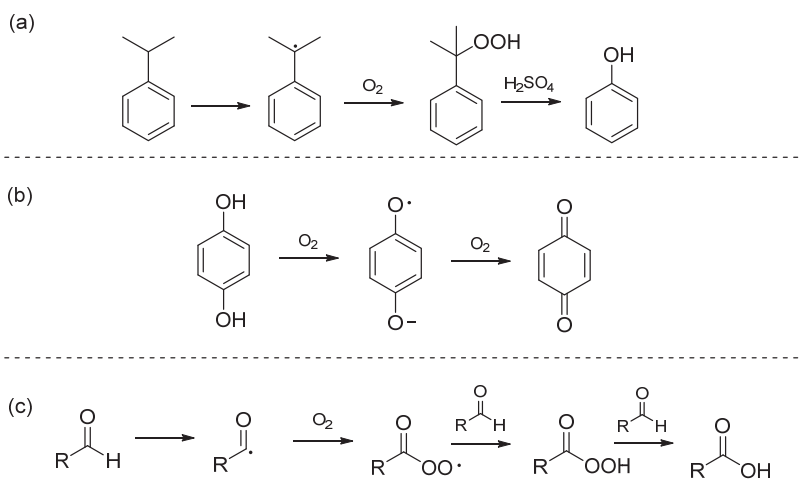


图6 (a) 异苯丙法制备苯酚; (b) 苯酚氧化成为苯醌; (c) 醛自氧化为酸

氧气的活化是其参与有机反应的重要步骤，活化过程可以通过光催化、酶催化、金属催化等多种催化体系实现。光催化活化机理是半导体催化剂吸收一定波长的光，使得催化剂价带(VB)中的电子被激发跃迁到导带(CB)，从而形成电子( $e^-$ )-空穴( $h^+$ )对，吸附在其表面的氧气接受电子，转化为活性氧物质，进一步与有机物进行反应。2020年，Gautam等人<sup>[15]</sup>利用碳量子点作为光催化剂，将吸附在其表面的氧气活化成超氧自由基阴离子，它在空穴的帮助下脱除苯醇OH中的质子并形成氧自由基。接着过氧负离子在另一个电子-空穴对的参与下和C-H发生氢原子转移(HAT)过程，最后形成醛和双氧水(图7)。

