

多相催化体系下 Chan-Lam 偶联反应的研究进展

白 瑞^{†,a} 刘旭娟^{†,a} 罗文钰^a 刘珊珊^{*,b} 焦林郁^{*,a}^(a) 西北大学化工学院 西安 710069^(b) 陕西科技大学化学与化工学院 陕西省轻化工助剂重点实验室 西安 710021

摘要 作为 C—N 键的经典构筑方式,最近 Chan-Lam 偶联反应的研究取得了长足发展,反应体系更加温和绿色,特别是多相催化体系相关研究,为催化剂的性能提升、回收和重复使用奠定了基础。从催化剂载体和有机配体的设计、合成及性能研究出发,综述了近年来负载型和配位型多相催化剂在 Chan-Lam 偶联反应中的应用。

关键词 Chan-Lam 偶联反应;多相催化;含氮化合物;胺化;C—N 偶联

Research Progress of Chan-Lam Coupling Reaction in Heterogeneous Catalysis

Bai, Rui^a Liu, Xujuan^a Luo, Wenyu^a Liu, Shanshan^{*,b} Jiao, Linyu^{*,a}^(a) School of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069^(b) College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021

Abstract As a classical method of C—N bond formation, the research on Chan-Lam coupling has made great progress recently. The reaction system is more mild and green, especially the related research on heterogeneous catalytic system, which lays a foundation for the performance improvement, recovery and reuse of the catalyst. Starting from the design, synthesis and performance research of catalyst supporters and organic ligands, the application of supported and coordinated heterogeneous catalysts in Chan-Lam coupling reaction in recent years is summarized.

Keywords Chan-Lam coupling reaction; heterogeneous catalysis; nitrogen compound; amination; C—N coupling

作为自然界和合成化学中极为普遍的化学键, C—N 键的构筑是有机化学中最为基础的转化之一。在发展过程中, Ullmann, Goldberg, Hartwig 以及 Buchwald 等^[1-4]做出了巨大的贡献,一系列经典的转化方式不断涌现和发展。1998 年, Chan 和 Lam 等^[5-7]分别实现了芳基硼酸与亲核试剂的偶联反应,与之前相比,该反应仅需催化量的铜,同时芳基硼酸的使用也避免了有害物质的生成,唯一的缺点在于苯硼酸的自偶联与目标转化存在一定竞争^[8]。

经过二十多年的发展, Chan-Lam 反应的效率得到了显著提高,反应条件更加温和,体系也更加绿色。在均相催化体系中,催化剂具有较高活性,但是难以实现回收,无形之中增加了反应成本。通过均相催化剂与载

体结合制备负载型多相催化剂是解决这一问题的有效途径,催化中心在载体上的分散使得体系中具有更多的反应位点和更大的接触表面,同时多相催化剂还具有操作简单、回收方便、稳定性高以及可重复使用等诸多优点。

最近,段希焱、马军营^[9]及莫冬亮等^[10]先后对 Chan-Lam 反应类型和催化方式进行了综述,均侧重于均相体系。本综述分别以负载型和配位型多相催化剂为对象,分别从无机材料、石墨烯、金属有机骨架、共价有机骨架、生物质、聚合物以及配合物等方面综述载体和配体的设计、合成及性能研究,讨论多相催化剂在 Chan-Lam 偶联反应中的应用和表现,加深读者对该领域的动态掌握,服务学科发展。

* Corresponding authors. E-mail: lyjiao@nwu.edu.cn; liushanshan@sust.edu.cn

Received March 21, 2022; revised April 22, 2022; published online May 17, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21901150).

国家自然科学基金(No. 21901150)资助项目。

[†] 作者对文章贡献一致(The authors contributed equally to this work).

