无金属酸性条件下催化合成β-溴代烯基硫醚的工艺优化研究

冯雨薇[1,2],粟 晖[1,2],栾 天[1,2],黄晓程[1,2],梁月清[1],姚志湘[1,2*]
(1.广西科技大学生物与化学工程学院,广西 柳州 545006;
2.广西糖资源绿色加工重点实验室,广西 柳州 545006)

摘要:在氢溴酸与硝酸的混酸催化体系下,以二苯基乙炔和对甲苯二硫醚为原料合成β-溴代烯基硫醚。利用拉曼光谱结合空间角转换法建立了反应体系中β-溴代烯基硫醚含量的无损快速分析方法。通过设计响应面优化实验,考察混酸摩尔比、原料摩尔比、反应温度对β-溴代烯基硫醚产率的影响。结果表明,β-溴代烯基硫醚合成的优化工艺条件为:n(氢溴酸)∶n(硝酸)= 10∶0.5、n(二苯基乙炔)∶n(对甲苯二硫醚)= 2∶1.1、反应温度为40℃、反应时间为4 h,此时β-溴代烯基硫醚产率为90.52%。

关键词:β-溴代烯基硫醚;酸性催化剂;拉曼光谱;角度转换
中图分类号:TQ227.2 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2024)08-0146-06
DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.08.027

Process optimization for catalytic synthesis of β-bromoalkenyl sulfide under metal-free acidic conditions

FENG Yu-wei[1,2], *SU Hui*[1,2], *LUAN Tian*[1,2], *HUANG Xiao-cheng*[1,2],
LIANG Yue-qing[1], *YAO Zhi-xiang*[1,2*]
(1.College of Biological and Chemical Engineering, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545006, China; 2.Guangxi Key Laboratory of Green Processing of Sugar Resources, Liuzhou 545006, China)

Abstract:β-Bromoalkenyl sulfide is synthesized from diphenylacetylene and *p*-toluene disulfide under the mixed hydrobromic acid-nitric acid catalytic system. A non-destructive and rapid method for the analysis of β-bromoalkenyl sulfide content in the reaction system is established by means of Raman spectroscopy and space angle conversion methods.The effects of mixed acids ratio, raw materials ratio and reaction temperature on the yield of β-bromoalkenyl sulfide are investigated through designing response surface optimization experiments.Study results show that the optimum conditions for the synthesis of β-bromoalkenyl sulfide are as follows:The molar ratio of hydrobromic acid to nitric acid is 10∶0.5, the molar ratio of diphenylacetylene to p-toluene disulfides is 2∶1, reaction temperature is 40℃, and reaction time is 4 h.Under these conditions, the yield of β-bromoalkenyl sulfide reaches 90.52%.

Key words:β-bromoalkenyl sulfide; acidic catalyst; Raman spectrum; angle conversion

烯基硫醚是一种广泛存在于天然产物、生物活性分子及药物结构中的有机化合物,其在有机合成过程中起着至关重要的作用[1]。由于其存在碳卤键和碳硫键,β-卤代烯基硫化物能够被转化为各种烯烃和烷基硫化物,使得β-卤代烯基硫化物越来越受到学者们的重视[2]。自Modena等[3]开始研究在乙炔中加入磺酰氯后,β-卤代烯基硫化物的合成受到了越来越多的关注。Amiel[4]利用铜作催化剂,将甲烷与苯以及对甲苯磺酰溴与苯乙炔进行加成反应,从而生成了反式和顺式加成产物的混合物。Braga等[5]在溴化锌的催化作用下,成功地通过炔基硫属化合物与溴的反应或在溴代乙炔中加入有机硫属溴来制备对溴代羰基硫属化合物。Taniguchi[6]利用铜的催化能力,在内炔中加入二硫族化合物和四丁基卤化铵,以合成β-卤化烯基硫化物。Huang等[7]采用一锅法成功构建了C—S和C—Br键,首次完成了吲哚与二硫化物的溴代磺酰化过程。但是,这些方法都有其固有的限制,如需要使用金属作催化剂、反应流程繁琐、制备过程复杂,并且对环境造成了严重的污染。Bao等[8]选择商用酮、磺酰肼和三溴吡啶作为初始材料,并在无金属催化剂的环境中合成了β-溴基硫化物。近年来,Sun等[9]对一

