IB 族金属纳米颗粒在有机合成反应中的应用

喻 敏^{a,b} 韩成燕^a 王 勇^a 朱 荔^c 姚小泉^{*,a}^(a) 南京航空航天大学材料科学与技术学院 南京 210016^(b) 南京晓庄学院生物化学与环境工程学院 南京 211171^(c) 南京医科大学药学院 南京 210029

摘要 近年来,将纳米颗粒作为催化剂引入到有机合成领域的研究引起了人们的广泛关注。IB 族金属纳米颗粒由于易于制备且在空气中相对稳定,近来被广泛报道。该类催化剂在催化碳碳键及碳杂键的形成反应中,目前已经有了许多成功的例子。综述了近年来 IB 族金属纳米催化剂在有机合成反应中的应用,并对其发展前景进行了展望。

关键词 IB 族金属纳米颗粒;催化;有机合成反应

Application of the IB Group Nanoparticles in Organic Synthesis

Yu, Min^{a,b} Han, Chengyan^a Wang, Yong^a Zhu, Li^c Yao, Xiaoquan^{*,a}^(a) School of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016^(b) School of Biochemical and Environmental Engineering, Nanjing Xiaozhuang University, Nanjing 211171^(c) School of Pharmacy, Nanjing Medical University, Nanjing 210029

Abstract In recent years, there has been a great interest in using nanoparticles as catalysts in organic reactions. Because of their easy preparation and being relative stable in air, the nanoparticles of coinage metals such as copper, silver, and gold were widely reported, and there are many excellent examples on their applications as catalysts in the construction of carbon-carbon bond or carbon-hetero bond. Herein, the recent progress in the application of the group IB nanoparticles in organic synthesis is reviewed, and an outlook of their developments is also presented.

Keywords IB group nanoparticle; catalysis; organic synthesis

纳米结构作为介于微观与宏观之间的一类新的物质层次,表现出了许多独有的性质,如由于其尺寸小,比表面大,表面原子配位数严重不足且存在缺陷,使其表现出很高的表面活性。该特性使得纳米粒子在催化领域显示出诸多有益的催化活性和选择性,并表现出许多传统催化剂无法比拟的优势。近来,纳米科学与技术的发展已广泛渗透到催化研究领域,其中,最典型的就是纳米催化剂。

当今社会,环境问题日益严重,因而绿色化学的概念应运而生。从绿色化学的概念出发,除了反应的高收率和低成本之外,我们还需要考虑反应中的原子经济性、低毒低挥发溶剂、减少废弃物、条件温和、材料可再生等诸多因素。催化反应,为实现这一切提供了可能。在绿色化学的十二项基本原则中,催化被认为是实现反

应绿色化的重要手段之一^[1],但是用常规材料及其制备方法获得的催化剂难以满足工业生产绿色化的要求。采用纳米材料制备方法制得的纳米催化剂具有高活性、高选择性和高稳定性,已受到广泛关注,国际上将其称为第四代催化剂。纳米催化剂的出现为进一步实现反应的绿色化提供了可能。

在作为催化剂的金属纳米材料中,其催化活性与金属纳米颗粒的尺寸、尺寸分布、晶体形貌、晶面、颗粒分布等密切相关^[2]。因此,通过对金属纳米材料制备方法的改进,实现对金属纳米材料的形貌控制,进而制备更为高效的金属纳米催化剂成为了近来纳米材料学中的一个研究热点。

在诸多金属纳米材料中,IB 族金属纳米颗粒,因其易于制备,且在空气中具有相对的稳定性,不易生成氧

* E-mail: yaoxq@nuaa.edu.cn

Received September 5, 2012; revised October 14, 2012; published online October 24, 2012.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21172107).

国家自然科学基金(No. 21172107)资助项目。

化物等特性, 引起了研究者广泛的关注^[3]. 与 IB 族金属纳米颗粒的制备研究形成鲜明对照的是, 其催化的有机合成反应一直相对较少, 且反应类型比较局限. 近年来, IB 族金属纳米颗粒催化的有机合成反应得到了越来越多的关注, 且反应类型也已经突破脱氢(氧化)反应的局限, 关于碳碳键或碳杂键形成反应的报道日渐增多. 本文将在简要介绍 IB 族金属纳米颗粒制备的基础上, 重点对其在碳碳键及碳杂键的形成反应中的应用进行详细综述.

1 IB 族金属纳米颗粒的制备简介

迄今为止, 铜、银、金纳米颗粒的制备主要有两种途径: 一种是物理法, 即将块状的铜、银、金材料通过机械粉碎、超声粉碎等方法将其细分成纳米颗粒; 另一种是化学法, 即通过铜、银、金原子的形核、生长过程制得纳米颗粒. 其中, 由于化学法具有制备工艺简单、产物形貌单一性好、产物纯度高、成本较低等优点, 成为铜、银、金纳米颗粒的合成研究过程中最常用的方法之一.

化学法主要包括液相还原法^[4]、热分解法^[5]、微乳液法^[6]、电化学法^[7]、微波法^[8]、光催化法^[9]、模板法^[10]、生物合成法^[11]等. 其中, 液相还原法, 是用还原剂还原金属离子制备纳米颗粒的方法, 该法操作简便、产物易于分离, 可重复性高, 可有效保证不同批次催化剂不存在显著差异. 因此, 液相还原法是 IB 族金属纳米催化剂制备过程中最简便、常用的方法之一.

在液相还原法中, 常用的还原剂有硼氢化钠^[12]、次磷酸钠^[13]、柠檬酸三钠^[14]、水合肼^[15]、*N,N*-二甲基甲酰胺^[16]、乙二醇^[17]、抗坏血酸^[18]等. 为了防止纳米颗粒团聚现象的发生, 在制备过程中, 通常需引入稳定剂, 常见的有: 表面活性剂^[19]、含羧基的复合物^[20]、硫醇类衍生物^[21]、胺类^[22]、天然高分子材料^[23]等. 有时也常引入聚合物来调控纳米粒子的尺寸及形貌, 如聚乙烯醇^[24]、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)^[25]、聚丙烯酸酯^[26]、聚丙烯胺^[27]、聚丙烯腈^[28]等. 例如, Liu 等^[29]在 CTAB 和 PVP 存在的条件下, 以硫酸铜作为铜源, 水合肼作为还原剂制得了粒径为 10~20 nm 的球形铜纳米颗粒. Li 等^[30]以柠檬酸钠和 PVP 分别为稳定剂和分散剂, 水合肼还原银氨络离子制备稳定的单分散胶态银纳米颗粒, 颗粒的粒径分布在 10 nm 左右. Lan 等^[31]采用草酸还原较高浓度 HAuCl_4 溶液的方法, 在 PVP 作保护剂的水溶液中, 成功制备出了粒度平均为 20~30 nm 且高度分散的金溶胶.

