

光、电化学驱动芳基自由基的形成和转化研究

成秀亮, 程诗砚, 龚磊*

厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005

摘要: 芳基自由基是许多化学反应的重要中间体, 具有独特的电子结构和极高的反应活性, 其有效生成和定向转化极具挑战。本文介绍了近年来化学研究者们利用快速发展的光、电化学手段, 有效克服了这一难题, 用于C-H芳基化等诸多合成反应。这些新颖的底物激活模式和后续转化调控策略, 丰富了自由基化学在本科教学层面的内容, 也有助于学生深化对自由基反应机制的理解。

关键词: 芳基自由基; 光电催化; 单电子转移

中图分类号: G64; O6

Research on Photochemical and Electrochemical Generation of Aryl Radicals and Their Subsequent Transformations

Xiuliang Cheng, Shiyuan Cheng, Lei Gong*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, China.

Abstract: Aryl radicals, pivotal intermediates in myriad chemical reactions due to their distinct electronic structure and remarkable reactivity, present formidable challenges in terms of efficient generation and directed transformation. This paper highlights recent advancements where chemists have effectively tackled this challenge by harnessing rapidly evolving photochemical and electrochemical techniques, enabling their use in diverse C-H arylation processes among other syntheses. The innovative substrate activation methods and subsequent reaction control strategies not only enrich the undergraduate curriculum in radical chemistry but also deepen students' comprehension of radical reaction mechanisms.

Key Words: Aryl radical; Photoelectrocatalysis; Single electron transfer

芳香亲电取代、芳香亲核取代和芳基自由基反应是实现芳香化合物转化的有效方法。其中, 芳香亲电取代反应最为常见, 利用芳环离域的 π -电子和亲电试剂作用, 更适合于富电子芳烃; 芳香亲核取代反应通常经加成-消除机制, 更适合于富电子芳烃。与它们相比, 芳基自由基具有独特的电子结构、高反应活性和优秀的官能团兼容性, 芳基自由基反应在有机合成、材料科学、药物化学、生命科学等领域展现出广阔的应用前景。

在该领域的研究中, 许多化学工作者做出了卓越的贡献。早在1934年, Grieve和Hey就率先提出芳香重氮化合物脱氮反应中涉及了芳基自由基历程^[1,2]。1940年, Meerwein等人首次发展了烯烃与芳香重氮化合物的芳基化反应^[3]。此后, 芳基自由基作为一类有用的反应中间体, 在现代有机合成中发挥着重要的作用。特别是近年来, 光、电化学技术的引入, 使芳基自由基能从廉价、易得的前驱

收稿: 2024-05-17; 录用: 2024-08-13; 网络发表: 2024-08-29

*通讯作者, Email: gongl@xmu.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金(22371237, 22071209)

体，在温和、绿色的反应条件下产生，进一步推动了其在合成中的应用。

通常情况下，R—H键解离能(Bond Dissociation Energy, BDE)越高，相应自由基(R·)越不稳定。如图1所示，Ar—H的BDE值远高于同类烷基C—H键，芳基自由基更不稳定。事实上，芳基自由基也因其开壳结构活性更高，更容易在反应过程中发生自聚，或从其他化合物中攫取氢原子来生成稳定的闭壳物种。因此，芳基自由基的引发和后续定向转化往往是很有挑战性的问题^[4]。

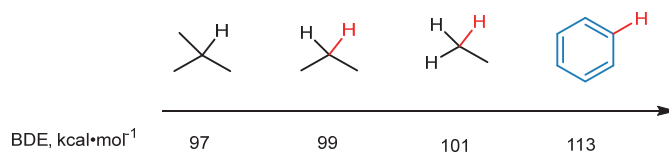


图1 烷烃与芳烃中C—H键解离能的比较

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

传统的热化学方法常通过使用偶氮二异丁氰(AIBN)或三丁基锡烷(Bu_3SnH)作为引发剂来产生芳基自由基^[5]。例如，1992年，Schuesser和Sutej等人以碘苯化合物为起始原料，在AIBN和 $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ 作用下引发芳基自由基的生成，通过分子内环化快速捕获，合成了多种苯并硒酚衍生物^[6]。该反应中需要使用到当量的有机锡烷和硅烷试剂以及较高的反应温度，并采用了分子内捕获策略减少了其他副反应(图2)。

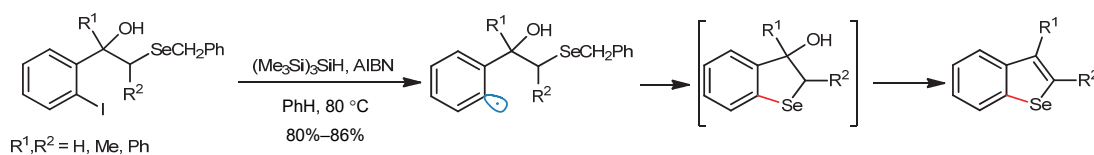


图2 苯并硒衍生物的合成

除了自由基引发剂外，过渡金属也能有效促进芳基自由基的形成，如Sandmeyer反应、Meerwein芳基化等经典人名反应^[7]。此外，芳基卤在强碱作用下也可以引发芳基自由基(图3)。例如，2008年，Itami等人首次发现叔丁醇钾在无过渡金属参与下，即可促使碘苯和吡嗪的自由基偶联反应^[8]。此后，Murphy小组^[9]、Kumar小组^[10]也相继报道了叔丁醇钾促进的芳基化反应，并通过设计一系列验证实验，证明了芳基自由基反应历程。