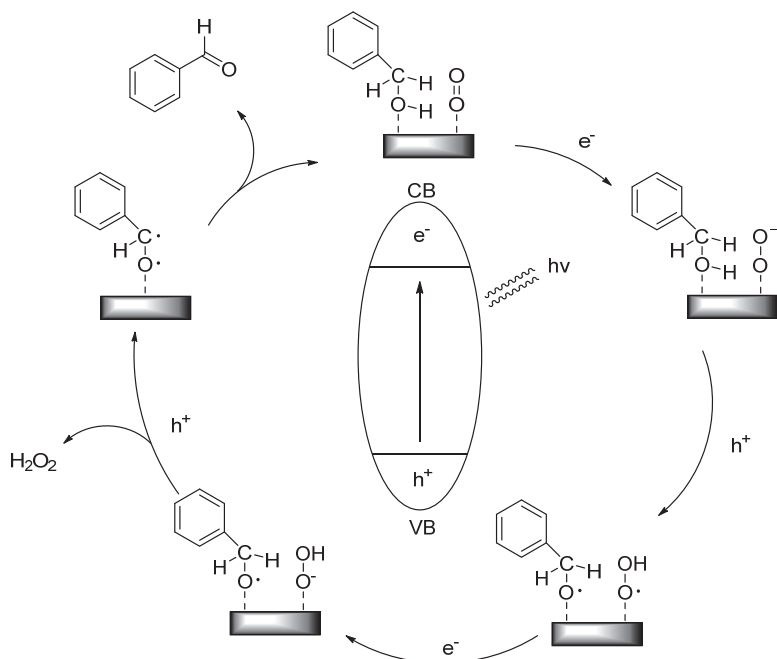


图7 光催化激发氧气实现醇氧化为酮的过程

2024年，焦宁团队<sup>[16]</sup>利用电子给体-受体复合物(EDA Complex)光化学系统，实现了对氧气的活化。该体系的机理是电子给体(Donor)和受体(Acceptor)在光照条件下会产生单电子转移，氧气接受受体额外的单电子实现活化。他们利用三丁胺为电子给体，二硝基苯为受体，在光照下，三丁胺的电子转移到二硝基苯上，形成二硝基苯自由基阴离子，氧气接收二硝基苯自由基阴离子的电子转化为超氧自由基阴离子，随后，超氧自由基阴离子将硼酸基转化成羟基(图8)。

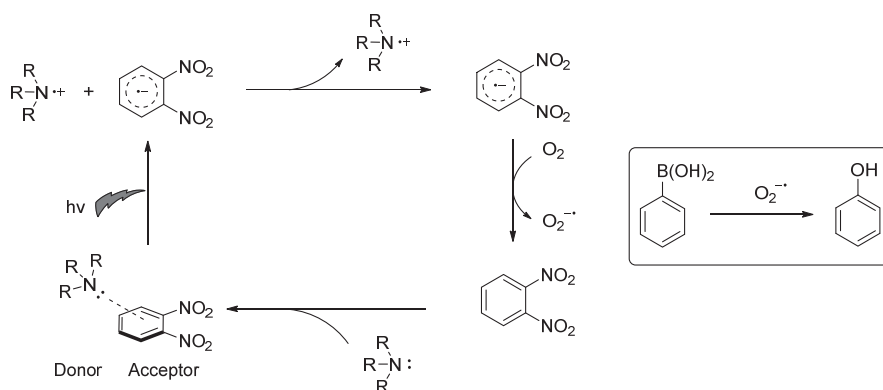


图8 EDA体系实现氧气活化过程

生物酶催化活化氧气是生命活动的重要特征之一。能活化氧气的酶可分为氧化酶和加氧酶，氧化酶将氧气还原成水或双氧水；加氧酶又分为单加氧酶和双加氧酶，其区别是底物通过催化后引入氧原子的个数。大多数加氧酶需要金属辅酶因子参与催化，但也有少数酶无需金属辅酶因子即可活化氧气。例如，Bauer等人<sup>[17]</sup>报道了一种不需要金属辅因子的3-羟基-2-甲基喹啉酮加氧酶(HOD)，它可以催化活化氧气，从而断裂C—C键生成一氧化碳，实现喹啉的降解(图9)。

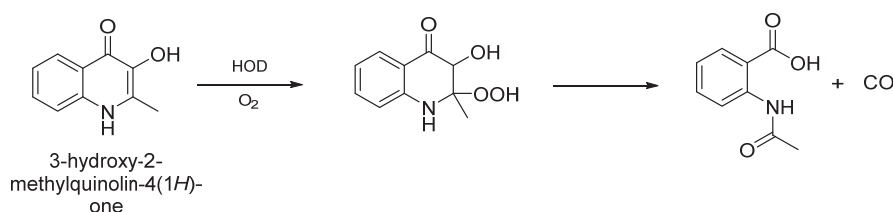


图9 HOD喹啉降解

纳米金因其独特的催化性质而备受关注，常春然团队<sup>[18]</sup>利用密度泛函理论计算揭示了氧气分子被纳米金活化的过程。首先氧气吸附在纳米金表面，R—H底物将氢原子转移到氧气上，将氧气的转化为活泼的·OOH物种。

### 3 羟基自由基(HO·)

羟基自由基(HO·)是一种极为活泼的自由基，从分子结构上看，HO·是HO<sup>-</sup>失去一个电子而形成的自由基，导致HO·表现出极高的反应活性和强烈的电子配对倾向。它具有极高的氧化还原电位(2.80 V)，是除氟气(3.06 V)外最强的无机氧化剂之一。

