

L-酪氨酸修饰的石墨烯铜催化含氮杂环化合物的 *N*-芳基化反应

周丽梅* 郎文成 蒋晓慧 黄强 尹梦云

(西华师范大学化学化工学院 四川省化学合成与污染控制重点实验室 南充 637002)

摘要 研究了多相催化剂 *L*-酪氨酸石墨烯铜(Tyr-G-Cu)对 *N*-芳基化反应的催化性能. 考察的不同反应底物都给出了较高的收率, 并且催化剂循环利用 5 次没有明显的活性下降. 最后, 热滤实验揭示了可能的多相催化循环过程.

关键词 酪氨酸; 石墨烯; 铜催化剂; *N*-芳基化; 多相催化

L-Tyrosine-Grafted Graphene Copper for Catalyzing *N*-Arylation of Nitrogen Heterocycles

Zhou, Limei* Lang, Wencheng Jiang, Xiaohui Huang, Qiang Yin, Mengyun

(College of Chemistry and Chemical Engineering, China West Normal University, Nanchong 637002)

Abstract The catalytic performance of *L*-tyrosine-grafted graphene copper (Tyr-G-Cu) was investigated in the *N*-arylation of nitrogen heterocycles. In the presence of this catalyst, the *N*-arylation proceeded smoothly and afforded the desired coupling products with good yields, respectively. Meanwhile, the catalyst was reused five times without remarkable loss of activity. Finally, the plausible heterogeneous recycle process of catalyst was identified by typical hot filtration test.

Keywords *L*-tyrosine; graphene; copper catalysts; *N*-arylation; heterogeneous catalysis

N-杂环化合物及其衍生物作为中间体在生物科学, 天然产物和药物中具有广泛应用^[1~6]. 因此, 发展新的方法合成这种含氮化合物在医药化学和有机合成中具有重要的研究意义. 目前为止, 已知合成 C—N 键的方法主要包括铜催化的 Ullmann 偶联反应^[7~10], Goldberg 类型的 C—N 键形成^[11]和钯催化的 Buchwald-Hartwig 胺化反应^[12], 这些反应通常在均相条件下具有较高的收率. Ma 课题组^[13~15]曾大量研究了以氨基酸为配体铜催化的 *N*-芳基化反应, 研究表明, 氨基酸在催化反应过程中具有很好的促进作用, 可以提高催化剂的催化效率. 然而, 这种均相的氨基酸配体协同催化仍然面临产物难分离, 催化剂使用效率低等问题, 极大地限制了其应用. 因此, 研究无配体且可分离的多相循环系统引起了人们的广泛兴趣.

近年来, 石墨烯(Graphene)作为多相催化剂载体在有机催化反应中的应用逐渐受到了人们的关注^[16~19], 例如, 袁定重等^[19]将席夫碱钯负载到氧化石墨烯上并用于催化 Suzuki 反应, 结果表明, 该催化剂在较温和的

实验条件下即可高效催化该反应, 催化剂重复使用 5 次后, 活性基本不变. 纳米级铜是 *N*-芳基化反应有效的催化剂^[20~22], 例如, 无配体的 Cu₂O 纳米粒子在离子液体中催化芳基卤的胺化反应可以获得高的收率^[20], Cu 纳米粒子也可以有效催化吡啶类化合物与芳基卤的 *N*-芳基化反应^[21]. 在石墨烯上负载铜纳米粒子可以进一步提高其在 *N*-芳基化反应中的催化活性. 例如, Islam 等^[23]开发的 Cu-G 催化剂具有更强的催化活性, 催化剂可以循环使用无活性下降. Movahed 等^[24]研究的 Cu@Cu₂O NPs-RGO 催化剂对于 *N*-杂环化合物与芳基卤的偶联反应也具有高的催化活性. 最近, 我们^[25]制备了一系列氨基酸石墨烯铜杂化材料, 研究发现铜纳米粒子的形貌、分散性和负载量可以通过氨基酸的种类来调节. 其中, 酪氨酸修饰的石墨烯可以得到形貌较好的六边形的片状铜纳米粒子. 基于该工作, 本文进一步研究了酪氨酸嫁接的石墨烯铜纳米材料(Tyr-G-Cu)在 *N*-芳基化反应中的应用, 系统考察了催化剂的普适性和循环稳定性能.