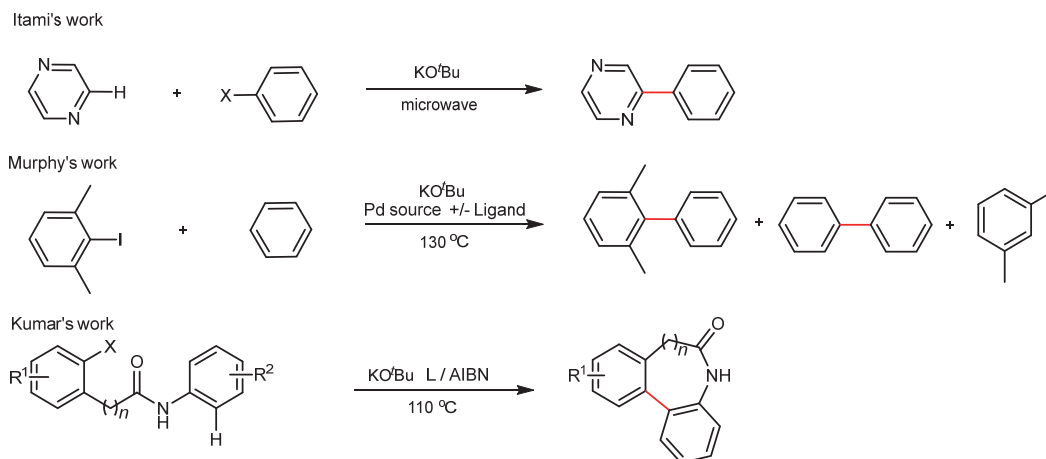


图3 碱促进的芳基自由基转化

通过传统方法引发芳基自由基，在推动芳基化等重要转化的发展中发挥了十分重要的作用，然而当量自由基引发剂、还原剂、贵金属催化剂，或强碱介质和高温反应条件的使用，一定程度上限制了其在未来大规模生产中的应用潜力。近年来，科研人员利用新型光、电化学策略，在经济、温和的反应条件下，引发芳基自由基，实现了多样性芳基化，克服了部分传统难题。本文立足于本科教材的基本知识点——自由基反应和芳香化合物化学，进一步拓宽知识视野，概述光、电化学驱动芳基自由基形成和合成转化的发展动态，以便为学生提供更加全面深入的认识，并促进相关理论知识与实践技能的提升。

1 可见光催化芳基自由基的形成与反应

近年来，可见光催化在有机合成中取得了快速发展，它利用光敏性的物质如钌、铱多吡啶配合物和共轭有机染料分子等，吸收光子跃迁到激发态，通过能量转移(Energy Transfer, EnT)、单电子转移(Single Electron Transfer, SET)、氢原子转移(Hydrogen Atom Transfer, HAT)等途径激活反应底物，使之转化为自由基、自由基离子等高能中间体，为惰性化学键的断裂和重构提供了有效手段^[11]。在这些方法中，可见光能量传递催化(Energy Transfer Catalysis)或氧化还原催化(Photoredox Catalysis)能有效活化芳香重氮化合物、芳基羧酸衍生物、芳基卤化物等芳基自由基前驱体，在温和的反应条件下以较低的浓度产生芳基自由基。这种精准控制的芳基自由基生成方式，显著降低了自偶联等副反应的发生概率，从而为后续的转化提供了更为精确和可调控的路径。

1.1 可见光能量转移催化

可见光催化的能量转移是通过“三线态-三线态”能量转移来实现的。具体而言，光催化剂作为一种具有吸光能力的物质，在吸收光子后首先被激发至单线态(Singlet State)，随后经历系间窜越(Intersystem Crossing, ISC)这一非辐射跃迁阶段，进入三线态(Triplet State)。若目标底物的三线态能量低于光催化剂的三线态能量，则光催化剂三线态能级上的电子会向底物的三线态能级转移，同时伴随着底物基态的一个电子转移至光催化剂的基态能级，使得光催化剂恢复到基态，而底物则成功获得能量达到激发态^[12]。值得注意的是，实现能量转移的关键在于光催化剂与底物的三线态能量是否匹配，而三线态能量不同的光催化剂达到激发态需要的光照波长不同。因此，在可见光能量转移催化中，光源照射波长是至关重要的反应参数，需要仔细筛选以提高反应效率。当前，采用可见光能量转移催化来活化芳香杂环吡啶盐化合物、芳基羧酸衍生物等底物，进而触发芳基自由基参与相关化学反应的研究已经显著发展。下面将通过两个典型实例对此类研究进展加以阐述。