在 IB 族金属纳米颗粒的表征方面, 通常, 从透射电镜图(TEM)可获得颗粒的形貌、尺寸信息; 而通过将 X

射线粉末衍射图谱(XRD)与 X 射线光电子能谱(XPS)结合分析, 可获得颗粒的成分、元素价态信息.

2 IB 族金属纳米颗粒催化的有机反应

2.1 纳米颗粒催化的有机反应

铜是 IB 族金属中最为廉价的一种, 铜盐作为催化剂, 在诸多有机反应中表现出极其优异的催化活性. 近年来, 铜纳米颗粒作为催化剂用于有机反应中的研究, 也取得了一系列引人注目的研究成果. 下面分类进行介绍.

2.1.1 催化 Huisgen 1,3-偶极加成反应

1,2,3-三唑化合物(图 1)是一类氮杂五元环化合物, 其在工业生产中有广泛的应用: 农用化学品的生产; 染料、阻蚀剂、光稳定剂、感光材料、感光增白剂的合成; 生物活性试剂的制备等. 鉴于其广泛的用途, 这类化合物的合成方法研究受到了广泛的关注. 其中, 叠氮化合物和端炔的 Huisgen 1,3-偶极加成反应是制备 1,2,3-三唑化合物的一类重要的方法.

图 1 1,2,3-三唑化合物结构式

Figure 1 Structures of [1,2,3]-triazoles

Sharpless 等^[32]最先发现一价的铜盐可有效催化端炔和有机叠氮化合物的[3+2]环加成反应生成 1,4-二取代-1,2,3-三唑类化合物. 但直接使用一价铜盐催化该反应存在诸多缺点: 要求体系严格除氧; 需要含氮有机碱的存在; 反应的选择性不理想, 有联炔等副产物生成, 这主要是因为反应中生成的炔铜中间体可以发生自身偶联生成联炔, 从而影响了反应的收率和选择性.

纳米铜颗粒作为该类反应的催化剂则可有效的避免使用铜盐时存在的缺点. Orgueira 等^[33]发现, 采用纳米铜颗粒作为催化的铜源, 现场转化成活性催化物种 copper(I) 可有效催化 Huisgen 1,3-偶极加成反应, 使反应的选择性和收率均有所提高, 从而成功实现了反应的优化. 在室温下, $\text{H}_2\text{O}/t\text{-BuOH}$ 混合溶剂中, 活性纳米铜粉可催化端炔与芳基叠氮化合物的偶联, 反应 2 h 后可以大于 90% 的收率获得目标产物, 且该反应具有良好的官能团适应性. 反应中, 氨基盐酸盐的加入可增加铜盐的溶解性, 使得立体选择性环加成的铜炔中间体易于形成. 这可能是氨基盐酸盐的存在, 即起到了胺配体的作用, 又为反应提供了适当的酸性环境, 从而促进了催化物种 Cu(I) 的生成(Eq. 1).

此后, 将纳米铜引入到三唑化合物的合成中的研究受到人们的广泛关注. Kantam 等^[34]通过气凝胶的方法将制备的纳米铜负载到氧化铝上得 Cu/Al₂O₃ 催化剂, 该催化剂成功地实现了端炔、叠氮化钠和烷基/烯丙基卤化物在水相中偶联反应, 合成了 1,2,3-三唑化合物(Eq. 2). 且该负载型纳米铜催化剂循环使用四次后仍可保持较好的催化活性, 从而实现了催化剂的有效循环利用. 该方法简单可靠, 没有使用有机溶剂, 符合绿色化学的理念.

离子液体作为一类新型的环境友好型绿色溶剂, 具有很多独特的性质, 在一定的情况下能够代替传统有机溶剂. Salunkhe 等^[35]以离子液体(BMIM•BF₄ 和 BMIM•PF₆)作为溶剂, 通过化学还原法制备出的纳米铜颗粒作为催化剂, 可有效催化含有芳基或多羟基烷基的端炔与叠氮化合物的 Huisgen 1,3-偶极环加成反应, 成功地制备了一系列含有 1,2,3-三唑结构的化合物(Eq. 3).

该体系的显著优点在于将反应产物从反应体系中萃取出来之后, 反应所需的催化剂和溶剂均可直接循环利用. 实验结果表明, 催化剂在循环使用 5 次后, 纳米铜颗粒依然没有因接触空气失活, 该反应收率仍保持在 90% 左右. 此外, 该课题组还尝试将糖类化合物中引入叠氮基后与端炔反应, 实验表明, 叠氮基糖类化合物在该体系中表现出良好的底物适应性.

Sarkar 等^[36]报道了在非水溶剂 DMF 中, 以可循环使用的 PVP 保护的纳米铜颗粒作为催化剂, 成功实现了炔和叠氮化物的 Huisgen 1,3-偶极加成反应(Eq. 4). 在该报道中, 重点研究了催化剂的制备方法对其形貌及催化性能的影响. 其中, 以水合肼为还原剂, DMF 或甲酰胺为溶剂, 硫酸铜作为铜源制备的纳米铜颗粒具有多

种形貌; 而以抗坏血酸为还原剂时, 所制得的纳米铜颗粒主要呈球型且粒径更小. 随后, 将这两种用不同的还原剂制备的纳米铜颗粒作为催化剂应用于端炔与叠氮化合物偶联反应中, 发现这两种纳米铜颗粒催化性能并无明显差异.

Sharghi 等^[37]报道了在绿色溶剂水中, 活性炭负载的纳米碘化亚铜可有效催化端炔、叠氮化钠、苄基或烷基卤化物的三组分偶联(TCC)反应, 制备了 1,2,3-三唑化合物(Eq. 5). 该催化剂具有良好的底物适应性, 提供了一种对氮杂冠醚和葱醌类 1,2,3-三唑化合物合成的新方法.

Alonso 等^[38]将铜纳米负载在碳上, 在水相中实现了 1,3-偶极环加成反应, 0.5 mol% 的催化剂即可使得反应顺利进行(Eq. 6). 该催化体系还大大拓展了底物范围, 除有机卤化物外, 环氧化合物、叠氮盐、苯胺及烯烃均可作为反应前体与端炔、叠氮化钠反应, 生成相应的 1,2,3-三唑化合物. 催化剂通过简单的过滤即可回收, 该催化剂在循环五次后催化活性仍无明显降低.

同年, Alonso 等^[39]以 THF 为溶剂, 在金属锂、保护剂 PVP 以及催化量的对二叔丁基苯存在的还原体系中, 以二水合氯化铜作为铜源制备了铜纳米颗粒, 其粒径在 (3 ± 1.5) nm 左右. 在三乙胺的存在下, 以 THF 作为溶剂时, 他们发现所制备纳米铜颗粒可用于催化端炔和叠氮化合物的 Huisgen 1,3-偶极环加成反应. 该反应可在短时间(100 ~ 120 min)内完成, 且反应收率优良(Eq. 7).