羟基自由基与有机物的反应速率常数在10<sup>6</sup>到10<sup>10</sup> mol·L<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>之间(表2)。利用羟基自由基可以迅速地与大部分有机污染物发生链式反应，将其氧化分解成二氧化碳、水和其他无机物，这在环境保护和超精密加工等领域显示出广泛的应用潜力。Fenton<sup>[19]</sup>在1893年首次发现过氧化氢与二价铁离子的混合溶液具有强烈的氧化能力，这实际上是因为H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>在二价铁的催化下产生了羟基自由基。1934年，Haber和Weiss<sup>[20]</sup>首次确认了在芬顿反应中生成的氧化物物质实际上是羟基自由基。

表2 羟基自由基与有机物反应速率常数

有机物类型	反应速率常数/(mol·L <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )
苯	7.8 × 10 <sup>9</sup>
硝基苯	3.9 × 10 <sup>9</sup>
甲酸	1.3 × 10 <sup>8</sup>
乙二酸	1.4 × 10 <sup>6</sup>
1,2-邻苯二酚	1.1 × 10 <sup>10</sup>
2-甲氧基苯酚	2.0 × 10 <sup>10</sup>

#### 3.1 羟基自由基的制备

根据HO·的生成方式，可以分为芬顿法、电芬顿法、紫外光催化氧化法等<sup>[10]</sup>。芬顿反应是由法国化学家Fenton于1894年发现的。该反应在酸性环境中进行，其中二价铁离子(Fe<sup>2+</sup>)作为催化剂促进H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解，生成HO·，如式(1)所示。



此过程中，产生的三价铁离子(Fe<sup>3+</sup>)和过氧化氢再反应生成Fe<sup>2+</sup>和过氧化氢自由基(HOO·)，从而

实现 $\text{Fe}^{2+}$ 的循环再生，使得反应可以持续进行，如式(2)所示。



随着技术的发展，传统的以 $\text{Fe}^{2+}$ 为催化剂的芬顿法已逐渐不能满足实际的应用需求。因此，出现了多种改进的芬顿方法，其中包括使用其他过渡金属(如铝、铈、铜、锰、钌等)作为替代催化剂(图10)<sup>[21]</sup>。

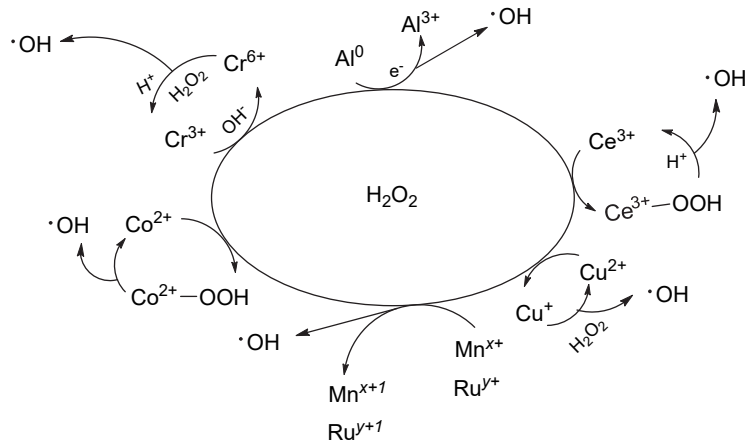


图10 其他催化剂类芬顿反应过程

电芬顿法结合了电化学与芬顿反应的优点，通过电场控制，在阳极产生 $\text{Fe}^{2+}$ 或 $\text{Fe}^{3+}$ 。在电场和酸性条件下，阴极材料表面发生两电子的氧化还原反应将溶解氧转化为过氧化氢。通过调节电场，可以控制 $\text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 的生成速率，从而有效控制芬顿反应生成 $\text{HO}\cdot$ (图11)。