芳香杂环吡啶盐化合物是一种高效的芳香杂环自由基前体。2023年，Zhang课题组^[13]报道了可见光催化芳香杂环吡啶盐化合物与未活化烯烃的氢化、酰胺化和溴代反应(图4)。该反应以高产率(高达88%)和高非对映选择性(> 20:1 d.r.)生成了各种不同取代基的苯并杂环衍生物。反应机理上，光敏剂在光照条件下达到激发态并激活芳香杂环吡啶盐使其达到激发态，光敏剂自身回到基态实现循环。芳香杂环吡啶盐化合物经过N-N键断裂，生成以N为自由基中心的芳香杂环自由基中间体，随后被未活化的烯烃捕获，自由基淬灭剂终结反应。酰胺化和溴化可有效进行下一步修饰，构建更复杂多样的芳香氮杂环衍生物。

芳基羧酸衍生物因内在的电负性差异，一般在光催化剂存在下更倾向发生单电子转移，如果选择合适的光催化剂则有利于发生能量转移。2019年，Glorius等人^[14]以铱配合物Ir[(dF(CF₃)ppy)₂(dtbbpy)]PF₆ (Ir-F)作为光催化剂，在可见光照射下通过能量转移使芳香化合物发生脱羧得到芳基自由基中间体，从而实现芳香化合物的一系列官能化(图5)。在该反应中，光敏剂Ir-F吸收可见光后被激发到三线态Ir-F*，与羧酸亚胺底物经过能量转移使其达到激发态，发生N-O键断裂后再脱掉一个CO₂，生成芳基自由基，随后与合适的自由基捕获试剂发生反应得到芳烃官能化产物。底物普适性广泛，产率高达83%。通过光催化能量转移的方式产生芳基自由基，对光敏剂的氧化还原能力没有太高的要求，因此，对官能团的适用性比较广泛，但是对光催化剂的三线态能量和底物的三线态能量之间的匹配度要求较高。

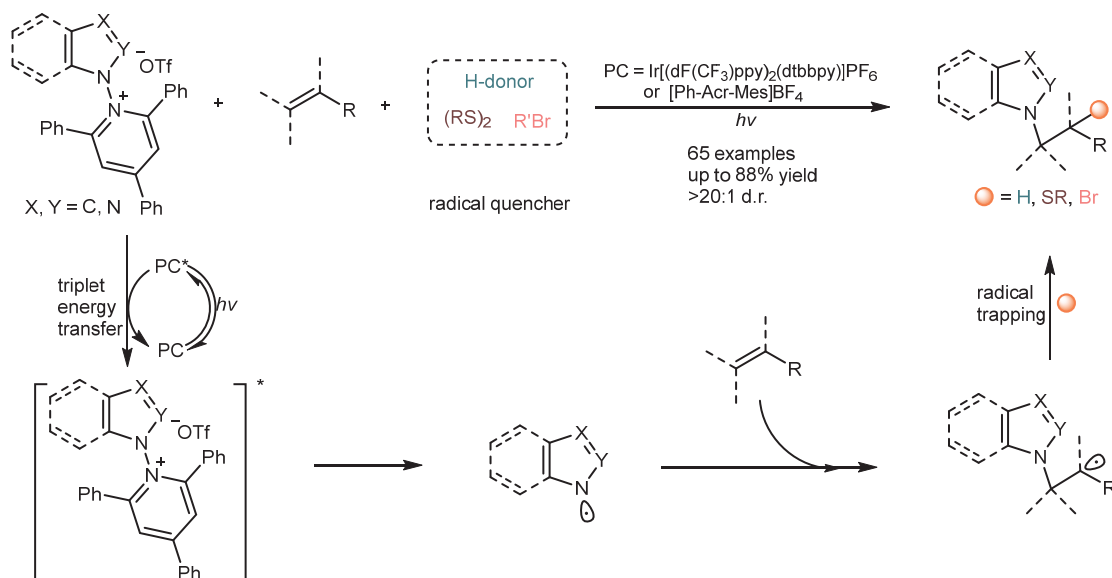


图4 可见光诱导芳香杂环吡啶盐官能化

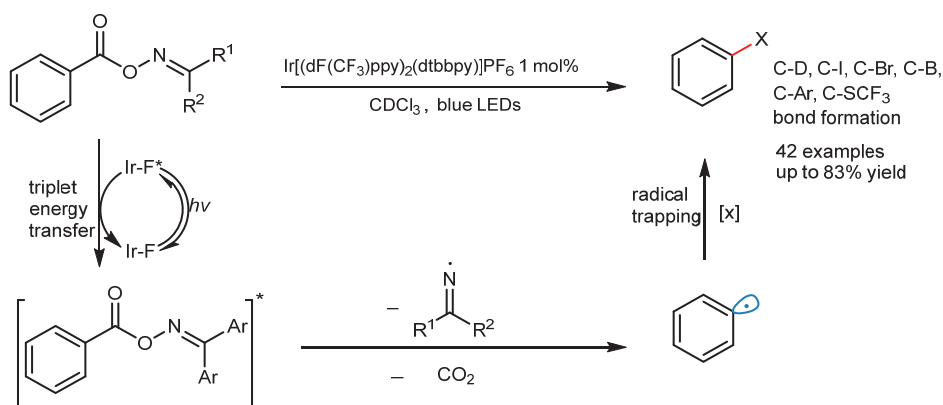


图5 可见光诱导芳基羧酸酰胺官能化

1.2 可见光催化单电子转移产生芳基自由基

在有机化学本科教学中，学生们学习的主要内容是离子型反应，通过化学键异裂产生的正离子、负离子具有较强的亲核、亲电能力，对官能团特别是反应性较高官能团的兼容性是有限的。与之相比，自由基作为一种电中性的中间体，对酸、碱环境、溶剂等反应条件耐受性往往更佳，在复杂多官能团化合物的合成与转化中具有一定的优势。