Rothenberg 等^[40]报道在不存在碱和还原剂, 以水/叔丁醇为溶剂的条件下, 铜纳米簇可以高效地催化端炔与叠氮化合物发生 1,3-偶极环加成反应生成三唑类化合物的反应(Eq. 8). 在该报道中, 研究者重点研究了反应中的催化活性物种. 在反应过程中, 将铜纳米颗粒从体系中滤除后, 反应速率迅速降低, 而将铜纳米颗粒重新加入到反应体系中时, 反应又重新启动, 这一实验结果表明, 反应在铜纳米颗粒的表面发生, 而并非由溶液中游离的 Cu(I)或 Cu(II)催化. 进一步的研究表明, 催化循环过程中经历了生成炔铜中间体的过程.

2.1.2 催化 Schiff 碱氧环化

苯并噁唑类化合物包含有一系列具有不同生物活性的衍生物, 其在杂环农药方面的应用研究成为近年来的研究重点, 特别是对苯并噁唑环进行结构修饰后的新产品的研发, 已经发展成新农药开发的方向之一. 苯并噁唑结构同样广泛存在于各种天然药物中, 是药物研究中重要靶向分子. 此外, 这类化合物以其良好的杀菌及生物活性广泛应用于生物化学领域.

2-取代苯并噁唑的经典合成方法有两种: 第一, 通过羧酸或羧酸的衍生物与 2-氨基苯酚反应可以合成 2-取代苯并噁唑. 此反应通常要在强酸、高温下进行或采用微波辅助合成. 第二, 将 2-氨基苯酚与醛的加成产物, 在氧化剂的作用下经过氧化环化得到 2-取代苯并噁唑化合物. 但是这些方法都具有反应条件苛刻、反应时间较长、需要定量试剂等缺点, 且其中有些试剂对环境有害, 不符合绿色化学的理念.

Kidwai 课题组^[41]发现, 纳米铜颗粒可以很好地催化合成 2-苯并噁唑类的化合物(Eq. 9). 他们首先在水相中以水合肼为还原剂, 以硫酸铜作为铜源制备了纳米铜颗粒. 然后, 在氧气氛围中, 用制得的纳米铜催化苯甲醛与 2-氨基苯酚的反应, 4 h 后, 以 90% 的收率得到了目标产物. 在选用取代苯甲醛与 2-氨基苯酚反应的研究中, 发现不同的取代基对反应收率的影响不大, 说明纳米铜是一种高效温和的氧化-环化催化剂, 该反应体系具有很好的底物适应性. 这种纳米铜催化醛与 2-氨基苯酚现场生成席夫碱氧化-环化得到 2-取代苯并噁唑的方法, 改变了传统方法中存在强酸、高温、试剂昂贵等缺点. 特别是避免了使用定量的金属氧化剂, 而直接采用氧气作为氧源, 拓展了该反应在药物化学中的应用.

2.1.3 催化 Mannich 反应

许多天然化合物的分子结构中都含有氮原子, 而 Mannich 反应是一个非常好的在分子结构中引入氮原子的方法. 所谓 Mannich 反应, 即醛、酮、胺之间的缩合反应, 其产物是 β -胺基不饱和羰基化合物, 这类化合物可以广泛用于氨基醇、内酰胺及氨基酸的前驱体合成. Mannich 反应中使用的催化剂一般为质子酸、Lewis 酸、Lewis 碱. 铜纳米颗粒较均匀的铜盐催化剂具有易于回收且反应的选择性高等优点, 因而, 其常作为多相催化剂使用. Kidwai 等^[42]根据纳米铜的这一特性, 将其作为催化剂, 室温下成功地实现了 Mannich 反应, 并取得了很好的反应效果(Eq. 10).

2.1.4 催化 Aza-Michael 反应

极性碳碳双键与胺的加成反应, 是有机合成化学中常用的一种在有机分子结构中引入氮原子的手段. 过去用于促进碳碳双键与胺的加成反应的试剂一般为贵金属及其部分 Lewis 酸, 如: Pd, InCl₃, CeCl₃·7H₂O-NaI 等, 对于后者反应中往往需使用等物质的量的试剂; 此外还存在对环境不友好、后处理麻烦等缺点. 在金属纳米催化剂的研究热潮中, Verma 等^[43]发现纳米铜颗粒可以高效地催化 *N*-烷基(芳基)哌嗪与丙烯腈的 Aza-Michael 加成反应, 该反应体系中避免了贵金属试剂的使用, 且反应后处理简单, 催化剂还具有可循环使用等优点(Eq. 11). 该反应体系的底物适应性主要有如下几个方面: (1) 丙烯腈优先与二级胺反应; (2) 芳香胺与脂肪胺共存的情况下, 脂肪胺优先与丙烯腈反应, 而芳香胺一般不与丙烯腈反应.

2.1.5 催化 Ullmann 反应

Ranu 等^[44]发展了一种在无配体存在、微波促进的

条件下,铜纳米颗粒催化的芳基碘代物与硫醇的偶联反应,通过该方法制备了多种官能团取代的芳基硫醚类化合物(Eq. 12). 在该报道中,作者初步推测反应可能是按照自由基机理进行的,具体的反应机理可能是: Cu 纳米颗粒把电子转移给硫醇生成 $\text{RS}\cdot$, 然后与 ArI 作用,生成最后的目标产物 ArSR , 同时释放出 $\text{I}\cdot$, 与其余 RSH 作用生成新的 $\text{RS}\cdot$, 从而实现催化循环. 该工作证明纳米铜在催化碳杂键的形成中具有一定的潜力.

Hyeon 等^[45]将制备的 Cu_2O 包裹的 Cu 纳米颗粒用于催化具有吸电子基团的芳基氯化物与咪唑之间的反应时,以较高的收率获得了 Ullmann 类芳胺化反应产物(Eq. 13). 该反应在底物适应性方面存在一定的局限性,例如,对于芳基氯化物,当芳环上没有吸电子基团时,该偶联反应并不能有效的发生. 在底物拓展过程中,研究者还尝试了使用其它的胺类作为该类反应的底物,实验结果表明苯并咪唑、吡唑和吡咯在该反应中均具有良好的底物适应性. 但是,当将咪唑作为该类反应的底物时,并不能得到相应的偶联产物,而是得到复杂的混合物.

2.1.6 催化缩合反应

β -氨基乙酰丙酮类化合物是一类具有生物活性的化合物,其广泛存在于天然产物中. 药物化学中可利用这类化合物合成具有抗癫痫作用的药物. 目前报道合成 β -氨基乙酰丙酮类化合物的方法都存在着试剂昂贵、反应时间长、溶剂有毒等问题. Kidwai 等^[46]首次采用纳米铜颗粒作为催化剂,催化 α,β -不饱和化合物与一级胺缩合,生成 β -氨基乙酰丙酮(Eq. 14). 研究中发现,用甲醇作为反应溶剂时可以定量地获得目标产物,且反应表现出很好的底物适应性.