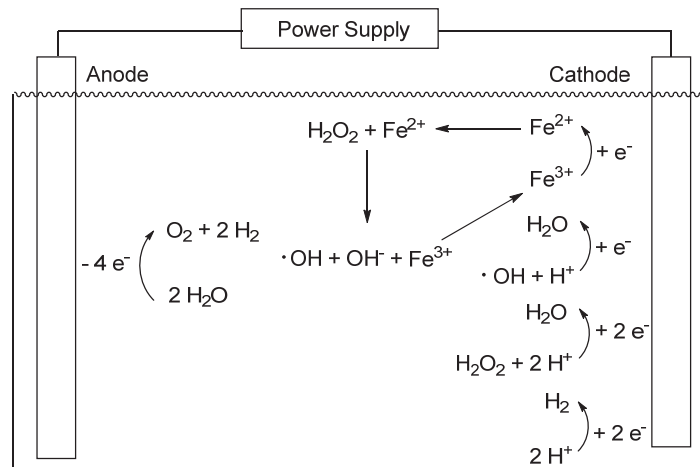


图11 电芬顿法的反应机理

### 3.2 羟基自由基的化学应用

羟基自由基的反应机理主要有四种：(1) 攫氢反应：羟基自由基将有机物变为自由基(图12a)；(2) 氧化分解反应：羟基自由基具有极高的氧化还原电位，可以分解有机物(图12b)；(3) 亲电加成反应：羟基自由基与有机物的双键反应(图12c)；(4) 电子转移反应：通常发生在含多卤代烃的取代过程中(图12d)。



## 4.2 超氧自由基阴离子的化学应用

超氧自由基阴离子在多种有机反应中显示出其独特的化学活性。由于其较低的反应活性和较长的寿命，超氧自由基阴离子可以在体系中扩散到较远的距离参与反应。根据反应类型可以将超氧自由基阴离子的反应分为质子转移、歧化反应、亲核取代以及单电子转移反应，超氧自由基阴离子的应用与其产生息息相关<sup>[26]</sup>。

在电化学方面，2015年，张礼知团队<sup>[27]</sup>利用铁丝、活性炭纤维(ACF)和四聚磷酸钠( $\text{Na}_6\text{TPP}$ )分别作为阳极、阴极和电解质，电解生成 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-TPP}$ ， $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-TPP}$ 不断进行单电子转移，将氧气转化为超氧自由基阴离子，进而转化为羟基自由基来氧化有机污染物。

在光催化方面，2019年，邢宏珠团队<sup>[28]</sup>使用4,4'-(葱-9,10-二基双(乙炔-2,1-二酰基))二苯甲酸(ADBEB)为原料合成新型锌基金属有机框架(MOF)，该MOF在光催化反应条件下，价带(VB)中的电子将被激发跃迁到导带(CB)将氧气还原为超氧自由基阴离子，超氧自由基阴离子先将氨基自由基阳离子氧化为醛，随后进行偶联反应，实现将伯胺和仲胺转换为亚胺(图15)。

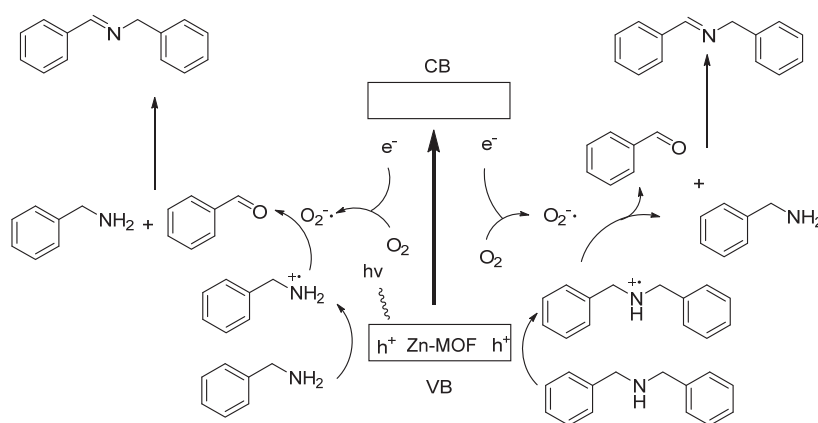


图15 超氧自由基阴离子将伯胺和仲胺转换为亚胺

此外，朱承驻等人<sup>[29]</sup>利用紫外灯照射核黄素(Rf)，使Rf激发为三重态。通过电子转移将氧气转换为超氧自由基阴离子，接着超氧阴离子自由基与1,4-苯醌反应，生成1,4-对苯二酚(图16)。这些研究证明了超氧自由基阴离子在有机合成中的应用潜力。