1 负载型金属催化剂参与的 Chan-Lam 偶联反应

1.1 无机材料负载金属催化剂

由无机物单体或者与其他结合剂混合配制的无机材料,近年来广泛应用于石油化工、日用化工以及工业催化等领域,其中 SiO_2 ^[11]、 TiO_2 ^[12]、沸石^[13]以及稀土材料^[14]等常用作催化剂载体,具有廉价易得、较大的比表面积和较高的稳定性等特点,在使用中不会释放毒性物质。同时作为基础材料,该类物质又具有良好的可塑性,经酸、碱、磁性矿石、金属纳米粒子等简单处理,其外观形貌和性质会发生相应变化,进而参与到多种催化反应中。

1.1.1 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 载体

磁性粒子具有独特的物理性质,可以依靠外部磁体进行分离而重复使用,简化处理过程,是较为理想的催化剂组分。基于这一理念,2018年,Paul 课题组^[15]以 TiO_2 为载体,通过在其中嵌入 Fe_3O_4 纳米粒子,将其转化为更为稳定的磁铁矿纳米颗粒;同时作者引入具有经济环保特征的结合剂 *L*-dopa,实现金属纳米颗粒的锚定,制得多相催化剂 $\text{Cu}@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2\text{-L-dopa}$ (图 1, cat-1),并将其应用于温和条件下的苯胺和芳基硼酸的

C—N 键偶联反应(Scheme 1)。研究表明,该设计有效抑制了磁铁矿纳米颗粒的团聚,在提高催化活性的同时,也明显降低铜的浸出率,使得催化剂的寿命得以延长,重复 6 次后产率没有明显降低。

一年后,该课题组^[16]又报道了一种新型双金属催化剂 $\text{PdCu}@\text{12DA-STS}$ (图 1, cat-2)促进的苯胺或芳基卤化物与芳基硼酸的 Chan-Lam 反应(Scheme 2)。与常规方法不同,作者选用 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 作为复合载体,1,2-二胺乙烷、1,4-二胺丁烷以及 1,6-二胺己烷等含氮配体的加入可以起到稳定金属纳米粒子的作用,且碳链越长,越有利于金属纳米粒子的捕获,催化效果也越好。

2020 年, Pore 等^[17]开发了一种新型的多相催化剂 $\text{Cu-ACP-Am-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (图 1, cat-3),与常规制备方法不同,作者选用改性 SiO_2 为载体,将 Cu 离子通过配位作用固定在载体上,而非直接负载。作者考察了该催化剂在 Chan-Lam 反应构建 C—N 键中的应用(Scheme 3),催化中心的配位作用使得反应可以在无外加配体的条件下顺利进行,新型有机-无机杂化纳米材料的应用使得其催化活性和循环稳定性得到明显提高,兼具金属配合物和负载型催化剂的双重优点,同时二者表现出良好的协同性能,催化剂的形貌和活性经多次循环未发生明显变化。