烷烃卤代是本科教学中最具代表性的自由基型反应，它们主要依赖于光照或加热促进卤素单质均裂生成卤素自由基，随后与烷烃中的C—H键发生链转移、链终止生成卤代烃产物。然而，高浓度卤素自由基的生成和烷烃上不同C—H键的存在使得此类反应不可控，化学和区域选择性往往较差，在合成应用上也十分受限。近年来，可见光氧化还原催化(photoredox catalysis)为自由基的温和、可控性产生提供了有效策略，也使得自由基反应更具应用前景^[15]。

可见光氧化还原催化的原理是：可见光催化剂(PC)吸收光子后跃迁到激发态(PC^{*})，具有更强的氧化或还原能力，与底物发生还原淬灭或氧化催化，经单电子转移(SET)实现活性自由基的形成。在还原淬灭中，激发态光催化剂(PC^{*})失去电子达到氧化态(PC⁺)，底物获得一个电子被单电子还原为相应的活性中间体参与后续反应，而氧化态光催化剂(PC⁺)从电子供体获得一个电子回到基态(PC)；

在氧化淬灭中，激发态光催化剂(PC^*)从底物获得一个电子到还原态(PC^-)底物被单电子氧化为相应的活性中间体，而还原态光催化剂(PC^-)将一个电子给电子受体，自身回到基态。

2022年, Ritter等人^[16]以*N*-苯基-苯并[b]吩噻嗪(PTH)作为光催化剂, 通过芳基硫盐与烯烃实现芳基溴代烷基化反应(图6)。机理研究表明, PTH具有较强的还原能力($E_{\text{ox}} = 0.902 \text{ V vs. SCE}$), 在光照条件下达到激发态(PTH^* , $E_{\text{ox}}^* = -1.92 \text{ V vs. SCE}$), PTH^* 通过单电子转移过程还原芳基硫盐产生芳基自由基和 PTH^+ , PTH^+ 氧化 Br^- 后回到基态。另一方面, 芳基自由基被烯烃捕获形成烷基自由基中间体, 该中间体被溴还原以获得芳基溴代烷基化产物。该策略具有良好的底物普适性和较高的产率, 克服了其他芳基偶联试剂难以实现各种生物分子后期功能化的困难。此外, 卤素的引入可以为后期转化提供条件。