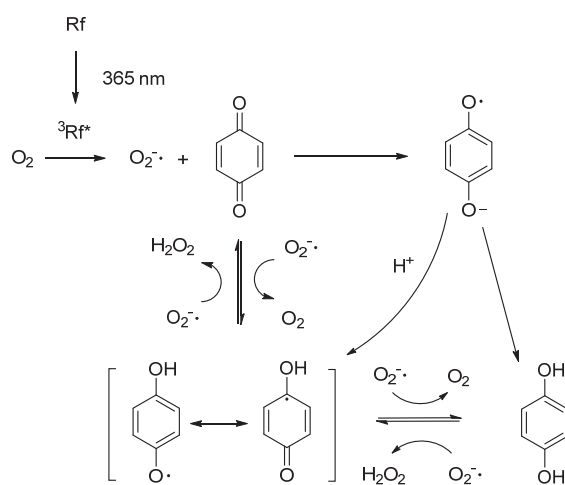


图16 超氧自由基阴离子还原1,4-苯醌

## 5 烷氧类自由基(RO·)

烷氧类自由基是一种高活性的化学物质，长期以来被视为有机合成反应中的多功能中间体，自1960年报道Barton反应<sup>[30]</sup>首次揭示了烷氧自由基介导的分子内1,5-氢原子转移(HAT)以来，烷氧类自由基逐渐应用于通过氢原子转移实现C(sp<sup>3</sup>)-H的官能团化。此外烷氧自由基还在β-碎裂、C=C加成等反应中起到重要中间体的作用(图17)。

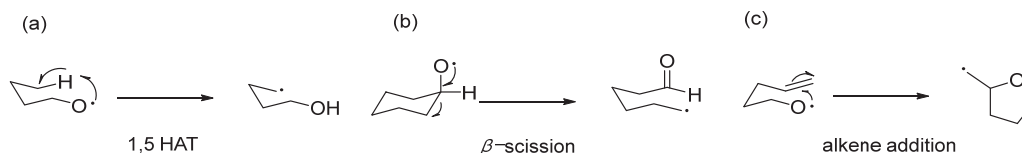


图17 烷氧类自由基的常见反应

### 5.1 烷氧类自由基的制备

由于O-H键具有很高的解离能，烷氧类自由基很难通过直接均裂O-H键生成，一般通过将羟基预官能团化的方式生成烷氧类自由基。具体方法是将醇制备为亚硝酸酯、铅(IV)烷氧化合物、次卤酸盐、过氧化物等，再均裂氧-杂原子键生成烷氧类自由基。然而制备这类化合物费时费力、反应难以处理，限制了烷氧类自由基的化学应用。随着自由基化学的发展，这一问题已经逐渐被克服，如今，不仅可以在温和条件下预官能团化底物，得到烷氧类自由基，还可以直接催化羟基得到烷氧类自由基<sup>[31]</sup>。近年来烷氧类自由基的生成方式主要分为四类(图18)<sup>[32]</sup>：(1) 配体到金属的电荷转移(LMCT)；(2) 质子耦合电荷转移(PCET)；(3) 过渡金属催化；(4) 光诱导O-I均裂。