收稿日期:2023-11-30;**修回日期**:2024-05-28
基金项目:国家自然科学基金项目(21602036);广西科技大学博士基金项目(校科博14Z05)
作者简介:冯雨薇(1998-),女,硕士生,研究方向为化工过程分析技术,fengyuwei19980928@163.com;姚志湘(1968-),男,博士,教授,研究方向为化工过程分析技术,通讯联系人,zxyao@gxut.edu.cn。

种创新的内炔与氢溴酸及二硫化物进行的无金属溴硫基化反应进行了深入研究。在无金属催化剂的条件下,成功合成了一系列的 β-溴基硫化物,反应环境温和,不包含过渡金属,并且所使用的卤化硫试剂容易获取,从而实现了硫代烯烃的环保和高效合成。然而,无金属溴硫基化反应的影响因素还没有进行系统地研究,因此需要进一步探索影响合成过程的因素,以便对 β-溴代烯基硫醚的合成过程进行工艺优化。

烯基硫醚常用的分析方法有柱色谱分离产率计算法[10]、气相色谱法[11]、气相色谱-质谱联用法[12]等,但以上方法普遍存在周期时间长、操作繁琐、成本较高等问题。姚志湘等[13]采用空间角讨论和评价了多元校正和分辨问题,将光谱强度转化为向量间的夹角余弦,消除实际测量时光谱数据背景干扰问题[14],进一步论证了空间向量角度与组成含量具有近似线性关系[15],并将其应用于蔗糖水解[16]、淀粉酶解[17]等反应体系的测定。

笔者利用拉曼光谱结合角度转换法建立了合成产物 β-溴代烯基硫醚分析方法,通过与气相色谱比对验证了其可行性。依照硝酸与氢溴酸的混酸催化合成 β-溴代烯基硫醚的合成路线,以产率作为评价指标,采用 Design-Expert 软件进行响应面实验设计优化 β-溴代烯基硫醚合成工艺条件。

1　实验部分

1.1　实验仪器与药品

拉曼光谱仪(RMS1000),上海如海光电科技有限公司生产;气相色谱仪(456C),上海天美科学仪器有限公司生产;智能磁力搅拌器(ZNCL-GS),巩义市予华仪器有限公司生产;电子分析天平(CP214 型),奥豪斯仪器(常州)有限公司生产。

二苯基乙炔(AR)、对甲苯二硫醚(AR),萨恩化学技术(上海)有限责任公司生产;β-溴代烯基硫醚,自制(经单晶 X 射线结果检测分析、核磁分析[9]);二氯甲烷(AR)、硝酸(AR),西陇科学股份有限公司生产;氢溴酸(AR),成都市科龙化工试剂厂生产。

1.2　拉曼光谱分析合成产物中 β-溴代烯基硫醚模型的建立

1.2.1　建立角度值与 β-溴代烯基硫醚浓度的关联方程

根据 β-溴代烯基硫醚合成反应关系式的计量关系,以二氯甲烷为溶剂,配制 12 份不同质量浓度梯度的二苯基乙炔、对甲苯二硫醚、β-溴代烯基硫醚混合溶液,编号 *M*1 ~ M12,其中二苯基乙炔质量浓度为 35.60~0 mg/mL,对甲苯二硫醚质量浓度为 27.06~0 mg/mL,β-溴代烯基硫醚质量浓度为 0~76.20 mg/mL。采集各样本的拉曼光谱(拉曼光谱仪积分时间为 1 000 ms,中心波长为 784 nm,扫描次数为 2 次,功率为 350 mV)

从 *M*2~*M*12 中间隔选取 6 个样本,将原始拉曼光谱数据导入计算平台,调用自编角度转换算法程序,样本光谱经滤波求导进行降噪处理后[18],选择合适的拉曼位移范围、窗口移动宽度,以 *M*1 为参比向量,得到各样本与 *M*1 的导数谱之间的夹角 θ。经建模参数优化后,得到 β-溴代烯基硫醚浓度与夹角值 θ 的关联方程。在优化的建模参数下,计算得到其他样本光谱与 *M*1 的夹角 θ,带入方程中计算得到样本中的 β-溴代烯基硫醚的含量,并与实际添加量进行对比。