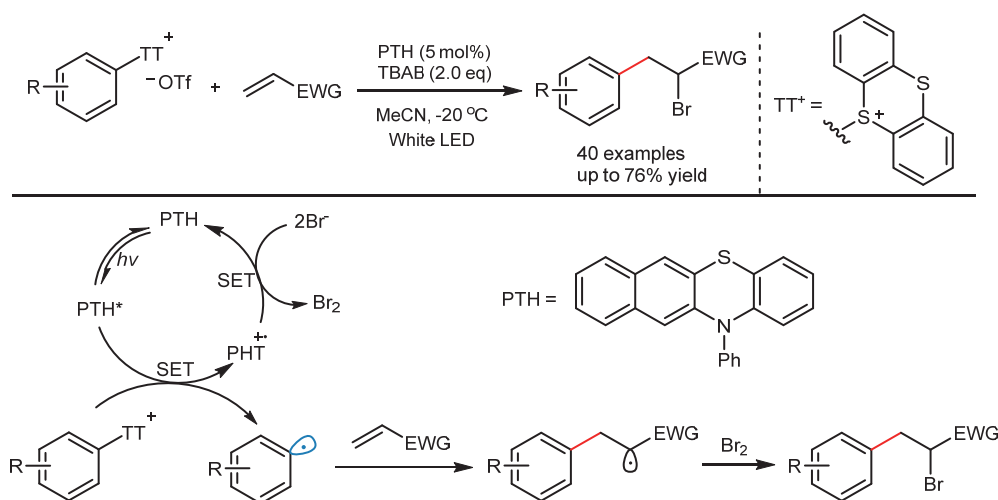


图6 芳基硫盐的溴代烷基化

当芳基自由基前体具有较高的解离能时, 一般光催化剂的还原能力不足以还原该类化合物。有机小分子光催化剂在可见光照射下, 通过连续的光诱导转移(Consecutive Photoinduced Electron Transfer, ConPET)可产生寿命较长的自由基阴离子, 该阴离子被二次光激发后具有更高的还原能力, 可还原具有更强还原性的芳基自由基前体。2021年, Wu课题组^[17]开发了一种具有强还原电位的氧芳烃有机光催化剂, 能有效还原具有高还原电位的氯代芳烃($E_{\text{red}} = -1.9 \text{--} -2.9 \text{ V}$), 构建具有C—B、C—P和C—C键的芳基衍生物(图7)。在该反应中, 2,4,5-三(9*H*-咪唑-9-基)-6-(乙基(苯基)氨基)间苯二甲腈(3CzEPAIPN)在光激发后没有与氯代芳烃进行单电子转移, 而是与电子供体进行单电子转移, 得到寿命较长的自由基阴离子 $3\text{CzEPAIPN}^{\cdot-}$, 经过二次光照激发得到 $3\text{CzEPAIPN}^{\cdot-*$ 。 $3\text{CzEPAIPN}^{\cdot-*$ 具有很强的还原性($E_{\text{ox}}^* = -2.94 \text{ V vs. SCE}$), 可与氯代芳烃发生单电子转移, 从而产生芳基自由基, 该自由基与多种自由基受体发生偶联, 以获得多样性芳基衍生物, 同时 $3\text{CzEPAIPN}^{\cdot-*$ 被氧化回到基态关闭循环。该反应具有底物适用性广和产率高(高达96%)等优点, 为设计合成具有更强还原能力的光催化剂提供思路。

1.3 可见光催化电子供体-受体复合物产生芳基自由基

近年来, 可见光催化电子供体-受体复合物(Electron Donor - Acceptor, EDA)内的单电子转移得到了广泛的应用^[18]。这是一种基于富电子芳烃作为电子供体(D), 和缺电子芳烃作为受体(A)之间的直接电子相互作用, 两种底物在基态原本不吸光, 通过电子供体的HOMO与电子受体的LUMO之间的可逆作用, 形成可吸光的复合物。光照射该复合物后形成激发态, 电子从供体D底物转移到受体A底物, 形成自由基阳离子和自由基阴离子对(图8)。这一过程避免了光催化剂和过渡金属的使用, 但

对两种底物的要求较高, 轨道能量必须相匹配才能形成EDA复合物并实现分子内单电子转移^[18]。芳基自由基前体很适合通过EDA过程得到芳基自由基, 因为 π -共轭体系容易形成这种非共价键的相互作用^[19]。