Chandra 等^[47]报道了铜纳米颗粒在离子液体 **1** 中室温下即可高效地催化 2,4-噻唑烷二酮与苯甲醛类化合物的反应(Eq. 15). 离子液体 **1** 作为溶剂可使得反应的时间明显缩短,且催化剂可以实现有效循环使用. 该反应还具有良好的底物适应性,多种底物在该反应条件下可高收率地获得相应的目标产物.

2.1.7 催化的 Suzuki 偶联反应

芳基卤化物与芳基硼酸的偶联反应是有机化学中非常有用的一种合成反应,由于其在合成化学中的广泛应用, Suzuki 偶联反应的发现者铃木章获得了 2010 年诺贝尔化学奖. 最常用的催化剂是膦配体稳定的零价钯物种. 基于该反应的广泛应用性,诸多课题组对该反应条件进行了一系列的优化. 其中,铜作为一种廉价易得,对环境污染较小的金属,在催化领域的应用受到了人们的广泛关注. 而对铜与其他贵金属制成的双金属纳米颗粒表现出的催化活性方面的研究则至今鲜有报道. 基于此, Rothenberg 等^[48]研究了 Cu 与 Pt, Ru, Pd 三种贵金属的共催化效应. 实验结果表明 Cu/Pd(物质的量之比为 1:1)双金属催化剂表现出最优的催化活性(Eq. 16). 多种底物在催化体系中均可以定量的收率获得目标产物.

2.1.8 催化环丙烷化反应

Kantam 等^[49]将铜纳米颗粒负载在 Al_2O_3 上制备了 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,其可用于催化 $\text{PhI}=\text{NTs}$ 与烯烃的氮杂环丙烷化反应,以中等及较高的收率获得相应的三元环化合物(Eq. 17). $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 还可用于催化重氮乙酸乙酯与烯烃的环丙烷化反应. 该催化剂通过简单的离心操作便可实现回收利用,回收的催化剂循环使用四次后催化

活性仍无明显下降(Eq. 18).

2.1.9 催化 Sonogashira 反应

Rothenberg 等^[50]首次报道了在无配体、无钯催化剂存在的条件下,以铜纳米颗粒作为催化剂成功实现了端炔和芳基卤化物的偶联反应(Eq. 19).在该催化体系中,无需膦配体、钯催化剂及其他助催化剂的引入,即可以高收率、高选择性制得目标产物.铜纳米颗粒的制备方法简便且稳定性良好,对于碘化物和溴化物均具有很好的底物适应性.因而使得该催化体系成为一种传统的碳碳叁键合成反应的替代方法.通过比较不同催化剂和催化剂组合的反应活性,对共偶联和交叉偶联反应的机理进行了研究.结果表明,铜纳米颗粒表现出与匀相催化剂不同的催化性能.

$\text{X} = \text{I}, \text{Br}$

$\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Perfluoro}, \text{CF}_3, \text{NO}_2, \text{OMe}, \text{CN}$

2.1.10 催化 Heck 反应

Iyer 等^[51]发现将铜纳米颗粒负载在 Al_2O_3 上,在无配体存在的条件下,可高效地催化芳基卤化物及烯基卤化物与烯烃之间发生 Heck 反应(Eq. 20).但在该两相体系中,催化剂仅能循环使用 1~2 次.

2.2 银纳米颗粒催化的有机反应

银盐作为催化剂的反应类型较多^[52],其在有机化学中的应用主要可以分为两类:多相氧化/脱氢反应和匀相银参与或催化的反应.自 1933 年发现银可促进烯烃氧化生成环氧乙烷以来,银催化的诸多反应已广泛地应用于工业化生产.随着对纳米催化剂应用的深入,将银纳米颗粒作为催化剂的研究报道也逐渐出现在我们

的视线中.但银纳米颗粒作为有机反应催化剂的例子则不多见,且反应的类型也相对局限,主要被用来作为脱氢^[53]和还原反应^[54]的催化剂,而少有关于催化碳碳键或碳杂键形成反应的报道.目前,银纳米颗粒催化的碳碳及碳杂键的反应类型大致分为如下几类:

2.2.1 催化 A3(醛、炔、胺)偶联反应

醛、炔、胺的三组分偶联反应(A3)可在水相中经过 C—H 活化来实现.通常,这类的反应可使用 Cu(I) , Ag(I) , Au(I) 作为催化剂即可获得理想的收率.例如 Li 等^[55]报道了 Ag(I) 在离子液体中可催化醛、炔、胺的三组分的偶联反应,但是该催化体系对于芳香醛底物并不适用.此后,诸多课题组对 A3 反应条件做了进一步的优化.2006 年, Wang 等^[56]在 PEG(聚乙二醇)中合成银纳米颗粒,在未将纳米颗粒分离的情况下,将醛、炔、胺直接加入到反应体系中,在 $100\text{ } ^\circ\text{C}$ 的条件下反应 10 h,以理想的收率获得了目标产物(Eq. 21).该反应体系对芳香醛也表现出良好的底物适应性;该催化体系还表现出良好的循环性能,循环实验表明催化剂在循环三次后催化活性无明显降低.

Wang 等^[57]尝试了通过在催化剂中引入载体来改善上述反应中存在的催化剂循环性能不理想、反应时间较长等缺点.他们首先尝试了将硅藻土作为 Ag 纳米颗粒的载体引入到反应体系中,实验结果表明,无论是脂肪醛还是芳香醛作为底物时,反应时间均可明显缩短(Eq. 22).但是, Ag/硅藻土体系的循环性能并不是十分的理想,在进行第一次循环实验时,反应时间明显延长,反应的收率也有较大幅度的下降.

为了进一步的优化反应,研究者设计合成了载体 Ni-MOF, MOF 骨架中的配体 H_2DTDC 具有许多噻吩环结构,其中的硫原子为银纳米颗粒提供了一个好的模板.将 Ag/Ni-MOF 作为催化剂引入到反应中时,反应的时间显著缩短.载体与银纳米颗粒之间适当的结合能及

适当的银纳米颗粒尺寸被证明是该多相反应顺利发生的关键. 该催化剂在循环五次后, 通过适当的延长反应时间, 仍可以相当的收率获得目标产物(Eq. 23).

Liu 等^[58]用乌咯托品作为温和有效的还原剂制备了具有规整的六方形孔结构的 SBA-15 负载的银纳米颗粒催化剂. 以乙二醇作为绿色溶剂, 该材料作为环境友好的催化剂, 可有效地催化醛、炔、胺(A3)三组分偶联反应. 同时, 他们还发现银纳米颗粒的尺寸为 8 nm 时催化效果最佳, 可以最高的收率获得目标产物. 该催化剂易于回收, 重复使用四次, 催化活性无明显降低(Eq. 24).