1.2.2　气相色谱标准曲线绘制

配制 0.5、1、1.5、2、2.5、3 mg/mL 的 β-溴代烯基硫醚对照品溶液进行气相色谱分析,绘制 β-溴代烯基硫醚标准工作曲线。

气相色谱条件:工作站为 compassCDS;色谱柱为 SCION-5MS 毛细管柱,30 m × 0.25 mm × 0.25 μm;FID 检测器温度为 280℃;进样口温度为 250℃;程序升温:180℃(2 min),180℃→240℃/15℃(8 min),240℃→280℃/15℃(6 min);总时间为 16.67 min;载气(N_2)压力为 0.4 mPa;氢气压力为 0.4 mPa;空气压力为 0.4 mPa;进样量为 1.0 μL;分流比为 1∶10。

1.2.3　拉曼光谱分析合成产物中 β-溴代烯基硫醚含量

依照文献[9]中所述的方法进行合成实验,在反应 0~1 h 期间每隔 20 min、1~5 h 期间每隔 60 min 时采集反应体系的拉曼光谱,同时在相应的时间点依次取 40 μL 反应液,用二氯甲烷定容到 2 mL 进行气相色谱分析测定,将各时间点编号为 *Y*1~*Y*7。分别通过拉曼光谱结合角度转换和气相色谱分析法计算得到各样本中的 β-溴代烯基硫醚含量,比较 2 种分析方法的测定结果。

1.3　响应面优化 β-溴代烯基硫醚合成条件试验设计

β-溴代烯基硫醚合成路线如图 1 所示。

根据前期实验研究结果,选取温度(30、35、40℃)、混酸摩尔比[n(HBr):n(HNO_3)分别为 10∶0.25、

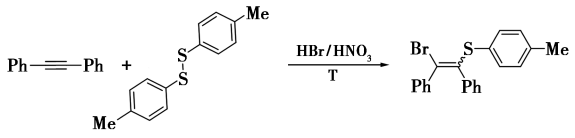


图 1　合成路线

10∶0.50、10∶0.75]、原料摩尔比[n(二苯基乙炔)∶n(对甲苯二硫醚)分别为 2.0∶0.9、2.0∶1.0、2.0∶1.1],基于 Box-Behnken 实验设计原理进行三因素三水平的响应面实验,得到 17 组实验方案,编号为 $S1$~$S17$。

以 $S1$ 为例的实验步骤:固定二苯基乙炔为 1.60 mmol,将 1.60 mmol(284.80 mg,1 当量)二苯基乙炔和 0.72 mmol(177.12 mg)对甲苯二硫醚放入反应管中,加入 8 mL 二氯甲烷,以 1 滴/s 的速度滴加 40%氢溴酸(溶液质量为 3236 mg,10 当量)和 65%硝酸(溶液质量为 77.50 mg,0.5 当量)混合溶液。固定于恒温磁力搅拌器上,设置反应温度为 35℃,转速为 360 r/min,剧烈搅拌反应混合物反应 4 h。反应结束采集反应体系拉曼光谱,计算夹角值,带入 β-溴代烯基硫醚浓度与夹角值 θ 的关联方程中,得到 $S1$ 实验的 β-溴代烯基硫醚浓度,计算产率。

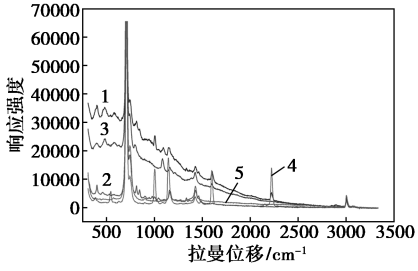
依次进行 $S2$~$S17$ 实验,得到不同反应条件下 β-溴代烯基硫醚的产率,并以其产率为评价指标,通过响应面分析筛选出最佳的合成工艺条件。