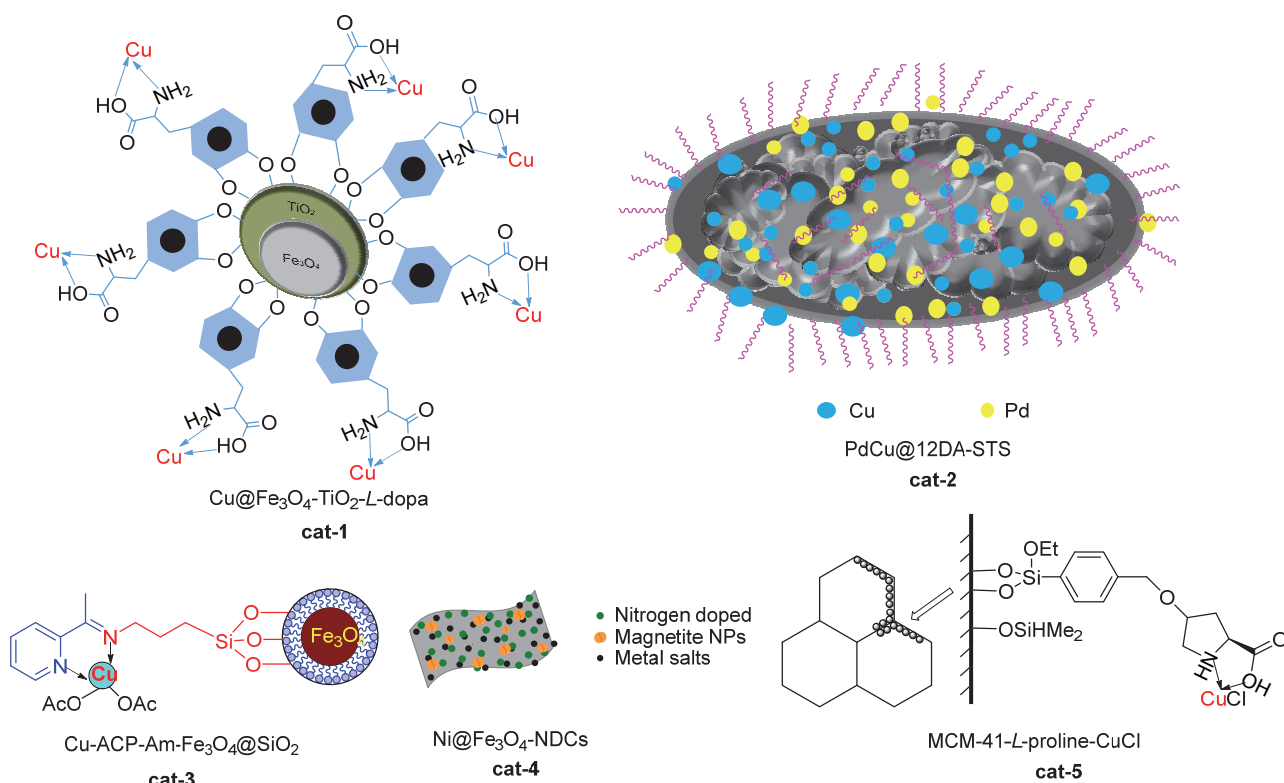
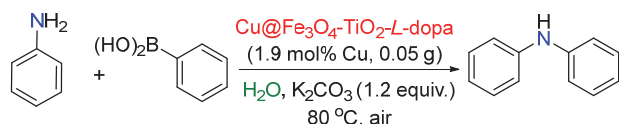
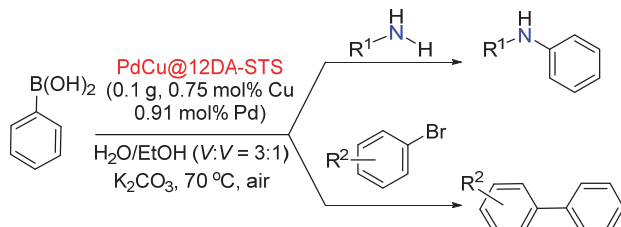


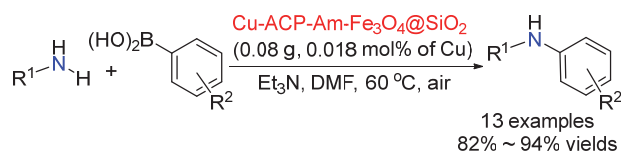
图 1 无机材料负载金属催化剂
Figure 1 Inorganic material supported metal catalyst



图式 1 Cu@Fe₃O₄-TiO₂-L-dopa 催化的 Chan-Lam 偶联反应
Scheme 1 Chan-Lam reaction catalyzed by Cu@Fe₃O₄-TiO₂-L-dopa



图式 2 PdCu@12DA-STs 催化的 Chan-Lam 偶联反应
Scheme 2 Chan-Lam reaction catalyzed by PdCu@12DA-STs



图式 3 Cu-ACP-Am-Fe₃O₄@SiO₂ 催化的 Chan-Lam 偶联反应
Scheme 3 Chan-Lam reaction catalyzed by Cu-ACP-Am-Fe₃O₄@SiO₂

过去一段时间, 对于 Chan-Lam 偶联反应的反应机理通常认为是芳基硼酸化合物通过转金属化催化剂金属铜结合形成络合物, 苯胺、叠氮类化合物、醇类化合物等亲核试剂与络合物配位得到中间体, 随后通过氧气氧化生成 Cu^{III}, 之后还原消除反应得到产物和 Cu^I, 随着 Cu 的价态变化反应循环进行, 本篇文献中所提到的反应机理与之前的反应机理相同(图 2)。