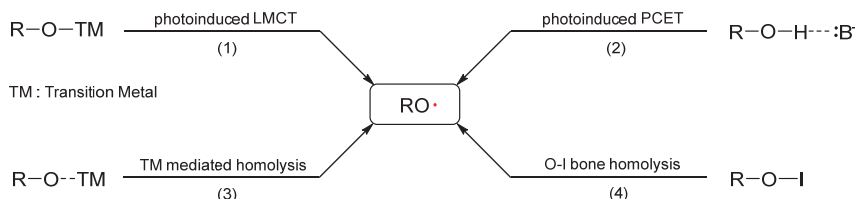


图18 生成烷氧自由基的主要方法

### 5.2 烷氧类自由基的化学应用

LMCT策略的原理是羟基与金属离子进行配位，配合物在受光激发时发生配位键的均裂，形成配体中心自由基。该策略具有优异的选择性，因为其仅作用于瞬态配位的官能团，其他部分的官能团不受影响。2018年，左智伟团队<sup>[33]</sup>利用LMCT方案，实现烷基醇δ位的官能团化。反应机理是利用醇的亲核性和铈的弱路易斯酸性，形成RO-Ce<sup>IV</sup>配合物，在蓝光照射下，RO-Ce<sup>IV</sup>键均裂生成烷氧自由基和Ce<sup>III</sup>。烷氧自由基发生1,5-HAT得到碳自由基，随后碳自由基与偶氮二甲酸二叔丁酯(DBAD)加成偶联，形成氮自由基中间体，氮自由基中间体与还原形式的Ce<sup>III</sup>作用，最终实现链烷基醇δ位的官能团化和Ce<sup>IV</sup>的循环使用。

PCET反应机理是单电子氧化剂和布朗斯特碱共同发挥作用，从底物中以协同步骤脱除质子和电子。2016年，Knowles小组<sup>[34]</sup>利用PCET将富电子芳烃取代物的环烷醇异构化为直链酮。该反应是通过光激发Ir<sup>III</sup>使对甲氧基苯基形成自由基阳离子，通过协同氧化-去质子化步骤，将环烷醇转化为烷氧基自由基，随后发生β位C-C断裂完成开环得到直链酮。

过渡金属催化生成烷氧类自由基的方法是激发或氧化催化剂，再由底物醇与激发或氧化的催化剂发生配位作用，实现单电子氧化，生成烷氧自由基，但实现这一过程往往需要化学计量的过渡金属盐。因此，实现催化剂的循环再生，是过渡金属催化生成烷氧自由基的关键。2018年，焦宁团

队<sup>[35]</sup>利用磺酰基为官能团化试剂，使用硝酸银将醇催化转化为烷氧自由基，实现烷基醇远程官能团化。该反应的机理是 $\text{Ag}^{\text{I}}$ 被 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化为 $\text{Ag}^{\text{II}}$ ，醇与 $\text{Ag}^{\text{II}}$ 配位，随后均裂生成烷氧自由基，烷氧自由基发生1,5-HAT，随后磺酰基试剂与碳自由基结合生成中间体自由基，最后脱掉磺酰基自由基得到目标产物(图19)。