2　结果与讨论

2.1　拉曼光谱分析模型建立及方法验证

2.1.1　角度值与 β-溴代烯基硫醚浓度的分析关联方程建立

建模样品 $M7$、β-溴代烯基硫醚对照品、对甲苯二硫醚、二苯基乙炔及二氯甲烷的拉曼光谱图如图 2 所示。



1—建模样品 $M7$;2—β-溴代烯基硫醚;3—对甲苯二硫醚;4—二苯基乙炔;5—二氯甲烷

图 2　建模样品 M7、β-溴代烯基硫醚对照品、对甲苯二硫醚、二苯基乙炔及二氯甲烷的拉曼谱图

由图 2 可知,β-溴代烯基硫醚的拉曼光谱特征峰主要集中在 814~1 462 cm^{-1},二苯基乙炔的特征峰主要集中在 380~2 300 cm^{-1},对甲苯二硫醚的特征峰主要集中在 398~1 600 cm^{-1}。截取掉无特征峰信号及二氯甲烷溶剂峰(681~749 cm^{-1}),选择波段 330~680、750~1 730、2 100~2 300、2 850~3 145 cm^{-1} 作为光谱区间,经过一阶求导平滑降噪,从而解决因特征峰重叠和覆盖而不能直接通过拉曼谱图的响应强度和含量之间进行定量分析的问题。将所测得的建模样本拉曼光谱数据导入 MATLAB 计算平台中,取其中 $M2$、$M4$、$M6$、$M8$、$M10$、$M12$ 共 6 个样品作为校正集,其余样本为验证集。调用自编算法程序对建模样本分别进行无滤波、一阶和二阶滤波降噪求导,移动窗口宽度取波段波数的 4/15,窗口从最小波数点向波数点增大方向移动,计算样本与参比之间的夹角余弦值。以 β-溴代烯基硫醚质量浓度为横坐标,夹角余弦值 θ 为纵坐标,进行线性拟合,得到 β-溴代烯基硫醚的快速分析模型,关联方程 y=0.015x+0.137 7,相关系数 r=0.997 6。

将验证集样本的夹角值代入建立好的模型中,计算得到预测质量浓度及误差,结果如表 1 所示。

表 1　β-溴代烯基硫醚的预测质量浓度与误差分析结果

编号	真实值/(mg·mL^{-1})	预测值/(mg·mL^{-1})	相对误差/%
$M3$	7.62	8.15	7.00
$M5$	22.86	22.98	0.53
$M7$	38.10	36.64	-3.82
$M9$	53.34	54.76	2.67
$M11$	68.58	67.77	-1.18

由表 1 可知,相对误差范围在-3.82%~7.00%之间。结果表明,模型对验证样本中 β-溴代烯基硫醚质量浓度的预测较为准确。

2.1.2　气相色谱标准曲线

通过 β-溴代烯基硫醚的标准溶液气相数据建立质量浓度与峰面积的标准曲线,得到的标准曲线方程为 y=11 389x-4 116.1,相关系数 r=0.995 1。利用标准曲线分析得到合成样本中 β-溴代烯基硫醚的质量浓度。

2.1.3　合成产物中 β-溴代烯基硫醚含量分析

依照 2.1.1 确定的建模参数,计算反应液的拉曼光谱与参比光谱间的夹角 θ,并将其代入关联方程求得对应的 β-溴代烯基硫醚的浓度;同时将对应时间的反应液测得的气相色谱峰面积代入 2.1.2 气相色谱标准曲线中,得到气相色谱分析结果。2 种

方法的测定结果比较如表 2 所示。

表 2　合成产物中 β-溴代烯基硫醚的 2 种方法测定结果

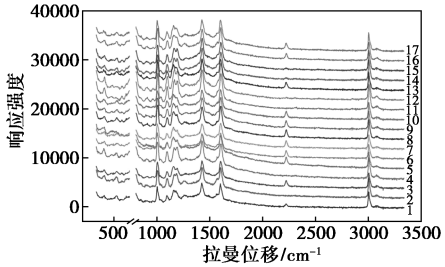
编号	拉曼光谱法测定值/(mg·mL^{-1})	气相色谱法测定值/(mg·mL^{-1})	相对误差/%
*Y*1	21.40	22.56	-5.17
*Y*2	40.35	39.20	2.94
*Y*3	44.08	42.30	4.19
*Y*4	46.47	46.11	0.78
*Y*5	47.78	48.50	-1.49
*Y*6	56.21	56.75	-0.95
*Y*7	52.94	53.01	-0.12