* E-mail: cwnuzhoulimei@163.com

Received April 19, 2015; revised June 18, 2015; published online July 10, 2015.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21303139).

国家自然科学基金(No. 21303139)资助项目.

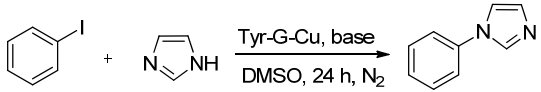
1 结果与讨论

1.1 反应条件的研究

首先,以咪唑与碘苯的偶联反应为模板, Tyr-G-Cu 材料作为催化剂研究了其在 *N*-芳基化反应中的最佳反应条件,结果列于表 1 中.从表中可以看出,碱对该反应的活性具有显著影响,当使用 2 mmol 的 KOH 时具有最高的催化活性(表 1, Entry 3).然而,当使用 NaOH 作为碱时也具有和 KOH 相当的反应收率(表 1, Entry 2).从经济角度出发,我们选择了更加价廉的 NaOH 作为该反应最优的碱.对温度的考察发现,温度越高越有利于该反应的发生(表 1, Entries 2, 9~10).溶剂对于该反应也具有显著影响(表 1, Entries 2, 11~13),其中, DMSO 最适合作为该反应的溶剂.最后,研究了催化剂用量的影响.结果表明,催化剂用量越大反应收率越高(表 1, Entry 2),当使用 5 mg 催化剂作用于该反应就能获得较好的收率.因此,适合该反应的最佳条件为: 5 mg Tyr-G-Cu, 2 mmol NaOH 作为碱和 DMSO 为溶剂在 110 °C 氮气保护下进行.

表 1 不同条件对反应的影响

Table 1 The effect of different reaction parameters



Entry	Base	Solvent	Temperature/°C	Yield ^a /%
1	LiOH	DMSO	110	87.5
2	NaOH	DMSO	110	93.2, 89.0 ^b , 99.3 ^c , 100 ^d
3	KOH	DMSO	110	94.4
4	Na ₂ CO ₃	DMSO	110	32.0
5	K ₂ CO ₃	DMSO	110	49.2
6	CS ₂ CO ₃	DMSO	110	73.3
7	K ₃ PO ₄	DMSO	110	84.3
8	Et ₃ N	DMSO	110	5.5
9	NaOH	DMSO	100	90.9
10	NaOH	DMSO	90	62.8
11	NaOH	DMF	110	23.7
12	NaOH	<i>n</i> -BuOH	110	47.0
13	NaOH	H ₂ O	110	17.3

^a GC yield, 5 mg of Tyr-G-Cu; ^b 2.5 mg of Tyr-G-Cu; ^c 7.5 mg of Tyr-G-Cu; ^d 10 mg of Tyr-G-Cu.

1.2 催化剂循环实验

多相催化剂最重要的性质是其可分离性和循环稳定性,因此,研究催化剂在 *N*-芳基化反应中的多相性和循环稳定性具有重要意义.这里以碘苯和咪唑的偶联反应为模板,研究了 Tyr-G-Cu 催化剂的循环稳定性.反应在 DMSO 中 110 °C 下进行 24 h 后离心分离催化剂,分离后的催化剂通过 DMSO 洗涤两次后,再加入一定

比例的反应物进行下一次反应,收集到的反应液通过 GC 分析检测.实验结果如图 1 所示,由图可知催化剂循环使用 5 次后没有出现明显的活性下降,说明催化剂具有很好的稳定性.