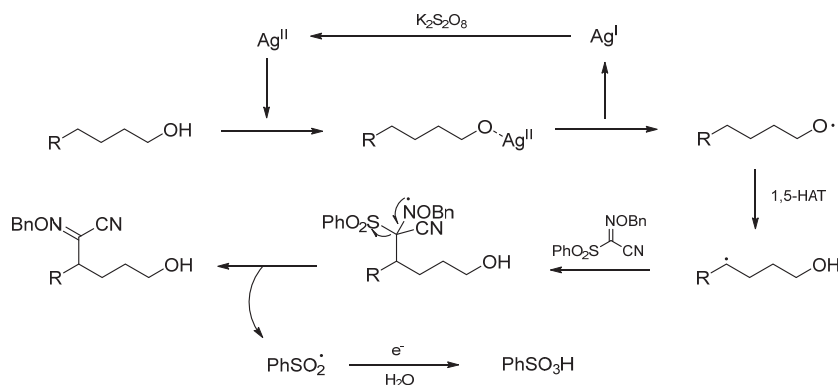


图19 过渡金属催化程实现醇的官能团化

自Suárez报道<sup>[36]</sup>羟基化合物在碘苯二乙酯(DIB)和 $\text{I}_2$ 存在的光照条件下会产生烷氧类自由基后，人们一直在研究使用有机高价碘化合物将醇氧化形成烷氧基自由基。该体系通过形成弱的氧-碘键中间体将羟基活化为烷氧类自由基。2016年，陈以昀课题组<sup>[37]</sup>报道了在光氧化环境下，使用 $\text{Ru}^{\text{II}}$ 作为光催化剂，利用环碘(III)试剂活化环烷醇实现 $\beta$ 位C—C断裂并进行炔基化的新方法。其反应机理是环碘(III)试剂与羟基生成形成O—I键，光照条件下 $\text{Ru}^{\text{II}}$ 激发为 $\text{Ru}^{\text{III}}$ ， $\text{Ru}^{\text{III}}$ 氧化O—I键得到环烷氧自由基并发生 $\beta$ 位C—C断裂，产生碳自由基随后实现炔基化(图20)。

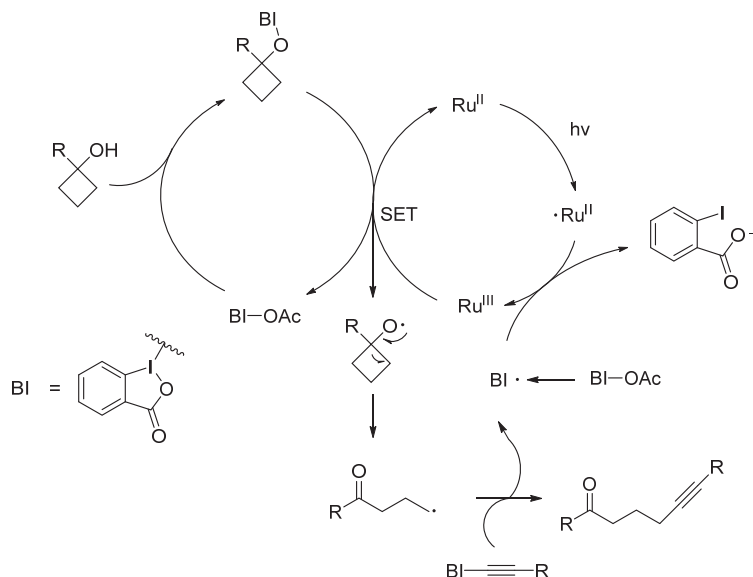


图20 诱导O—I均裂程实现醇的官能团化

## 6 结语

氧中心自由基在有机合成中发挥着重要作用，本文详细介绍了三重态氧分子( $\cdot\text{O}_2\cdot$ )、羟基自由基( $\text{HO}\cdot$ )、超氧自由基阴离子( $\text{O}_2\cdot^-$ )和烷氧类自由基( $\text{RO}\cdot$ )四种氧中心自由基的独特性质，展示了其在有

机合成中广泛的应用前景。通过详细剖析烯烃的自由基加成、芬顿反应、异丙苯法制备苯酚等重要自由基反应的机理, 力求进一步拓展相关基础有机化学教材中自由基相关的知识点, 从而帮助学生加深对氧中心自由基参与反应的认识与理解。同时结合氧气参与的碳氧键形成和碳碳键断裂反应, 展示了氧气作为绿色氧化剂在有机合成中的广阔应用前景。