2.2.2 催化环合反应

橙酮类化合物具有重要的药理活性, 并已成功应用于抗真菌剂、络氨酸酶抑制剂、抗氧化剂等. 而橙酮前体是合成橙酮类化合物的关键中间体. 其合成方法的研究一直受到了人们的广泛关注, 近年来, 其合成的报道屡见报道^[59]. 近期, Yao 等^[60]报道了一种新颖的合成方法: 他们以碳负载的银纳米颗粒作为催化剂, 在甲苯/水两相体系中室温下即可实现橙酮前体的高效制备(Scheme 1). 反应结束后, 分离出油相, 加入氧化剂二氧化锰即可制得橙酮. 该催化剂体系除表现出优良的催化活性外, 还表现出良好的立体选择性, 所得的目标产物均为 Z 构型. 同时该催化剂还具有优良的催化循环性能: 催化剂在循环使用 3~4 次后催化效率及选择性均

Scheme 1

无明显降低. 这也是第一例配体促进的银纳米颗粒的催化反应.

2.2.3 催化炔醇的合成

最近, Yao 等^[61]报道了二氧化钛负载的银纳米颗粒用作芳香醛、端炔偶联反应的催化剂. 在以水作为反应溶剂, 三苯基膦作为配体, 三乙胺作为碱的条件下, 醛和炔的偶联反应可在气氛中高效的发生(Eq. 25). 值得注意的是, 通过延长反应时间, 该反应甚至可以在室温下即可进行. 此外, 在该反应中还观察到显著的配体效应和载体效应: 三苯基膦被选定为最合适的配体, 二氧化钛则被选定为最优的载体. 这是首例成功地将常用作光催化剂的 Ag/TiO₂ 作为催化剂引入到有机合成反应中的报道.

2.2.4 催化苯酚偶联反应

近来, 有诸多将金属纳米颗粒引入到碳碳键的形成反应中的报道. Chattopadhyay 等^[62]首次将聚合物负载银引入到微多相反应中. 在乙醇/水混合溶剂中, 分子碘存在下, 壳聚糖为载体负载银纳米颗粒可选择性地催化苯酚的邻位与对位发生偶联反应(Eq. 26). 其中, 当苯酚的对位存在取代基时, 只催化邻位和邻位的偶联; 当苯酚的邻位存在取代基时, 则不能发生偶联反应; 当底物是萘酚时, α -萘酚发生 2,2-偶联而 β -萘酚发生 3,3-偶联.

2.2.5 催化脱氢偶联反应

银纳米簇由于可以形成 Ag-H 物种, 在诸多有机反应中均表现出优良的催化活性. 为提高其催化循环性能, 常将其制成负载型催化剂使用. 而载体的引入, 有时不仅仅可提高催化剂的循环性能, 甚至成为促进反应进行的关键因素. Shimizu 课题组^[63]在该方面做出了大量的研究工作, 他们发现, 负载在合适的金属氧化物, 特别是负载在 Al₂O₃ 上的银纳米簇在诸多以脱氢-氧化为基础的多步串联反应中, 表现出很高的反应活性和选择性, 例如醇的碳碳键偶联反应, 醇和胺直接偶联合成酰胺的反应, 苯胺与醇的 N-苄基化及选择性的氢化反

应.

他们^[64]在 Cs_2CO_3 作为碱, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 作为催化剂的条件下实现了伯醇和仲醇的氢自迁移碳碳键偶联反应(Eq. 27). 该催化剂的催化活性远高于已报道的催化剂体系. 他们推测, 反应机理如下: 首先, 伯醇、仲醇氧化成相应的醛和酮, 同时生成银氢物种; 然后, 醛、酮发生 Aldol 反应, 生成 α,β -不饱和酮; 最后, 其中的 $\text{C}=\text{C}$ 与银氢物种发生选择性的氢迁移, 生成最终的目标产物. 在第一步醇脱氢过程中, 生成的 H 在最后一步还原过程中被消耗掉(图 2). 这个反应的研究为设计新的无铂族金属、无配体氢迁移催化反应提供了可能性.

图 2 碳—碳偶联反应机理图

Figure 2 Mechanism of the C—C coupling reaction

该课题组^[65]还报道了第一例负载在 Al_2O_3 上的银纳米催化醇与胺偶联直接合成酰胺的反应(Eq. 28). 结构与活性的关系与反应机理研究同样表明未饱和配位的银位点与 Al_2O_3 上酸碱位的协同作用可促进反应的进行.

此外, 该课题组^[66]报道了 Al_2O_3 负载的银纳米簇在路易斯酸($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)共催化剂的条件下, 在非均相体系中可实现苯胺和苄醇的 *N*-烷基化反应(Eq. 29). 对金属($\text{Pt}, \text{Pd}, \text{Au}, \text{Ag}$)、纳米颗粒的尺寸、支撑氧化物($\text{CeO}_2, \text{ZrO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$)和路易斯酸的添加对反应影响的系统研究表明, 对苯胺的选择性 *N*-烷基化反应有四个重要的影响因素: (1)有弱的金属氢键的作用(即 Ag); (2)更小的金属颗粒的尺寸; (3)同时具有酸性和碱性的载体; (4)

具有较强酸性的路易斯酸(三价铁盐). 其对于多相反应中的无铂族金属参与的碳氮键的形成研究具有指导意义.

Kaneda 等^[67]报道了水作为溶剂, 负载在羟基磷灰石上银纳米颗粒作为催化剂用于实现硅烷选择性氧化生成硅醇, 过程中没有有机溶剂的引入(Eq. 30). 其中银纳米颗粒与水和硅烷之间结合十分紧密. 这也是第一例以水作为溶剂, 用于硅烷选择性氧化生成硅醇的报道. 亲水性的水滑石(HAp)和银纳米颗粒之间的协同作用是促进反应进行的关键因素.

Shimizu 等^[68]报道了 Ag/SiO_2 催化苄醇及苯乙烯与苯甲醚的反应(Scheme 2). 过程中, 他们通过改变负载量(3~30 wt%)及处理方法(氧化和随后的氢气还原)制得了不同的银纳米颗粒. 当催化剂氧化后, 银主要以小尺寸的纳米颗粒的形式存在, 且其表面有氧原子存在, 而氧原子的数量随银负载量的增加而降低. 当催化剂经氢气还原后, 可将催化剂表面的氧原子移除. 实验结果表明, 氧化银、银盐、大块金属银及经氢气还原后的二氧化硅负载的银纳米颗粒均为非活性物种, 而二氧化硅负载的表面含氧的银纳米颗粒则可作为活性物种催化该类反应发生. 后者作为多相反应的催化剂可实现苄醇

Scheme 2

及苯乙烯的烷基化反应. 该非酸性体系、过渡金属催化的傅克烷基化反应, 可能是通过银的氧化还原反应驱动的. 对于烯烃与醇的烷基化反应, 可能是邻近银表面的氧原子对反应的决速步即醇的 $\alpha\text{-C-H}$ 键解离起了重要的作用.