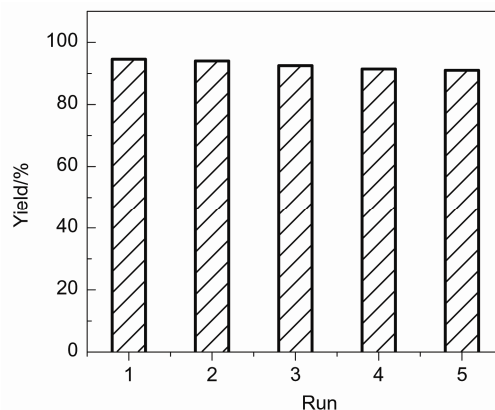


图 1 Tyr-G-Cu 催化剂的循环性能研究

Figure 1 The recyclability of the Tyr-G-Cu catalyst

1.3 催化剂活性比较

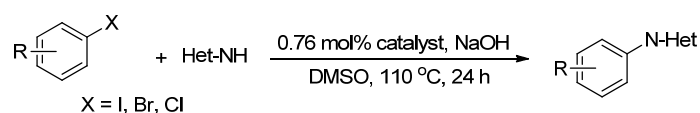
不同催化剂催化性能列于表 2 中. Tyr-G-Cu 催化剂用于咪唑与碘苯的 *N*-芳基化反应可获得 94% 的分离收率(表 2, Entry 7).为了对比我们将铜负载到了未修饰的石墨烯上,制备出了石墨烯铜催化剂(G-Cu),用于该反应,能够获得 88% 的收率(表 2, Entry 6).虽然其他的多相铜催化剂在 *N*-芳基化反应中也表现出了很好的催化活性(表 2, Entries 1~5),但高的催化剂用量或高的反应温度可能限制其推广. Movahed 等^[24]报道的 Cu@Cu₂O-RGO 催化剂具有催化效率高和反应时间短的优势,然而催化剂在循环过程中存在明显的流失.本工作通过氨基酸对石墨烯进行改性,能够有效解决催化剂中活性铜组分的流失,提高循环稳定性.

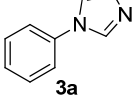
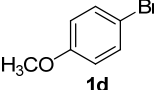
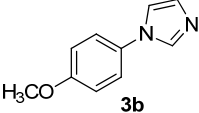
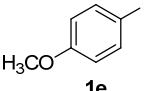
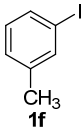
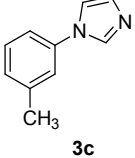
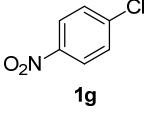
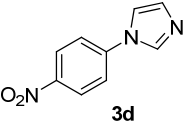
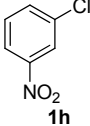
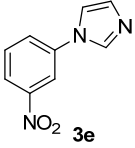
1.4 底物扩展

为了研究催化剂的普适性,本实验研究了不同底物的偶联反应.如表 3 所示,碘苯(1a)和溴苯(1b)作为反应试剂与咪唑(2a)进行偶联能够分别得到 94% 和 80% 的收率,而氯苯(1c)却很难参与反应(表 3, Entries 1~3).通常,带有供电子基团的芳基卤不利于 Ullmann 类型的偶联反应.然而,研究发现,在该催化剂作用下,无论是带有吸电子基的芳基卤还是供电子的芳基卤都能够和咪唑发生反应,并具有较高的收率(表 3, Entries 4~6, 10~12).此外,我们对不同 *N*-杂环化合物与碘苯的偶联也进行了研究,吡咯与碘苯反应能够实现最好的收率(表 3, Entry 13),其他的 *N*-杂环化合物也能得到相应的 *N*-芳基化产物,且具有良好的反应收率.这些结果表明,该催化剂对于 *N*-芳基化反应具有很好的通用性.

表2 不同铜催化剂在咪唑与碘苯的 *N*-芳基化反应中的活性比较Table 2 The comparison of performance of different copper catalysts in *N*-arylation of imidazole with iodobenzene

Entry	Catalyst	Condition	Yield/%	Ref.
1	Cu@Cu ₂ O-RGO	5 mol% Cu, Cs ₂ CO ₃ , DMSO, 1 h, 110 °C	96	[24]
2	CuI/ <i>meso</i> -N-C-1	15 mol% Cu, KOH, DMSO, 24 h, 125 °C	88	[26]
3	CuO/AB	5 mol% Cu, KOBu- <i>t</i> , Toluene, 18 h, 180 °C	100	[27]
4	CuI/INDION-770	10 mol% Cu, K ₂ CO ₃ , DMSO, 12 h, 125 °C	94	[28]
5	CuO	2.5 mol% Cu, KOH, DMSO, 24 h, 110 °C	91	[29]
6	G-Cu	0.5 mol% Cu, NaOH, DMSO, 24 h, 110 °C	88	This study
7	Tyr-G-Cu	0.76 mol% Cu, NaOH, DMSO, 24 h, 110 °C	94	This study

表3 不同芳基卤与 *N*-杂环化合物的偶联反应^aTable 3 The C—N coupling reactions of aryl halides with various *N*-heterocycles