2021 年, Paul 团队^[18]设计合成了镍基多相催化剂 Ni@Fe₃O₄-NDCs(图 1, cat-4), 在不使用任何结合剂的情况下, 作者创造性地以淀粉和 SiO₂ 转化得到的氮杂碳(NDCs)为载体, 开发了一种锚定不同金属纳米颗粒或功能化有机基团的方法, 在此基础上, 作者分别以 Ni、Fe 等过渡金属为中心, 制备出环保、经济且可回收的催化剂, 并通过 XRD(X 射线衍射)、XPS(X 射线光电子能谱)等表征手段证明了催化剂具有较大的比表面积和孔体积。随后, 该催化剂被成功地应用于水相中的 Chan-Lam 偶联反应(Scheme 4), 重复使用 6 次之后, XPS 显示其 Ni²⁺周围的电子环境没有明显变化, 表明催化剂具有良好的稳定性。

1.1.2 分子筛载体

分子筛具有较大的比表面和多孔道结构, 是制备稳

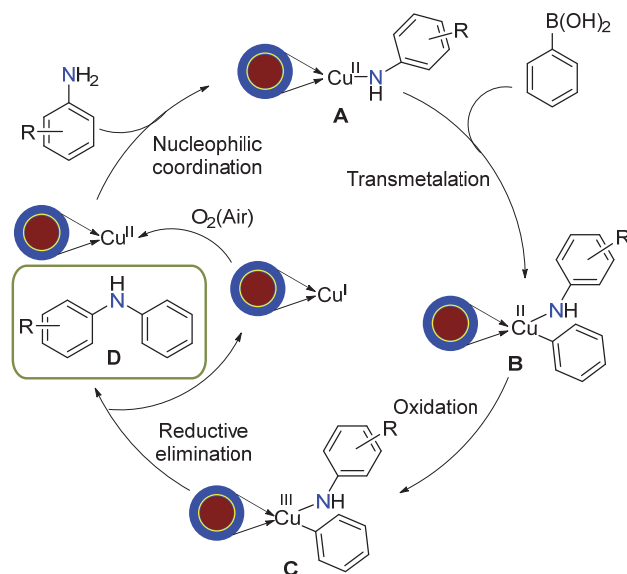
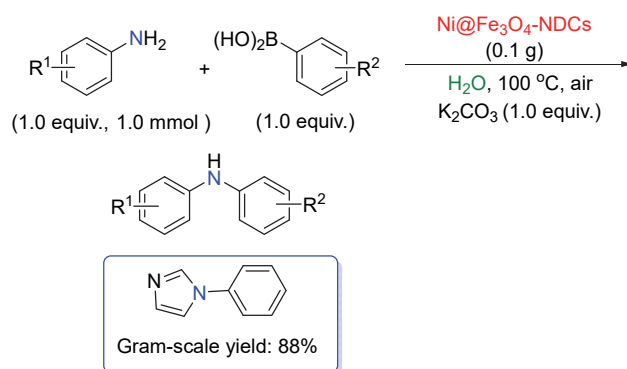
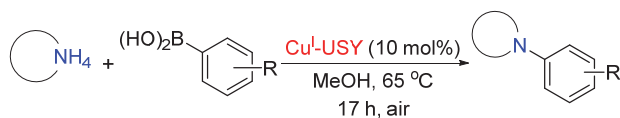


图 2 Cu-ACP-Am-Fe₃O₄@SiO₂ 的催化反应机理
Figure 2 Mechanism of Cu-ACP-Am-Fe₃O₄@SiO₂ catalyst



图式 4 Ni@Fe₃O₄-NDCs 催化的 Chan-Lam 偶联反应
Scheme 4 Chan-Lam reaction catalyzed by Ni@Fe₃O₄-NDCs

定的负载型金属催化剂的重要载体。2016 年, Chassaing 和 Pale 等^[19]实现了分子筛负载金属铜多相催化剂在咪唑和芳基硼酸的 C—N 键偶联反应中的应用(Scheme 5), 在 USY、ZSM-5、MOR 以及 beta 等四种分子筛载体中, Cu^I-USY 表现出最佳的催化效果。究其原因, Y 型分子筛相对较大的孔道结构可以更好地分散金属中心, 为目标反应提供更多的接触位点。通过对亲核试剂的系统考察, 作者发现咪唑、苯基吡咯以及苯基哌啶等都可以顺利地与苯硼酸偶联, 产率高达 95%。该催化剂以沸石骨架作为“配体”, 可以稳定金属中心, 促进溶剂, 特别是甲醇参与的质子过程, 形成中间体 A, 随后, 在硼酸、亲核试剂和氧化条件等情况下, 通过转金属化作用形成 Cu^{III} 中间体 B, 沸石骨架可以通过氢键作用稳定过渡态, 最后经还原消除得到偶联产物, 同时 Cu^I 配合得以再生(图 3)。