2.3 金纳米颗粒催化的有机反应

金作为典型的惰性贵金属之一, 由于其昂贵的价格在很大程度上限制了其应用前景. 目前的研究发现, 当金被制成纳米级的超细粉末后, 显示出极高的化学活性和催化性能. 与一般纳米粒子相似, 金纳米颗粒的特殊性质也是由其特殊的表面效应、量子效应和宏观量子隧道效应引起的. 金纳米颗粒的这些特殊效应以及由此产生的特殊光、电、磁和催化等特性, 使金纳米颗粒在许多高新技术领域得到了应用, 从而拓展了金的工业应用前景.

目前金纳米颗粒在催化方面应用主要在以下几方面: CO 催化氧化、烯烃的环氧化、不饱和碳氢化合物的催化加氢、水-气转换反应及其他精细合成反应等. 其在有机反应中的应用主要如下:

2.3.1 催化酚的合成

Hashmi 等^[69]报道了 CeO_2 负载的金纳米颗粒可用于催化 ω -炔基呋喃环异构化生成苯酚(Eq. 31). 金阳离子是反应的活性物种, 而载体 CeO_2 可有效稳定该物种. 在反应过程中, 金催化剂的流失可通过将催化剂进行煅烧、使用乙腈作为溶剂等方法来减少. 循环实验研究表明, 即使所有的可溶性物种已经流失, 表面键合的金阳离子物种仍然具有催化活性, 转换数可达 391.

2.3.2 催化苯环类化合物的生成

García 等^[70]在研究过程中发现, 负载在载体上的金纳米颗粒可替代 AuCl_3 作为邻炔基苯甲醛和端炔的环加成-芳构化反应的高效催化剂. 反应中表现出显著的尺寸效应, 颗粒的直径越大, 反应活性越低; 负载型催化剂的总转换数是 AuCl_3 的 4~7 倍(Eq. 32). 该反应被认为是多相反应, 反应过程中存在催化剂的流失, 但流失的金物种并不能催化反应的发生.

2.3.3 催化硅烷的醇解

Raffa 等^[71]首次报道了将负载型金纳米颗粒引入催化硅烷的醇解反应中(Eq. 33). 若底物是液体, 该反应可在少量的催化剂、无溶剂、无配体的条件下高效发生. 该反应体系对于伯醇类底物具有很好的适应性. 这反应适用于在有多种官能团存在的情况下, 伯醇的选择性保护及硅醚的合成. 此外, 还观察到金纳米颗粒可催化羰基化合物的硅烷化频哪醇重排(Eq. 34).

2.3.4 催化环氧化合物异构化

Stratakis 等^[72]报道了负载在 TiO_2 上的金纳米颗粒可作为环氧化合物异构化生成烯丙醇的多相催化剂(Eq. 35), 反应收率很高且具有高立体选择性. 基于 Au/TiO_2 在有机反应中表现出优良的催化活性, 将其他金属纳米颗粒负载在 TiO_2 上用于催化其他有机反应的研究正在进行当中.

2.3.5 催化 A3 反应

Ying 等^[73]发展了以 PbS-Au 作为催化剂实现醛、炔、胺三组分偶联反应制备炔丙胺的高效催化体系(Eq. 36). 反应操作简便, 底物适应性强, 如脂肪族、芳香族的醛、胺和炔在该体系中均适用. 此外该催化剂对空气和水都不敏感, 且易于回收和循环使用.

Kidwai 等^[74]发展了金纳米颗粒催化的炔丙胺的合成新方法(Eq. 37). 反应过程无需其他添加剂, 催化剂的

负载量低, 底物适应性广泛, 在很短的反应时间内即可获得高的收率. 该催化剂体系显著优点还体现在催化剂的循环利用上. 由于催化剂易于实现循环利用而使得反应过程更加绿色化.

2.3.6 催化查耳酮类化合物的生成

Park 等^[75]报道了一种新型的、基于醇脱氢氧化的, 氧化-偶联催化反应体系, 即以 Au/AIO(OH) 作为反应的催化剂, 在碱存在的条件下, 催化苯乙酮与苄醇的偶联生成目标产物查尔酮类化合物(Eq. 38). 该催化剂具有较高的催化活性, 主要体现在这类反应均可在室温下发生.

2.3.7 催化 Sonogashira 反应

Antunes 等^[76]报道了在无铜存在, 微波条件下, 负载型的金纳米颗粒可高效地催化 Sonogashira 反应的发生(Eq. 39). 该催化体系中, 在保证反应收率相当的情况下, 反应时间显著缩短. 与以 Nb₂O₅, Ce₂O₃ 作为载体相比, 以 SiO₂ 作为载体在 TON 上并无明显差异, 但在产率上可获得最佳值. 反应以 DMF 作为最佳溶剂, 可能的原因有: (1) DMF 具有很好的微波吸收作用; (2) 可促进反应中可溶性物种, 如氧化加成后 Au(III) 和还原消除后 Au(I) 物种的生成; (3) 可促进金-炔物种的生成.

2.3.8 催化硼酸的共偶联反应

Somsook 等^[77]报道了二茂铁分子作为配体稳定的金纳米颗粒可催化硼酸的共偶联反应(Eq. 40)和二茂铁硼酸的脱金属反应(Eq. 41). 在不存在其他还原剂的条件下, 二茂铁配体(Ligand 3)在 THF 中可以将三价的金还原为零价.

2.3.9 催化烯烃双硼化反应

Fernández 等^[78]首次报道了膦配体-金纳米颗粒催化烯烃的双硼化反应. 在该金纳米催化体系中膦配体的加入被证明是促使反应发生的关键因素(Eq. 42). 该反应的显著优点还体现在反应可在室温下进行, 且反应体系具有良好的底物适应性.

该反应及前述我们组发展的一系列基于银纳米颗粒的反应^[32,33]表明, 配体对于 IB 族金属催化反应的调控作用, 不仅仅存在于配合物催化的反应中, 在该族金属纳米颗粒的催化反应中也同样存在. 通过有意识地在 IB 族金属纳米颗粒中引入不同的配体, 为实现许多新的、有趣的合成反应提供了可能.

2.3.10 催化硅烷的氧化

Yamamoto 等^[79]发现金纳米孔道催化剂可有效地催化有机硅试剂的氧化(Eq. 43). 且催化剂存在易于回收的优点, 催化循环使用五次催化活性仍无明显降低. 作者还对催化剂循环五次前后的形貌进行对照, 从 SEM 图上看, 循环前后, 催化剂的形貌未发生显著变化. 这种新颖的纳米金属孔道催化剂既可避免催化剂的团聚, 又可避免催化剂的流失等问题. 该催化体系最突出的优点在于催化剂回收利用极为方便: 将催化剂从催化体系中取出, 用适当的溶剂洗涤, 便可直接用于下次循环.