Entry	Aryl halide	<i>N</i> -Heterocycle	Product	Yield ^b /%
1				94
2		2a	3a	80
3		2a	3a	10
4		2a		75
5		2a	3b	91
6		2a		84
7		2a		99
8		2a		95

续表

Entry	Aryl halide	N-Heterocycle	Product	Yield ^b /%
9		2a		92
10		2a		98
11		2a		99
12		2a		93
13	1a			95
14	1a			67
15	1a			78
16	1a			70
17	1a			78

^a Reaction conditions: 1.0 mmol of aryl halides, 1.2 mmol of *N*-heterocycles, 2 mmol of NaOH, 5 mg of Tyr-G-Cu, 2 mL of DMSO. ^b Yield was obtained after column chromatography.

1.5 催化剂热滤实验

热滤实验通常是检测催化剂多相性的重要试验方法^[30], 本实验以咪唑和碘苯的 *N*-芳基化反应为模板, 研究了 Tyr-G-Cu 催化剂的多相性. 首先, 将反应混合液加热到 110 °C 反应 2 h 后分离出催化剂, 反应液在相同条件下继续反应 22 h. 通过气相色谱(GC)分析, 反应 2 h

后获得了 17.4% 的收率, 继续反应 22 h 后收率增加到了 71.6%. 这表明, 反应过程中催化剂上的活性组分有明显的流失. 将反应 2 h 后的滤液进行电喷雾质谱 (ESI-MS) 检测. 检测结果显示滤液中含有均相的铜配体 Ph-Cu-I 和 [Cu(Ph)(Imidazolyl)(OH)]⁺, 质荷比(*m/z*)分别为 266.9 和 351.9. 结果表明, 流失的活性铜组分以均

相的形式参与了该反应. 接下来, 分离出的催化剂和新制催化剂通过电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)进行了分析, 其铜的负载量分别为 7.5 和 9.7 wt%, 说明催化剂上有 2.2 wt% 的活性铜流失到了反应液中. 然而, 直接将反应进行 24 h 后再分离出催化剂, 通过 ICP-AES 分析其中铜的含量为 9.6 wt%, 这与新制催化剂中铜的含量(9.7 wt%)基本相同. 这说明反应进行 24 h 后, 催化剂中 Cu 的含量几乎没有损失. 由此可以推测载体上的活性组分在反应过程中可能发生了流失和再沉积, 反应中可能存在均相和多相催化共同参与的过程.

为了对这种现象做出合理的解释, 通过透射电子显微镜(TEM)和 X 射线光电子能谱(XPS)对循环前后的催化剂进行了表征. 如图 2 所示, 循环后的催化剂上铜纳米粒子呈球形, 仅为 3~5 nm 大小(图 2c 和 2d). 与新制 Tyr-G-Cu 催化剂相比, 纳米粒子的形状和尺寸发生了明显的改变. 如果催化剂活性组分在反应过程中发生了流失和再沉积, 那么其形貌通常会有很大的改变, 这符合上述的实验猜测.

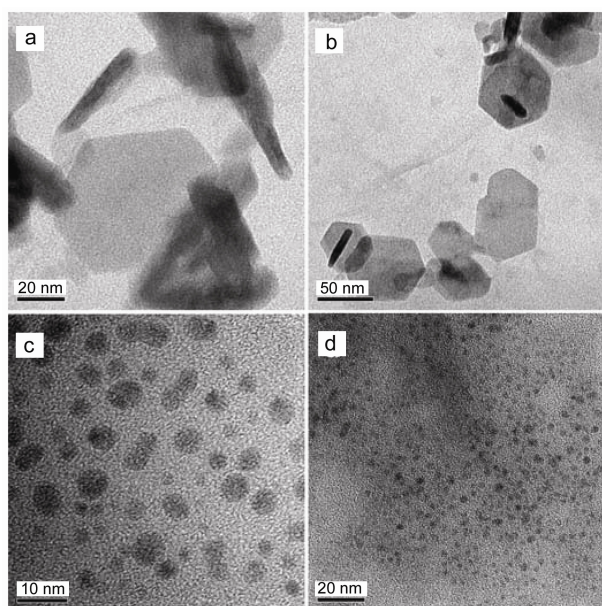


图 2 Tyr-G-Cu 催化剂反应前(a 和 b)和反应后(c 和 d)的不同放大倍数 TEM 图

Figure 2 TEM images of catalysts before (a and b) and after reaction (c and d) at different magnifications