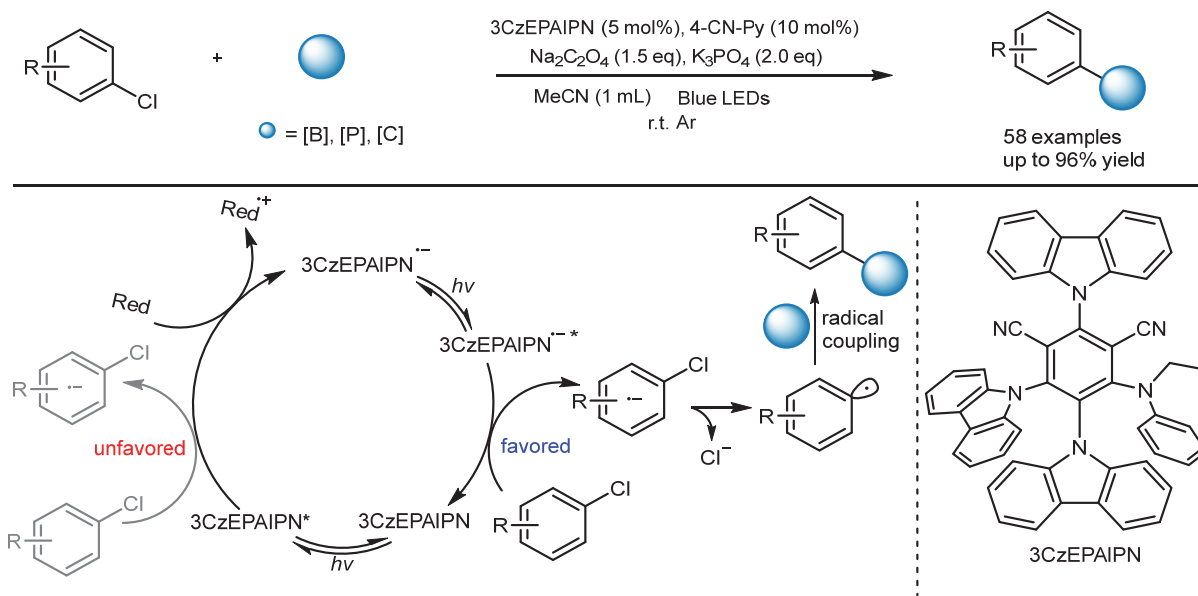


图7 有机小分子光催化剂经过ConPET过程还原芳基卤代物

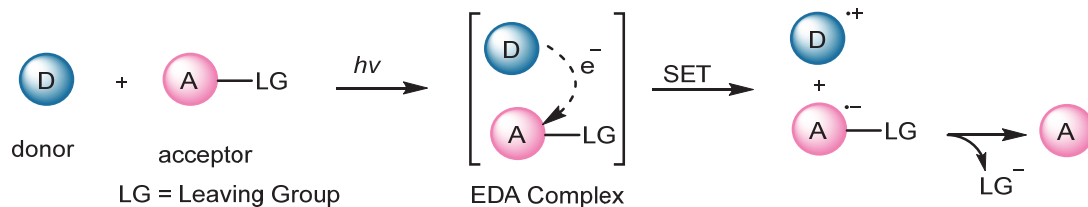


图8 可见光反应中EDA复合物的形成和反应原理

2023年, Gong课题组^[20]利用多氯代杂芳烃、富电子(氮杂)芳烃和金属阳离子构建了三组分EDA复合物, 以实现多氯杂芳烃的位点选择性杂芳基化(图9)。在该反应中, 碱脱除吡啶的N-H后形成吡啶负离子, 铯离子与吡啶负离子、多氯杂芳烃形成三组分的EDA复合物, 在光照条件下发生单电子转移, 多氯代杂芳烃自由基阴离子经过选择性脱氯形成的杂芳基自由基与吡啶自由基发生偶联, 获得目标产物。这个过程无需过渡金属和光催化剂, 在EDA复合物内部发生单电子转移, 故能精准识别高度相似的C-X键, 以高效率(产率高达95%)、高位点选择性(> 20 : 1 r.r.)实现多氯杂芳烃选择性芳基化。

2 电化学催化芳基自由基过程实现芳基化

近年来, 电化学合成在有机化学中取得了快速发展。许多研究工作表明, 电化学反应能通过单电子转移产生活性自由基。与光化学中常需剂量的氧化还原剂不同的是, 电化学反应可以通过调控电流电位的大小, 使底物或者电催化剂在电极表面发生单电子转移, 从而实现旧键断裂、新键形成等一系列转化^[21]。根据电解方式不同, 电化学方法实现官能团化可以分为直接电解和间接电解两种方式(图10)。

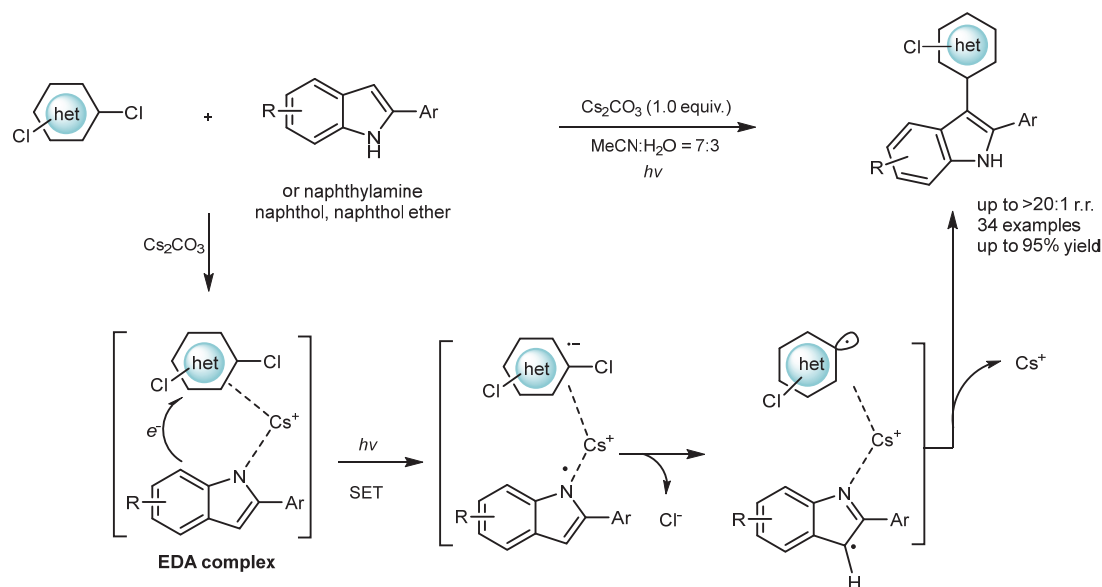


图9 三组分EDA复合物介导的多氯杂芳烃位点选择性(杂)芳基化

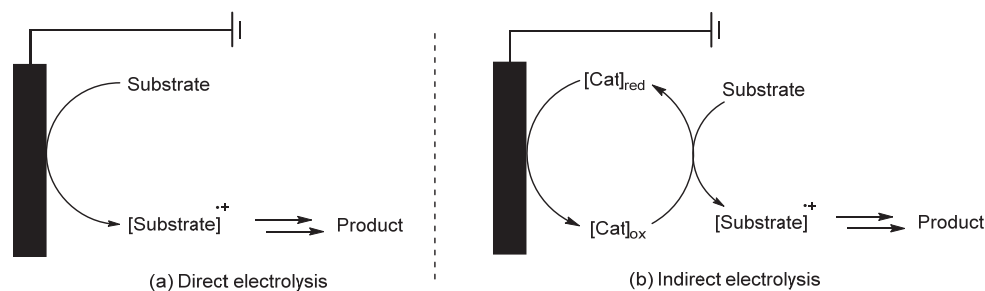


图10 电化学电解模式示意图

2.1 电化学直接电解产生芳基自由基

直接电解是指底物直接在电极的表面发生电子转移变成活性中间体(图10左)。2021年, Sharma等人^[22]通过电化学直接电解的方法实现芳基酰胺的合成(图11)。反应通过苯胺和烷基亚硝酸盐原位生成芳基重氮盐, 芳基重氮盐在电极阴极获得一个电子得到芳基自由基, 随后与氰基化合物发生偶联。该反应具有高原子经济性, 条件温和, 在有机合成方面具有较大的应用价值。直接电解的方法使得底物的活性物种集中在阳极附近, 限制了反应的空间范围, 在一定程度上提高了反应效率, 但也因此容易发生活性物种的自聚、过度氧化、使电极钝化等副反应。