由表 2 可知,拉曼光谱快速分析方法测得 7 组实验结果与气相色谱法分析结果的相对误差在-5.17%~4.19%之间,表明拉曼光谱结合角度转换法适用于对 β-溴代烯基硫醚含量的快速分析,对合成过程中 β-溴代烯基硫醚含量的预测较为准确。

2.2　基于 Box-Behnken 响应面法优化实验设计分析

2.2.1　拉曼光谱分析响应面法优化实验设计结果

截掉反应液中二氯甲烷溶剂峰数据后,*S*1~*S*17 合成反应液的拉曼光谱如图 3 所示。从图 3 可知,不同的反应条件下的拉曼响应强度存在差异。



1—*S*1;2—*S*2;3—*S*3;4—*S*4;5—*S*5;6—*S*6;7—*S*7;
8—*S*8;9—*S*9;10—*S*10;11—*S*11;12—*S*12;13—*S*13;
14—*S*14;15—*S*15;16—*S*16;17—*S*17

图 3　*S*1~*S*17 反应液的拉曼光谱图

响应面实验设计优化实验结果如表 3 所示。

表 3　响应面实验结果

组别	*n*(HBr):*n*(HNO_3)(*A*)	*n*(二苯基乙炔):*n*(对甲苯二硫醚)(*B*)	反应温度(*C*)/℃	产率/%
*S*1	10:0.25	2:0.9	35	64.10
*S*2	10:0.75	2:0.9	35	70.10
*S*3	10:0.25	2:1.1	35	66.61
*S*4	10:0.75	2:1.1	35	77.89
*S*5	10:0.25	2:1.0	30	56.84
*S*6	10:0.75	2:1.0	30	69.43
*S*7	10:0.25	2:1.0	40	69.14
*S*8	10:0.75	2:1.0	40	73.40
*S*9	10:0.50	2:0.9	30	77.85
*S*10	10:0.50	2:1.1	30	84.77
*S*11	10:0.50	2:0.9	40	87.81
*S*12	10:0.50	2:1.1	40	90.50
*S*13	10:0.50	2:1.0	35	84.81
*S*14	10:0.50	2:1.0	35	84.33
*S*15	10:0.50	2:1.0	35	83.75
*S*16	10:0.50	2:1.0	35	85.11
*S*17	10:0.50	2:1.0	35	84.82

2.2.2　回归模型的建立和方差分析

从响应面的设计及试验结果,获得以 β-溴代烯基硫醚的产率为响应值的二次回归方程为 $Y=-6.59+285.93\times A-241.59\times B+6.27\times C+52.80\times A\times B-1.67\times A\times C-2.12\times B\times C-263.35\times A^2+157.050\times B^2-0.036\times C^2$。

回归模型方差分析如表 4 所示。从表 4 中可以看出,利用方差分析结果建立的回归模型 $p<0.05$,达到极显著水平,失拟项($p>0.05$),不显著,说明回归模型和预测值之间有较好拟合度;模型的相关系数 $R^2=0.999\ 2$,调整决定系数 $R^2_{Adj}=0.998\ 1$,说明模型能解释响应值的变化,具有良好的可信度,可以通过该模型进行分析。

表 4　模型的方差分析

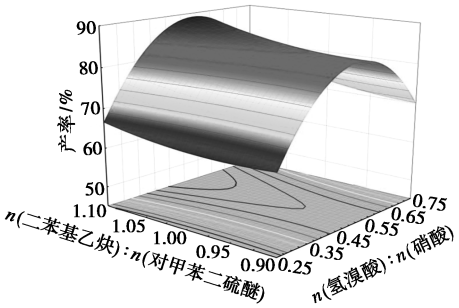
来源	平方和	自由度	均方	*F* 值	*P* 值
模型	1507.08	9	167.45	925.75	<0.0001
混酸摩尔比(*A*)	145.61	1	145.61	804.97	<0.0001
原料摩尔比(*B*)	49.55	1	49.55	273.94	<0.0001
反应温度(*C*)	127.68	1	127.68	705.86	<0.0001
AB	6.97	1	6.97	38.53	0.0004
AC	17.35	1	17.35	95.90	<0.0001
BC	4.47	1	4.47	24.73	0.0016
*A*2	1140.70	1	1140.70	6306.19	<0.0001
*B*2	10.39	1	10.39	57.41	0.0001
*C*2	3.43	1	3.43	18.94	0.0033
残差	1.27	7	0.18		
失拟项	0.12	3	0.04	0.15	0.93
纯误差	1.14	4	0.29		
总和	1508.35	16			