此外, 通过 XPS 分析了循环前后的催化剂. 如图 3 所示, 反应前催化剂上 Cu2p 光谱在 932.3 eV 处具有强的峰, 为零价的铜; 933.7 eV 处的峰为高价铜的峰, 这可能是低价铜长期置于空气中部分氧化所致. 其中, 零价铜和氧化态铜含量比为 2.37. 循环后的催化剂中 Cu2p 光谱在 934.6 eV 处的峰, 归属为氧化态的铜, 此时

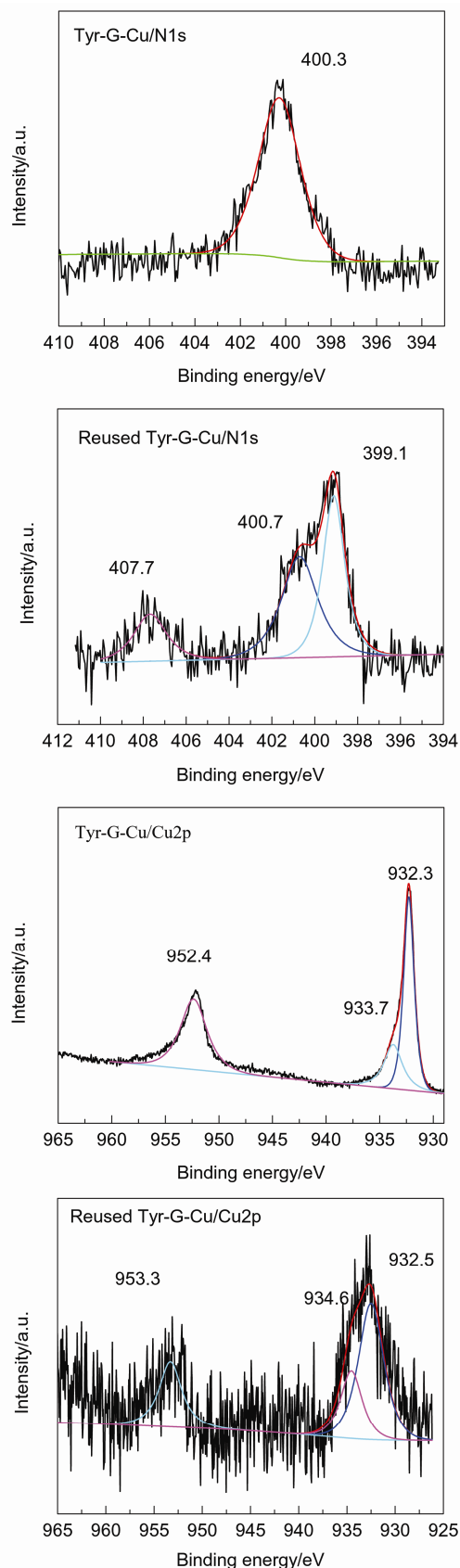
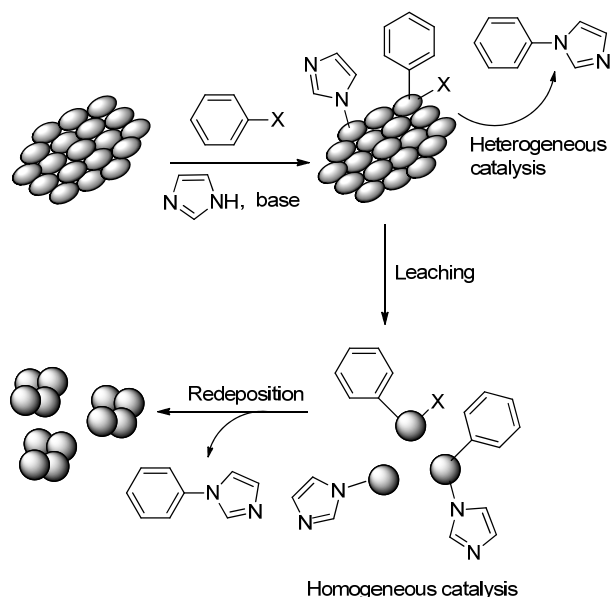


图 3 Tyr-G-Cu 催化剂反应前后的 XPS 分析

Figure 3 XPS analysis of catalysts before and after reaction

零价铜和氧化态铜含量比为 2.32. 这表明, 循环后的催化剂中铜存在进一步的轻微氧化. 然而, 循环后的催化剂中 Cu 的峰较弱, 可能的原因是多次循环后, 催化剂表面吸附了少量有机物. 由循环前后的 N1s 光谱可知, 循环后 399.1 eV 处有一强峰可归属为咪唑环上的 sp^2 杂化氮^[25,31], 而 407.7 eV 处的峰可能是催化剂表面附着的其它杂质引起的.