2.2 电化学间接电解产生芳基自由基

间接电解需要借助电催化剂, 电催化剂先和电极发生电子转移生成活性电催化剂, 活性电催化剂再与底物发生电子转移, 底物被激发成活性中间体, 电催化剂回到初始态实现循环(图10右)。2023年, Kong等人^[23]报道了苯基三氟甲磺酸酯通过间接电解的方式选择性C—O键断裂, 构建芳基磺酰氟化衍生物(图12)。在该反应中, 9,10-二氰基蒽作为电催化剂, 在阴极表面发生单电子转移, 电催化剂被还原成自由基阴离子, 选择性还原底物芳基三氟甲磺酸, 生成芳基自由基中间体, DABSO (1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷-1,4-二酮-1,4-二亚磺酸)捕获芳基自由基生成芳基磺酰基自由基, 随后在DABCO (1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷)作用下与F发生反应得到芳基磺酰氟化衍生物。该方案无过渡金属催化剂, 具有良好的官能团耐受性, 利用9,10-二氰基蒽作为电催化剂, 通过轨道对称匹配电子转移选择性地芳基选择性还原为芳基自由基, 克服了具有竞争性的S—O键裂解, 实现预期的C—O键裂

解。这使得在温和的电化学条件下，用苯酚衍生物合成芳基磺酰氟化物成为可能。电催化剂不仅可以降低反应对电位的要求，且可以避免底物和电极反应导致电极钝化；被活化的电催化剂和底物的电子转移是在均相中发生的，减少副反应。

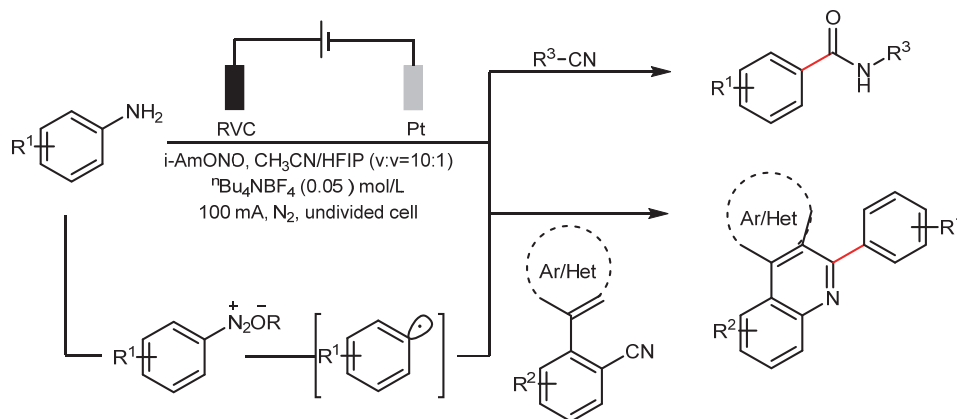


图11 苯胺和氰基化合物的电化学偶联

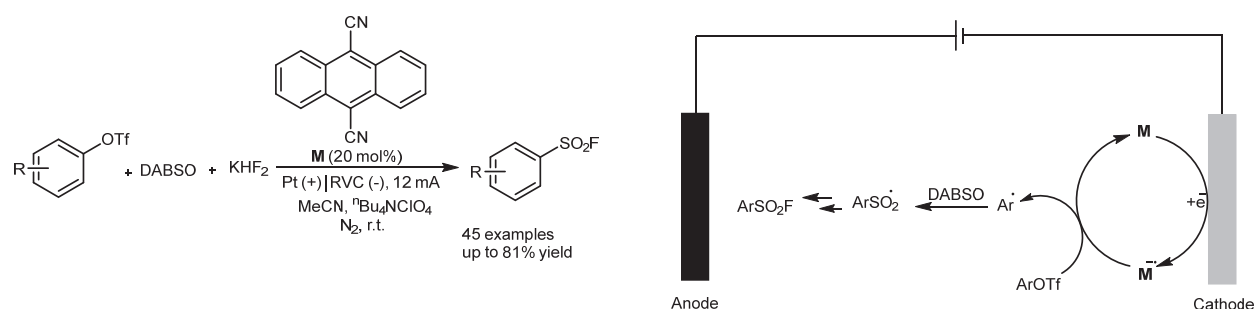


图12 芳基三氟甲磺酸酯通过间接电解制备芳基磺酰氟化物

3 芳基自由基的检测

电子自旋共振又称电子顺磁共振(Electron Paramagnetic Resonance, EPR), 是检测活性自由基等顺磁性物质的重要手段。利用EPR技术检测自由基往往需要被检测的自由基具有较长的寿命并达到一定的浓度。因此, 为了证明反应中存在寿命较短的芳基自由基, 通常需加入*N*-叔丁基-*a*-苯基硝酮(PBN)等捕获剂, 与芳基自由基反应生成更稳定的自由基加合物, 进而进行检测。