$\text{R}_{4-n}\text{SiH}_n = \text{Et}_3\text{SiH}, \text{Bu}_3\text{SiH}, \text{Ph}_3\text{SiH}, \text{etc.}$

3 展望

IB 族金属(Cu, Ag, Au)纳米催化剂在碳碳键和碳杂键的形成过程中的应用近来受到了人们的广泛关注。在反应过程中,单纯的金属纳米催化剂在催化循环的过程中存在易于团聚致使催化活性降低等缺点,而负载型金属纳米催化剂的出现,很大程度上解决了这个问题,催化剂载体的选择主要集中在 Al_2O_3 , TiO_2 及 HAp 等材料上。此外,通过配体的引入来达到调控反应的目的成为该族金属纳米催化剂应用的新增长点。

将 IB 族金属纳米催化剂更广泛地应用于有机反应过程中,目前尚有许多问题亟待解决,主要有:(1)对纳米结构材料制备方法的研究,如油溶性纳米微粒的制备、收集、存放问题缺乏深入研究;(2)缺乏在纳米颗粒的制备过程中引入配体的研究;(3)缺乏综合材料、化学的研究体系,无法详尽解释学科交叉中出现的新现象、新问题;(4) IB 族金属纳米颗粒在有机合成反应中的研究目前还停留在实验室或小规模生产阶段,将金属纳米颗粒引入到规模生产过程中需待进一步研究。

总之,将 IB 纳米过渡金属催化剂引入到有机合成过程中的研究,将使得反应向着更加绿色的方向发展。随着对纳米技术研究的进一步深入,IB 族金属纳米催化剂必将为有机合成反应研究注入新鲜的活力。

References

- [1] Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, **2000**.
- [2] (a) Kidwai, M.; Bansal, V.; Saxena, A.; Aerry, S.; Mozumdar, S. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 8049.
(b) Li, J. H.; Tang, B. X.; Tao, L. M.; Liang, Y.; Zhang, M. B. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 7488.
(c) Tang, B. X.; Wang, F.; Li, J. H.; Xie, Y. X.; Zhang, M. B. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 6294.
(d) Somorjai, G. A.; Materer, N. *Top Catal.* **1994**, 1, 215.
(e) Thathagar, M. B.; Beckers, J.; Rothenberg, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11858.
- [3] (a) Tan, Y.; Li, Y.; Zhu, D. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 258, 244.
(b) Sun, L.; Zhang, Z.; Dang, H. *Mater. Lett.* **2003**, 57, 3874.
(c) Sondri, I.; Goia, D. V.; Matijevic, E. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 260, 75.
(d) Wiley, B.; Sun, Y.; Mayers, B.; Xia, Y. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 454.
- [4] Ang, T. P.; Wee, T. S. A.; Chin, W. S. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 11001.
- [5] Kashiwagi, Y.; Yamamoto, M.; Nakamoto, M. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 300, 169.
- [6] Solanki, J. N.; Sengupta, R.; Murthy, Z. V. P. *Solid State Sci.* **2010**, 12, 1560.
- [7] Yin, B. S.; Ma, H. Y.; Wang, S. Y. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 8898.
- [8] Hea, B.; Tanb, J. J.; Liwua, K. Y. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 221, 121.
- [9] Cozzoli, P. D.; Comparelli, R.; Fanizza, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3868.
- [10] Naik, R. R.; Stringer, S. J.; Agarwal, G.; Jones, S. E.; Stone, M. O. *Nat. Mater.* **2002**, 1, 169.
- [11] Mandal, S.; Rautaray, D.; Sastry, M. *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 3002.
- [12] Yang, J.; Zhang, Q. B.; Lee, J. Y.; Too, H. P. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 308, 157.
- [13] Liu, S. Q.; Fan, X.; Huang, J. H.; Huang, K. L. *J. Central South Univ.* **2007**, 38, 497.
- [14] Takesue, M.; Tomura, T.; Yamada, M.; Hata, K.; Kuwamoto, S.; Yonezawa, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 14164.
- [15] Patil, R. S.; Kokate, M. R.; Salvi, P. P.; Kolekar, S. S. *C. R. Chim.* **2011**, 14, 1122.
- [16] Xiong, Y. L.; Luo, G. Q.; Chen, C.; Yuan, H.; Shen, Q.; Li, M. T. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, 258, 5822.
- [17] Sun Y.; Yin Y.; Mayers B. T.; Herricks, T.; Xia, Y. N. *Chem. Mater.* **2002**, 14, 4736.
- [18] Qin, Y. Q.; Ji, X. H.; Jing, J.; Liu, H.; Wu, H. L.; Yang, W. S. *Colloids Surf., A* **2010**, 372, 172.
- [19] (a) Bagwe, R. P.; Khilar, K. G. *Langmuir* **2000**, 16, 905.
(b) Liz-Marzan, L. M.; Lado-Tourino, L. *Langmuir* **1996**, 12, 3585.
- [20] (a) Wang, W.; Chen, X.; Efrima, S. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 7238.
(b) Yang, N.; Aoki, K. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 23911.
- [21] Cliffl, D. E.; Zamborini, F. P.; Cross, S. M.; Murray, R. W. *Langmuir* **2000**, 16, 9699.
- [22] (a) Chaki, N. K.; Sndrik, S. G.; Sonawane, H. R.; Vijayamohan, K. *Chem. Commun.* **2002**, 76.
(b) Chen, M.; Feng, Y. G.; Wang, X.; Li, T. C.; Zhang, J. Y.; Qian, D. J. *Langmuir* **2007**, 23, 5296.
- [23] (a) Vigneshwaran, N.; Nachane, R. P.; Balasubramanya, R. H.; Varadarajan, P. V. *Carbohydr. Res.* **2006**, 341, 2012.
(b) Raveendran, P.; Fu, J.; Wallen, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13940.
- [24] Hasell, T.; Yang, J. X.; Wang, W. X.; Brown, P. D.; Howdle, S. M. *Mater. Lett.* **2007**, 61, 4906.
- [25] Song, Y.; Liang, G.; Zhang, Q. *Rare Metal Mater. Eng.* **2007**, 36, 709.
- [26] Zhang, Z. Q.; Patel, R. C.; Kothari, R.; Johnson, C. P.; Fribery, S. E.; Aikens, P. A. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 1176.
- [27] Zhu, Y. J.; Qian, Y. T.; Li, X. J. *Chem. Commun.* **1997**, 12, 1081.
- [28] Zhang, Z. P.; Han, M. Y. *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 641.
- [29] Tian, K. H.; Liu, C. L.; Yang, H. J.; Ren, X. Y. *Colloids Surf., A* **2012**, 397, 12.
- [30] Li, J. J.; Liu, C. L.; Ren, X. Y.; Yang, H. J.; Yang, J. X.; Yong, H. *Precious Met.* **2011**, 32, 19.
- [31] Lan, X. Z.; Jin, Z. H.; Zhao, X. C.; Gou, L. F. *Rare Metal Mater. Eng.* **2003**, 32, 50.
- [32] Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 2596.
- [33] Orgueira, H. A.; Fokas, D.; Isome, Y.; Chan, P. C.-M.; Baldino, C. M. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 2911.
- [34] Kantam, M. L.; Jaya, V. S.; Sreedhar, B.; Rao, M. M.; Choudary, B. M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 256, 273.
- [35] Raut, D.; Wankhede, K.; Vaidya, V.; Bhilare, S.; Darwatkar, N.; Deorukhkar, A.; Trivedi, G.; Salunkhe, M. *Catal. Commun.* **2009**, 10, 1240.