基于以上分析, 整个催化反应体系具有多相性, 反应中可能同时存在均相和多相催化两种过程. 可能的反应机理如 Scheme 1 所示. 在反应过程中, 载体上的活性铜发生了部分流失, 使其以均相形式参与催化反应, 待催化循环完成后, 由于载体强烈的吸附作用又使流失的活性铜组分再次沉积到石墨烯表面, 这就保证了催化剂的稳定性和可分离性.



图式 1 Tyr-G-Cu 催化 *N*-芳基化反应可能的反应机理

Scheme 1 Proposed mechanism for Tyr-G-Cu catalyzed *N*-arylation reaction

2 结论

制备了一种对 *N*-芳基化反应具有高催化活性的 Tyr-G-Cu 催化剂, 详细研究了 Tyr-G-Cu 催化剂在 *N*-芳基化反应中的通用性和稳定性. 在不使用任何配体和添加剂的条件下, 该催化剂适用于不同底物的偶联反应 (除氯苯外), 获得 67%~99% 的反应收率. 循环性能测试和热滤实验表明, Tyr-G-Cu 催化剂具有很高的稳定性和可分离性, 循环 5 次后仍具有 90% 以上的反应收率, 是一种性能优越的多相催化剂. 本研究也为以后的石墨烯研究提供了一定的指导意义, 通过有机分子改性, 可以赋予石墨烯材料更多新的功能, 有利于拓宽石墨烯材料在有机中催化反应的应用.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

^1H NMR 在 Bruker DPX (400 MHz) 上测定, TMS 为内标, DMSO- d_6 或 CDCl_3 为溶剂; 气相色谱仪 (Agilent 7890A); X 射线光电子能谱 (Thermo scientific ESCALAB 250Xi); 透射电子显微镜 (Tecnai G² 20); 电喷雾质谱 (ESI-MS, Bruker micrOTOF-Q II). 所有药品和试剂均为分析纯, DMSO 使用前需进行无水处理.

3.2 催化剂的制备

催化剂合成方法参照我们先前的研究^[25]. 取 30 mg 干燥的氧化石墨烯, 20 mL SOCl_2 和 0.5 mL DMF 于 50 mL 烧瓶中, 连接上回流尾接装置, 70 °C 油浴搅拌反应 24 h. 反应完成后蒸出剩余的 SOCl_2 , 剩下少量的溶剂用油泵抽干. 溶剂完全抽干后, 向其中加入 2 mmol *L*-酪氨酸, 20 mL 无水 DMF 搅拌反应 14 h. 固体抽滤, 并用水洗 3 次, 接着用无水乙醇洗涤 2 次, 获得的产品在 50 °C 真空干燥 4 h 后待用.

取制备好的酪氨酸功能化石墨烯 20 mg 加入到烧杯中, 然后加入 94 mL 0.05 mg/mL CuCl_2 水溶液, 超声搅拌混合均匀, 铜的理论负载量 10 wt%. 室温下缓慢滴加 1 mg/mL NaBH_4 水溶液 ($n_{\text{Cu}} : n_{\text{NaBH}_4} = 1 : 60$) 进行还原. 待还原剂滴加完毕后室温搅拌反应 24 h, 抽滤提取黑色固体复合物, 并用水洗至中性后用乙醇洗涤数次, 最后在 50 °C 真空干燥 12 h 即可.

3.3 Tyr-G-Cu 催化的 *N*-芳基化反应

取 1.0 mmol 芳基卤, 1.2 mmol *N*-杂环化合物, 2.0 mmol 碱和 5.0 mg 的催化剂放入反应容器中. 然后, 加入 2 mL DMSO 作为溶剂并用氮气保护. 将反应混合物在油浴中快速加热至 110 °C, 并保持该温度反应 24 h. 反应完毕后, 取出反应容器冷却至室温, 离心分离出催化剂, 反应混合液通过安捷伦气相色谱仪 (GC) 进行分析. 目标产物通过柱层析分离提纯, 计算收率, 并用 ^1H NMR 确认了化合物结构.