此外, 推测一个反应是否有芳基自由基参与, 还可以通过在反应体系中加入其它自由基捕获剂, 如2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO)、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)、不饱和烃等进行, 观测主反应是否被抑制, 以及以核磁共振(NMR)、高分辨质谱(HRMS)等现代物理技术手段检测是否形成较稳定的加合副产物^[24] (图13)。

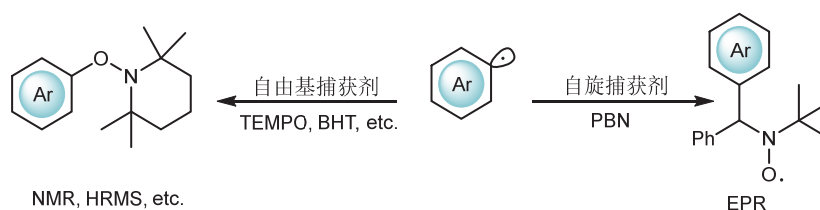


图13 芳基自由基的常用检测方式

4 结语

近年来,光、电催化产生芳基自由基并用于芳基化等有机合成转化的研究取得了快速的发展。与传统方法相比,这些反应往往在更温和的条件下进行,反应体系更为经济、低毒、易于操作,其缓慢释放的芳基自由基的方式,降低了自偶联等副反应的发生概率,从而为后续转化提供了更为精确和可调控的路径。

尽管如此,光、电催化的芳基自由基反应仍有较大的发展空间。例如,由惰性芳烃前体的引发产生芳基自由基仍难以实现;芳基自由基反应过程中的区域、立体选择性的控制仍具挑战;光电催化的反应机制需进一步明晰;电化学催化产生芳基自由基的报道相对较少等。总之,芳基自由基作为一种多功能的中间体,在现代有机合成中具有十分重要的应用价值,发展芳基自由基的可控形成策略和定向转化新方法,特别与光、电化学相结合,有望推动自由基化学、药物化学、材料科学等相关领域的发展。

参 考 文 献

- [1] Grieve, W. S. M.; Hey, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, 1966.
- [2] Grieve, W. S. M.; Hey, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, 1797.
- [3] Meerwein, H.; Buchner, E.; van Emsterk, K. *J. Prakt. Chem.* **1939**, *152*, 237.
- [4] Kvasovs, N.; Gevorgyan, V. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 2244.
- [5] Studer, A.; Amrein, S. *Synthesis* **2002**, *2002*, 835.
- [6] Schiesser, C. H.; Sutej, K. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5137.
- [7] Diesendorf, N.; Heinrich, M. R. *Synthesis* **2022**, *54*, 1951.
- [8] Yanagisawa, S.; Ueda, K.; Taniguchi, T.; Itami, K. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4673.
- [9] Clark, K. F.; Tyerman, S.; Evans, L.; Robertson, C. M.; Nelson, D. J.; Kennedy, A. R.; Murphy, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 20849.
- [10] Bhakuni, B. S.; Kumar, A.; Balkrishna, S. J.; Sheikh, J. A.; Konar, S.; Kumar, S. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2838.
- [11] Lan, J.; Chen, R.; Duo, F.; Hu, M.; Lu, X. *Molecules* **2022**, *27*, 5364.
- [12] 梁福顺. 辽宁大学学报(自然科学版), **2017**, *44*, 138.
- [13] Wang, L.; Shi, M.; Chen, X.; Su, N.; Luo, W.; Zhang, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *62*, e202314312.
- [14] Patra, T.; Mukherjee, S.; Ma, J.; Strieth-Kalthoff, F.; Glorius, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 10514.
- [15] Targos, K.; Williams, O. P.; Wickens, Z. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 4125.
- [16] Cai, Y.; Ritter, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202209882.
- [17] Xu, J.; Cao, J.; Wu, X.; Wang, H.; Yang, X.; Tang, X.; Toh, R. W.; Zhou, R.; Yeow, E. K. L.; Wu, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 13266.
- [18] Crisenza, G. E.; Mazzarella, D.; Melchiorre, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5461.
- [19] Kvasovs, N.; Gevorgyan, V. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 2244.
- [20] Cheng, X.; He, Y.; Song, S.; Lin, Y. M.; Gong, L. *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 9513.
- [21] 蒋洋叶. 光/电协同生成甲氧自由基和苯自由基的串联反应研究[博士学位论文]. 北京: 北京工业大学, 2021.
- [22] Malviya, B. K.; Singh, K.; Jaiswal, P. K.; Karnatak, M.; Verma, V. P.; Badsara, S. S.; Sharma, S. *New J. Chem.* **2021**, *45*, 6367.
- [23] Kong, X.; Chen, Y.; Chen, X.; Ma, C.; Chen, M.; Wang, W.; Xu, Y. Q.; Ni, S. F.; Cao, Z. Y. *Nat. Commun.* **2023**, *141*, 6933.
- [24] 井强山, 王帅. 许昌专师学报. **2000**, *19* (2), 31.