通过混酸摩尔比、原料摩尔比、反应温度的试验

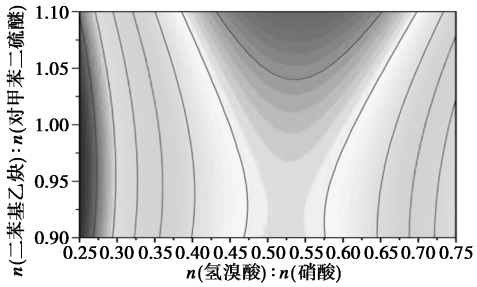
设计优化得到相应的数据分析。二次方程回归系数的显著性表明,一次项 A、B、C 及交互项 AC 和二次项 A^2、B^2 对 β-溴代烯基硫醚影响极显著,其他因素影响非常显著。F 值越大,响应交互作用越大,相反,F 值越小,响应交互作用越小,因此,可以得出影响 β-溴代烯基硫醚产率的因素顺序为:$A>C>B$,即混酸摩尔比>反应温度>原料摩尔比。

2.2.3 Box-Behnken 响应面分析交互作用

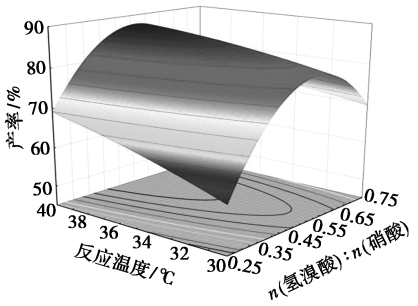
根据回归模型绘制等高线图及响应面图,结果如图 4 所示。通过比较分析找到最佳工艺参数以及各参数之间的关系。