## 参 考 文 献

- [1] Kolbe, H. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1848**, *64*, 339.
- [2] Gomberg, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1900**, *22*, 757.
- [3] Kharasch, M. S.; Mayo, F. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 2468.
- [4] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 裴坚. 基础有机化学. 第4版. 北京: 北京大学出版社, 2017.
- [5] Wang, Z.; Cui, F.; Sui, Y.; Yan, J. *Beilstein J. Org. Chem.* **2023**, *19*, 1580.
- [6] Chen, N.; Xu, H. *Chem. Rec.* **2021**, *21*, 2306.
- [7] Miyabe, H.; Kawashima, A.; Yoshioka, E.; Kohtani, S. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 6225.
- [8] Sawyer, D. T. *Oxygen Chemistry*; Oxford University Press: New York, NY, USA, 1991; p. 120.
- [9] Rauf, A.; Khalil, A. A.; Awadallah, S.; Khan, S. A.; Abu-Izneid, T.; Kamran, M.; Hemeg, H. A.; Mubarak, M. S.; Khalid, A.; Wilairatana, P. *Food Sci Nutr.* **2024**, *12*, 675.
- [10] Dong, C.; Fang, W.; Yi, Q.; Zhang, J. *Chemosphere* **2022**, *308*, 136205.
- [11] Nosaka, Y.; Nosaka, A. *ACS Energy Lett.* **2016**, *1*, 356.
- [12] 黄佩丽. 大学化学, **1995**, *10* (4), 43.
- [13] 宋天佑, 程鹏, 徐家宁, 张丽荣. 无机化学. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2019.
- [14] Borden, W. T.; Hoffmann, R.; Stuyver, T.; Chen, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9010.
- [15] Mondal, S.; Karthik, P. E.; Sahoo, L.; Chatterjee, K.; Sathish, M.; Gautam, U. K. *Nanoscale* **2020**, *12*, 10480.
- [16] Wei, J.; Meng, J.; Zhang, C.; Liu, Y.; Jiao, N. *Nat. Commun.* **2024**, *15*, 1886.
- [17] Bauer, I.; Max, N.; Fetzner, S.; Lingens, F. *Eur. J. Biochem.* **1996**, *240*, 576.
- [18] Chang, C.; Huang, Z.; Li, J. *Nano Res.* **2015**, *8*, 3737.
- [19] Fenton, H. *Proc. Chem. Soc.* **1893**, *9*, 113.
- [20] Haber, F.; Weiss, J. *Proc. Math. Phys. Eng. Sci.* **1934**, *147*, 332.
- [21] 潘继生, 邓家云, 张棋翔, 阎秋生. 广东工业大学学报, **2019**, *36* (2), 70.
- [22] Harman, D. *Biogerontology* **2009**, *10*, 773.
- [23] McCord, J. M.; Fridovich, I. *J. Biol. Chem.* **1969**, *244*, 6049.
- [24] Maricle, D.; Hodgson, W. *Anal. Chem.* **1965**, *37*, 1562.
- [25] Bielski, B. H.; Arudi R. L. *Anal. Biochem.* **1983**, *133*, 170.
- [26] Maan, H.; Hashim, M. A.; AlNashef, I. M. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 3029.
- [27] Wang, L.; Cao, M.; Ai, Z.; Zhang, L. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49*, 3032.
- [28] Chen, P.; Guo, Z.; Liu, X.; Lv, H.; Che, Y.; Bai, R.; Chi, Y.; Xing, H. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 27074.
- [29] Zhu, M.; Lu, J.; Hu, Y.; Liu, Y.; Hu, S.; Zhu, C. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2020**, *27*, 31289.
- [30] Barton, D. H. R.; Beaton, J. M.; Geller, L. E.; Pechet, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2640.
- [31] 朱彦硕, 王红言, 舒朋华, 张克娜, 王琪琳. 有机化学, **2024**, *44* (1), 1.
- [32] Tsui, E.; Wang, H.; Knowles, R. R. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 11124.
- [33] Hu, A.; Guo, J.; Pan, H.; Tang, H.; Gao, Z.; Zuo, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1612.
- [34] Yayla, H. G.; Wang, H.; Tarantino, K. T.; Orbe, H. S.; Knowles, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10794.
- [35] Zhu, Y.; Huang, K.; Pan, J.; Qiu, X.; Luo, X.; Qin, Q.; Wei, J.; Wen, X.; Zhang, L.; Jiao, N. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2625.
- [36] Concepción, J. I.; Francisco, C. G.; Hernández, R.; Salazar, J. A.; Suárez, E. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 1953.
- [37] Jia, K.; Pan, Y.; Chen, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2478.