- [36] Sarkar, A.; Mukherjee, T.; Kapoor, S. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 3334.
- [37] Sharghi, H.; Khalifeh, R.; Doroodmand, M. M. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 207.
- [38] Alonso, F.; Moglie, Y.; Radivoy, G.; Yus, M. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 3208.
- [39] Alonso, F.; Moglie, Y.; Radivoy, G.; Yus, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 1875.
- [40] Pachón, L. D.; Maarseveen, J. H.; Rothenberg, G. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 811.
- [41] Kidwai, M.; Bansal, V.; Saxena, A.; Aerry, S.; Mozumdar, S. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8049.
- [42] Kidwai, M.; Mishra, N. K.; Bansal, V.; Kumar, A.; Mozumdar, S. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 1355.
- [43] Verma, A. K.; Kumar, R.; Chaudhary, P.; Saxena, A.; Shankar, R.; Mozumdar, S.; Chandra, R. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 5229.
- [44] Ranu, B. C.; Saha, A.; Jana, R. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2690.
- [45] Son, S. U.; Park, I. K.; Park, J.; Hyeon, T. *Chem. Commun.* **2004**, 778.
- [46] Kidwai, M.; Bhardwaj, S.; Mishra, N. K.; Bansal, V.; Kumar, A.; Mozumdar, S. *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 1514.
- [47] Singh, P.; Katyal, A.; Kalra, R.; Chandra, R. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 727.
- [48] Thathagar, M. B.; Beckers, J.; Rothenberg, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11858.
- [49] Kantam, M. L.; Jaya, V. S.; Lakshmi, M. J.; Reddy, B. R.; Choudary, B. M.; Bhargava, S. K. *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 1963.
- [50] Thathagar, M. B.; Beckers, J.; Rothenberg, G. *Green Chem.* **2004**, *6*, 215.
- [51] Iyer, S.; Thakur, V. V. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *157*, 275.
- [52] (a) Weibel, J. M.; Blanc, A.; Pale, P. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3149.
(b) Naodovic, M.; Yamamoto, H. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3132.
(c) Dias, H. V. R.; Lovely, C. J. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3223.
(d) Yamamoto, Y. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3199.
(e) Álvarez-Corral, M.; Muñoz-Dorado, M.; Rodríguez-García, I. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3174.
(f) Halbes-Letinois, U.; Weibel, J.-M.; Pale, P. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 759.
- [53] (a) Mitsudome, T.; Funai, H.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 138.
(b) Shimizu, K.; Sugino, K.; Sawabe, K.; Satsuma, A. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2341.
- [54] (a) Shin, K. S.; Choi, J.-Y.; Park, C. S.; Jang, H. J.; Kim, K. *Catal. Lett.* **2009**, *133*, 1.
(b) Brandt, K.; Chiu, M. E.; Watson, D. J.; Tikhov, M. S.; Lambert, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17286.
(c) Pradhan, N.; Pal, A.; Pal, T. *Colloids Surf., A* **2002**, *196*, 247.
(d) Pradhan, N.; Pal, A.; Pal, T. *Langmuir* **2001**, *17*, 1800.
- [55] Li, Z.; Wei, C.; Chen, L.; Varma, R. S.; Li, C.-J. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 2443.
- [56] Yan, W.; Wang, R.; Xu, Z.; Xu, J.; Lin, L.; Shen, Z.; Zhou, Y. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *255*, 81.
- [57] Wang, S.; He, X.; Song, L.; Wang, Z. *Synlett* **2009**, 447.
- [58] Yong, G. P.; Tian, D.; Tong, H. W.; Liu, S. M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, *323*, 40.
- [59] (a) Harkat, H.; Blanc, A.; Weibel, J. M.; Pale, P. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1620.
(b) Yu, M.; Skouta, R.; Zhou, L.; Jiang, H. F.; Yao, X. Q.; Li, C.-J. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3378.
(c) Lin, M.; Yu, M.; Han, C.; Li, C. J.; Yao, X. *Synth. Commun.* **2011**, *41*, 3228.
- [60] Yu, M.; Lin, M. D.; Han, C. Y.; Zhu, L.; Li, C. J.; Yao, X. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 6722.
- [61] Yu, M.; Wang, Y.; Sun, W. J.; Yao, X. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 71.
- [62] Murugadoss, A.; Goswami, P.; Paul, A.; Chattopadhyay, A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *304*, 153.
- [63] Shimizu, K.; Sawabe, K.; Satsuma, A. *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 331.
- [64] Shimizu, K.; Sato, R.; Satsuma, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 3982.
- [65] Shimizu, K.; Ohshima, K.; Satsuma, A. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9977.
- [66] Shimizu, K.; Nishimura, M.; Satsuma, A. *ChemCatChem* **2009**, *1*, 497.
- [67] Mitsudome, T.; Arita, S.; Mori, H.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 7938.
- [68] Shimizu, K.; Miyamoto, Y.; Satsuma, A. *ChemCatChem* **2010**, *2*, 84.
- [69] Carrettin, S.; Blanco, M. C.; Corma, A.; Hashmi, A. S. K. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1283.
- [70] Abad, A.; Corma, A.; García, H. *Top. Catal.* **2007**, *44*, 237.
- [71] Raffa, P.; Evangelisti, C.; Vitulli, G.; Salvadori, P. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 3221.
- [72] Raptis, C.; Garcia, H.; Stratakis, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 3133.
- [73] Chng, L. L.; Yang, J.; Wei, Y.; Ying, J. Y. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 2887.
- [74] Kidwai, M.; Bansal, V.; Kumar, A.; Mozumdar, S. *Green Chem.* **2007**, *9*, 742.
- [75] Kim, S.; Bae, S. W.; Lee, J. S.; Park, J. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 1461.
- [76] Souza, R. O. M. A.; Bittar, M. S.; Mendes, L. V. P.; Silva, C. M. F.; Silva, V. T.; Antunes, O. A. C. *Synlett* **2008**, 1777.
- [77] Chaicharoenwimolkul, L.; Munmai, A.; Chairam, S.; Tewasekson, U.; Sapudom, S.; Lakliang, Y.; Somsook, E. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 7299.
- [78] Ramirez, J.; Sanaú, M.; Fernández, E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 5194.
- [79] Asao, N.; Ishikawa, Y.; Hatakeyama, N.; Menggenbateer; Yamamoto, Y.; Chen, M. W.; Zhang, W.; Inoue, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 10093.

(Zhao, C.)