1-苯基-1*H*-咪唑 (**3a**)^[32]: ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 8.255 (s, 1H), 7.740 (s, 1H), 7.643 (s, 2H), 7.509 (s, 2H), 7.363 (d, $J=10.0$ Hz, 1H), 7.111 (s, 1H).

1-(4-甲氧基苯基)-1*H*-咪唑 (**3b**)^[32]: ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 8.111 (s, 1H), 7.625 (t, $J=1.6$, 1H), 7.526~7.549 (m, 2H), 7.040~7.063 (m, 3H), 3.79 (s, 3H).

1-(3-甲苯基)-1*H*-咪唑 (**3c**)^[33]: ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 8.232 (s, 1H), 7.713 (s, 1H), 7.475 (s, 1H), 7.395 (d, $J=10.8$ Hz, 1H), 7.353 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.148 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.093 (s, 1H), 2.353 (s, 3H).

1-(4-硝基苯基)-1*H*-咪唑 (**3d**)^[34]: ^1H NMR (DMSO-

d_6 , 400 MHz) δ : 8.507 (s, 1H), 7.997 (s, 1H), 7.962~8.375 (dd, $J=8.8$, 160.4 Hz, 4H), 7.179 (s, 1H).

1-(3-硝基苯基)-1H-咪唑(**3e**)^[35]: ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 8.477 (d, $J=12.0$ Hz, 2H), 8.167 (t, $J=8.8$, 2H), 7.950 (s, 1H), 7.799 (t, $J=8.4$, 1H), 7.147 (s, 1H).

1-(2-硝基苯基)-1H-咪唑(**3f**)^[34]: ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 8.155~8.178 (dd, $J=0.8$, 8 Hz, 1H), 7.855~7.916 (m, 2H), 7.690~7.753 (m, 2H), 7.426 (s, 1H), 7.088 (s, 1H).

1-(3,5-二(三氟甲基)苯基)-1H-咪唑(**3g**)^[36]: ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 8.597 (s, 1H), 8.452 (s, 2H), 8.087~8.099 (m, 2H), 7.176 (t, $J=1.2$ Hz, 1H).

1-(4-(1H-咪唑基)苯基)乙酰胺(**3h**)^[33]: ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 8.451 (s, 1H), 7.841~8.101 (dd, $J=8.8$, 95.2 Hz, 4H), 7.914 (s, 1H), 7.161 (s, 1H), 2.617 (s, 3H).

1-(4-氯苯基)-1H-咪唑(**3i**)^[32]: ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 8.290 (s, 1H), 7.773 (s, 1H), 7.721~7.571 (dd, $J=8.8$, 51.2 Hz, 4H), 7.124 (s, 1H).

1-苯基-1H-吡咯(**3j**)^[37]: ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 7.572 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.433~7.472 (m, 2H), 7.359~7.370 (m, 2H), 7.226~7.263 (m, 1H), 6.263 (t, $J=2$ Hz, 2H).

1-苯基-2-吡咯烷酮(**3k**)^[32]: ^1H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.632 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.391 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.169 (t, $J=6.8$ Hz, 1H), 3.897 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), 2.644 (t, $J=8.4$ Hz, 2H), 2.155~2.209 (m, 2H).

2-甲基-1-苯基-1H-咪唑(**3l**)^[38]: ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 7.519~7.536 (m, 2H), 7.430~7.451 (m, 3H), 7.284 (s, 1H), 6.920 (s, 1H), 2.279 (s, 3H).

1-苯基-1H-苯并咪唑(**3m**)^[37]: ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 8.549 (s, 1H), 7.759~7.781 (m, 1H), 7.600~7.693 (m, 5H), 7.496~7.514 (m, 1H), 7.298~7.332 (m, 2H).

1-苯基吡咯烷(**3n**)^[37]: ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400MHz) δ : 7.143 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 6.508~6.583 (m, 3H), 3.199 (t, $J=6.8$, 4H), 1.912~1.990 (m, 4H).

辅助材料(Supporting Information) 所合成的目标化合物的核磁共振氢谱以及反应滤液的质谱. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Kiruthika, S.; Perumal, P. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 484.
- [2] Xi, L.; Zhang, R.; Liang, S.; Chen, S.; Yu, X. *Org. Lett.* **2014**, *16*,

5269.