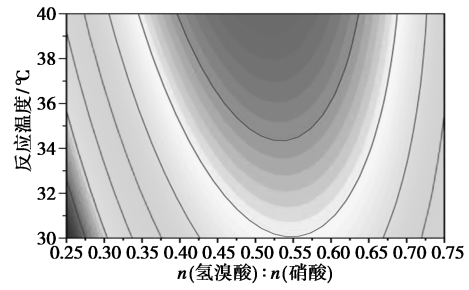
(a)混酸摩尔比与原料摩尔比交互作用的响应面图



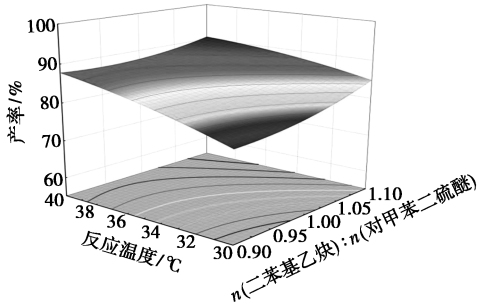
(b)混酸摩尔比与原料摩尔比等高线图



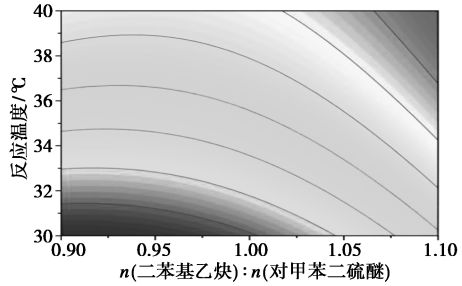
(c)混酸摩尔比与温度交互作用的响应面图



(d)混酸摩尔比与温度交互作用的等高线图



(e)原料摩尔比与温度交互作用的响应面图



(f)原料摩尔比与温度交互作用等高线图

图 4 各因素交互作用对 β-溴代烯基硫醚产率的影响

由图 4 可知,β-溴代烯基硫醚的产率随混酸摩尔比、原料摩尔比和反应温度的升高变化幅度不同,但均呈现先增大后降低的变化趋势。其中混酸摩尔比与原料摩尔比的响应面曲线较弯曲,等高线呈现出波浪形,说明混酸摩尔比与反应温度的交互作用对 β-溴代烯基硫醚产率的影响非常明显;而混酸摩尔比与原料摩尔比的交互作用对 β-溴代烯基硫醚产率的影响次之;原料摩尔比与反应温度等高线趋于圆形,说明二者的交互作用对 β-溴代烯基硫醚产率的影响最小,因此各因素交互作用对 β-溴代烯基硫醚产率影响的顺序为:$AC>AB>BC$。

2.2.4 优化工艺及验证试验

根据响应面分析软件得到的理论 β-溴代烯基硫醚产率的最佳工艺条件为:混酸摩尔比 $n(HBr):n(HNO_3)=10:0.504$、原料摩尔比 n(二苯基乙炔):n(对甲苯二硫醚)=2:1.096、反应温度为 39.983℃。且在此条件下预测的 β-溴代烯基硫醚产率为 90.52%。结合实际中实验操作的可行性,最终确定最佳反应条件为:混酸摩尔比 $n(HBr):n(HNO_3)=10:0.5$、原料摩尔比 n(二苯基乙炔):n(对甲苯二硫醚)=2:1.1、反应温度为 40℃。按照此条件重复 2 次试验,第 1 次得到 β-溴代烯基硫醚的产率为 90.22%,第 2 次得到的产率为 90.5%,与预测产率相符,且通过拉曼光谱监测发现反应在 1 h 后趋于稳定。

3　结论

采用拉曼光谱结合角度转换的化学计量学方法建立了 β-溴代烯基硫醚的拉曼光谱快速分析方法,线性方程的相关系数可达 0.997 6,测定结果准确。考察了混酸摩尔比、原料摩尔比和反应温度对 β-溴代烯基硫醚合成的影响,应用建立分析方法测定不同条件下的合成产率,采用响应面法对 β-溴代烯基硫醚的合成工艺条件进行优化,分析得到最佳工艺条件,优化条件下平行验证产率为 90.36%。拉曼光谱结合角度转换法无需繁琐的预处理,检测过程无损、快捷。β-溴代烯基硫醚经过优化后的工艺稳定可靠。

参考文献

[1] Wang M, Jiang X. Prospects and challenges in organosulfur chemistry[J].ACS Sustainable Chemistry & Engineering,2022,10(2):671-677.

[2] Lee C F, Liu Y C, Badsara S S. Transition-metal-catalyzed C—S bond coupling reaction[J]. Chemistry-An Asian Journal, 2014, 9(3):706-722.

[3] Calo V,Modena G,Scorrano G.Addition of sulphenyl chlorides to acetylenes.Part Ⅷ.Effect of acids on the orientation[J].Journal of the Chemical Society C:Organic,1968,(0):1344-1347.

[4] Amiel Y.The thermal and the copper-catalyzed addition of sulfonyl bromides to phenylacetylene[J].The Journal of Organic Chemistry, 1974,39(26):3867-3870.

[5] Braga A L, Marchi M I, De Andrade L H, *et al*. Synthesis of dibromo-vinyl chalcogenides[J].Synthetic Communications,2000, 31(24):407-416.

[6] Taniguchi N. Copper-catalyzed synthesis of β-haloalkenyl chalcogenides by addition of dichalcogenides to internal alkynes and its application to synthesis of (Z)-tamoxifen[J].Tetrahedron,2009, 65:2782-2790.

[7] Huang D Y,Chen J X,Dan W X,*et al*.A metal-free sulfenylation and bromosulfenylation of indoles:Controllable synthesis of 3-arylthioindoles and 2-bromo-3-arylthioindoles[J].Advanced Synthesis & Catalysis,2012,354(11/12):2123-2128.

[8] Bao Y S,Zhong L Y,Hou Q D,*et al*.Metal-free synthesis of β-bromoalkenyl sulfides via deoxygenative bromination olefination sulfenylation of ketones with sulfonyl hydrazides and pyridinium tribromide[J].Chinese Journal of Chemistry,2018,36(11):1063-1068.