图式 5 Cu^{I} -USY 催化的 Chan-Lam 偶联反应
Scheme 5 Chan-Lam reaction catalyzed by Cu^{I} -USY

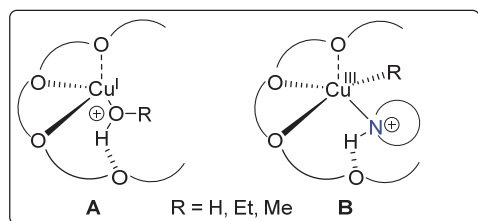
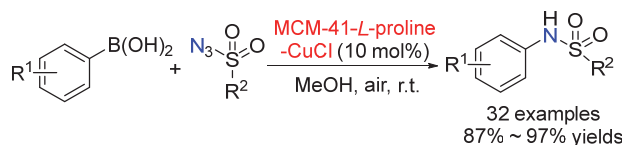


图 3 Cu^{I} -USY 催化的 Chan-Lam 偶联反应中间体
Figure 3 Intermediate of Chan-Lam reaction catalyzed by Cu^{I} -USY

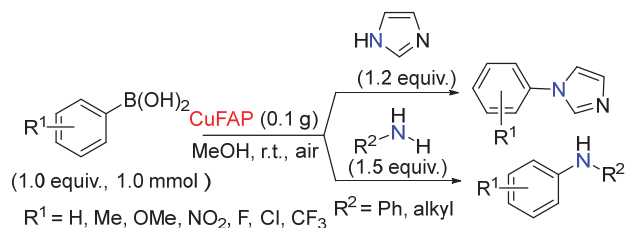
在 Chan-Lam 偶联反应中, 磺酰叠氮也可以作为胺化试剂. 同年, 蔡明中等^[20]设计合成了一种基于 *L*-脯氨酸(*L*-proline)改性分子筛的催化剂 MCM-41-*L*-proline- CuCl (图 1, cat-5), 其中 MCM-41 属于介孔材料, 具有较大的比表面积、孔体积和较宽的孔径, 加之丰富的硅醇基团, 使其较其他 Si/Al 材料更加具有潜力. 结果表明, *L*-脯氨酸的改性, 使得金属铜可以形成稳定的配合物, 在磺酰叠氮和芳基硼酸参与的 Chan-Lam 反应(Scheme 6)中重复使用 8 次, 分离产率仍然保持在 90%左右, 进一步证明了该载体的良好性能, 同时该催化剂具有绿色、环保以及经济等诸多优点, 具有良好的应用前景.



图式 6 MCM-41-*L*-proline- CuCl 催化的 Chan-Lam 偶联反应
Scheme 6 Chan-Lam reaction catalyzed by MCM-41-*L*-proline- CuCl

1.1.3 天然矿石载体

天然矿石廉价易得、制备简单, 富含 Ca, Na, Fe, K, Al 等金属元素, 与沸石的孔道结构相当, 具有良好的吸附性能, 可以扮演多相催化剂载体的角色. 2006 年, Kantam 课题组^[21]报道了一种基于磷灰石的多相催化剂, 并将其应用于 Chan-Lam 反应中. 通常, 碱的加入对目标反应具有促进作用, 作者利用离子交换技术, 制备了羟基磷灰石催化剂(CuHAP)和氟磷灰石催化剂(CuFAP)两种催化剂, 其中后者未经碱处理, 分别考察了二者在无碱条件下的 C—N 键偶联反应(Scheme 7)中的性能, 结果 CuFAP 的产率较 CuHAP 高 68%, 验证了碱性环境对该多相催化体系的重要影响.