- [3] Petiot, P.; Dansereau, J.; Gagnon, A. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 22255.
- [4] Morofuji, T.; Shimizu, A.; Yoshida, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4496.
- [5] Yang, C.; Fu, Y.; Huang, Y.; Yi, J.; Guo, Q.; Liu, L. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 7398.
- [6] Qin, J.; Chen, F.; Ding, Z.; He, Y.; Xu, L.; Fan, Q. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6568.
- [7] Cai, Q.; Zhou, F. *Synlett* **2012**, 408.
- [8] Wolf, C.; Boswell, M.; Yeung, F. *Synlett* **2012**, 1240.
- [9] Wang, Y.; Wu, Z.; Wang, L.; Li, Z.; Zhou, X. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8971.
- [10] Li, Z.; Wu, Z.; Deng, H.; Zhou, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 760 (in Chinese).
(李正凯, 吴之清, 邓杭, 周向葛, 有机化学, **2013**, *33*, 760.)
- [11] Evano, G.; Blanchard, N.; Toumami, M. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3054.
- [12] Hartwig, J. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1534.
- [13] Ma, D.; Cai, Q. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1450.
- [14] Chen, Y.; Xie, X.; Ma, D. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9329.
- [15] Ma, D.; Cai, Q.; Zhang, H. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2453.
- [16] Moussa, S.; Siamaki, A.; Gupton, B.; El-Shall, M. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 145.
- [17] Shaabani, A.; Mahyari, M. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 9303.
- [18] Tan, R.; Li, C.; Luo, J.; Kong, Y.; Zheng, W.; Yin, D. *J. Catal.* **2013**, *298*, 138.
- [19] Yuan, D.; Chen, B. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, *34*, 1630 (in Chinese).
(袁定重, 陈碧波, 有机化学, **2014**, *34*, 1630.)
- [20] Keßler, M.; Robke, S.; Precht, M. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *4*, 102.
- [21] Pai, G.; Chattopadhyay, A. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 941.
- [22] Cheng, Y.; Sun, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 877 (in Chinese).
(成宜娟, 孙丽萍, 有机化学, **2013**, *33*, 877.)
- [23] Mondal, P.; Sinha, A.; Salam, N.; Roy, A.; Jana, N.; Islam, S. M. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 5615.
- [24] Movahed, S.; Dabiri, M.; Bazgir, A. *Appl. Catal., A* **2014**, *481*, 79.
- [25] Huang, Q.; Zhou, L.; Jiang, X.; Zhou, Y.; Fan, H.; Lang, W. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 13502.
- [26] Zhang, P.; Yuan, J.; Li, H.; Liu, X.; Xu, X.; Antonietti, M.; Wang, Y. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 1890.
- [27] Kim, A. Y.; Lee, H. J.; Park, J. C.; Kang, H.; Yang, H.; Song, H.; Park, K. H. *Molecules* **2009**, *14*, 5169.
- [28] Joseph, P. J.; Priyadarshini, S.; Kantam, M.; Maheswaran, H. *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 234.
- [29] Rout, L.; Jammi, S.; Punniyamurthy, T. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3397.
- [30] Collins, G.; Schmidt, M.; O'Dwyer, C.; McGlacken, G.; Holmes, J. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3105.
- [31] Movahed, S.; Esmatpoursalmani, R.; Bazgir, A. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 14586.
- [32] Lv, X.; Bao, W. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3863.
- [33] Zhang, J.; Yin, H.; Han, S. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 1429 (in Chinese).
(张敬先, 殷慧清, 韩世清, 有机化学, **2012**, *32*, 1429.)
- [34] Choudary, B.; Sridhar, C.; Kantam, M.; Venkanna, G.; Sreedhar, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9948.
- [35] Yang, M.; Liu, F. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8969.
- [36] Cheng, D.; Gan, F.; Qian, W.; Bao, W. *Green Chem.* **2008**, *10*, 171.
- [37] Rout, L.; Jammi, S.; Punniyamurthy, T. *Org. Lett.* **2007**, *17*, 3397.
- [38] Ziegler, D.; Choi, J.; Muñoz-Molina, J.; Bissember, A.; Peters, J.; Fu, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13107.

(Zhao, C.)