[9] Sun H,Huang X C,Yao Z X,*et al*.Nitric acid promoted metal-free bromothiolation of internal alkynes with hydrobromic acid and disulfides[J].Synlett,2022,33(15):1539-1545.

[10] Kollar L,Rao Y V R,Zugo A,*et al*.Palladium-catalysed thioetherification of aryl and alkenyl iodides using 1,3,5-trithiane as sulfur source[J].Tetrahedron,2022,104:132602.

[11] Harmita H,Herman,Mohdar,*et al*.Gas chromatography analysis of diallyl disulphide and diallyl trisulphide and antioxidant activity in black garlic[J].International Journal of Pharmaceutical Investigation,2020,10(1):17-23.

[12] Velasco N, Martínez-Núñez C, Fernández-Rodríguez M A, *et al*. NIS/HFIP-mediated synthesis of indene-based β-iodoalkenyl sulfides from propargylic sulfides[J].Advanced Synthesis & Catalysis,2022,364(17):2932-2938.

[13] 姚志湘,粟晖.多元统计描述中随机误差与变量空间角的关系[J].中国科学:化学,2010,40(10):1564-1570.

[14] 姚志湘,孙增强,粟晖,等.通过向量角转换校正拉曼光谱中乘性干扰[J].光谱学与光谱分析,2016,36(2):419-423.

[15] 粟晖,潘浩然,姚志湘,等.中红外光谱结合向量夹角直接定量三氯蔗糖[J].光谱学与光谱分析,2019,39(6):1742-1747.

[16] 粟晖,马金鸽,忻欣,等.拉曼光谱快速跟踪蔗糖水解过程组分含量及动力学研究[J].光谱学与光谱分析,2020,40(9):2821-2825.

[17] 张开翼,焦天伟,李守俊,等.近红外光谱结合角度转换快速监测淀粉液化液糖化过程[J].食品科技,2021,46(9):277-283.

[18] Yao Z X,Yao J,Su H.Design the arbitrary order calculus operator by a simulated hyperbolic function for analytical applications[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2023, 234: 104754.■

(上接第 145 页)

[10] Zhang R,Wan Y,Peng J,*et al*.Efficient degradation of atrazine by $LaCoO_3/Al_2O_3$ catalyzed peroxymonosulfate:Performance,degradation intermediates and mechanism[J]. Chemical Engineering Journal,2019,372(9):796-808.

[11] 孙超,易玉峰,冀德坤,等.$CeO_2-ZrO_2-La_2O_3/Al_2O_3$ 催化剂 CO_2 氧化乙苯脱氢研究[J].应用化工,2018,47(10):2062-2067,2086.

[12] 吴磊,吕桃林,陈启忠,等.电化学阻抗谱测量与应用研究综述[J].电源技术,2021,45(9):1227-1230.

[13] 史金涛,甄会娟,马玉钊,等.高镍-硅碳体系锂电池阻抗特性研究[J].电源技术,2021,45(8):976-978,995.

[14] Li L,Wang Y,Zhang W,*et al*.New advances in fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy for the characterization of dissolved organic matter in drinking water treatment:A review[J]. Chemical Engineering Journal,2020,381:122676.

[15] Salla J S,Padoin N,Amorim S M,*et al*.Humic acids adsorption and decomposition on Mn_2O_3 and α-Al_2O_3 nanoparticles in aqueous suspensions in the presence of ozone[J].Journal of Environmental Chemical Engineering,2020,8(2):102780.

[16] 王书涛,刘娜,程琪,等.三维荧光光谱结合 GA-SVM 对多环芳烃的分类鉴别[J].光谱学与光谱分析,2020,40(4):1149-1155.

[17] Trovarelli A,De L C,Dolcetti G.Design better cerium-based oxidation catalysts[J].Chemtech,1997,27(6):78-94.

[18] 赵丹,梁飞雪,封瑞江,等.不同形貌 CeO_2 的制备及光催化性能研究[J].现代化工,2020,40(S1):203-206.

[19] 许延辉,马升峰,郭文亮,等.氯化镁焙烧分解磷酸铈的反应机理研究[J].稀土,2019,40(5):32-40.■