图式 7 CuFAP 催化的 Chan-Lam 偶联反应
Scheme 7 Chan-Lam reaction catalyzed by CuFAP

无独有偶, 2020 年, Bora 等^[22]以廉价绿色的 K-10 蒙脱石为载体, 首先 THF 中对其进行超声处理, 之后在 MeOH 中进行 Cu 离子交换, 得到多相催化剂 $\text{Cu}^{\text{II}}@\text{-MMT}$, 具有制备简单、材料环保等优点. 该催化剂可以促进咪唑与苯硼酸的 C—N 键构筑反应(Scheme 8), 产率高达 93%, 而且对其它底物参与的 Chan-Lam 反应, 也同样表现出优异的催化活性. XRD 和扫描电子显微镜 (SEM) 等表征表明, 催化剂的形貌和 Cu 离子的含量在循环实验中变化甚小.



图式 8 $\text{Cu}^{\text{II}}@\text{MMT}$ 催化的 Chan-Lam 偶联反应
Scheme 8 Chan-Lam reaction catalyzed by $\text{Cu}^{\text{II}}@\text{MMT}$

1.2 石墨烯材料负载金属催化剂

单层石墨烯的厚度仅有 0.34 nm, 是目前已知的最薄的二维材料, 具有良好的导电性、透明性以及热学性质, 在光电化学中具有广泛应用^[23]. 石墨烯结构简单, 具有较好的可塑性, 经改性后的氧化石墨烯(GO)或掺杂石墨烯等常用于催化剂的制备中, 可以显著增加催化剂的活性位点, 并增强其催化性能^[24].

氧化石墨烯富含含氧官能团, 具有较强的配位功能, 已然成为材料和催化领域的研究热点. 2019 年, Sharma 等^[25]开发了一种新型多相催化剂 AP/L-Cu@GO (图 4, cat-6), 作者选用席夫碱作为配体, 通过与铜盐络合得到配合物, 再将其锚定到氧化石墨烯表面, 在提高催化活性的同时, 也明显增大了 Cu 粒子的负载量. 值得说明的是, 该催化剂不仅可用于题述的 Chan-Lam 偶联反应, 而且在丙炔胺化合物的绿色制备中表现良好, 在两个催化体系中均可实现多次循环使用(Scheme 9). 同年, Seyedi 和 Saidi^[26]从三聚氰胺出发, 通过超分子聚合原位制备富氮氧化石墨烯, 之后与 Cu 纳米粒子结合得到的 $\text{CuNPs}@\text{GO}$ 在 Chan-Lam 反应中具有良好的催化效果.

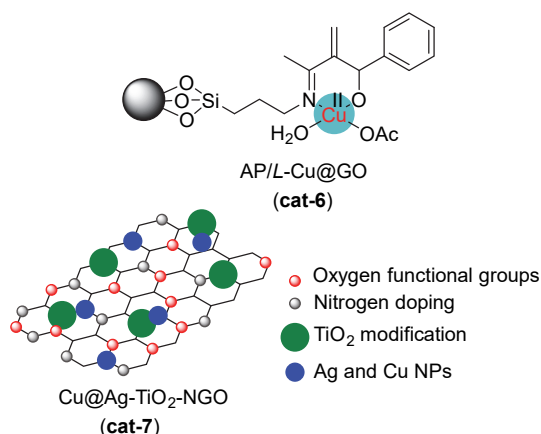
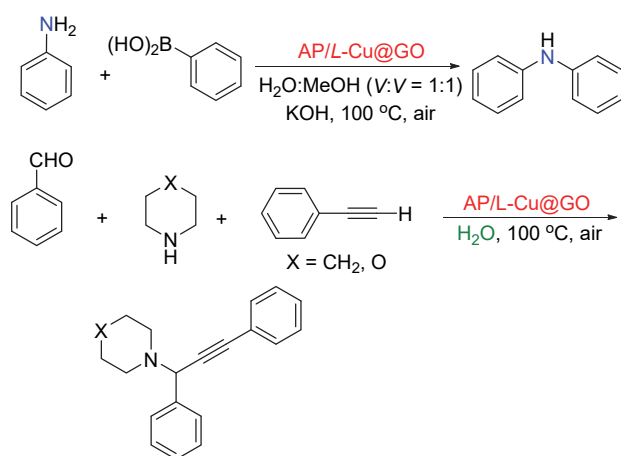


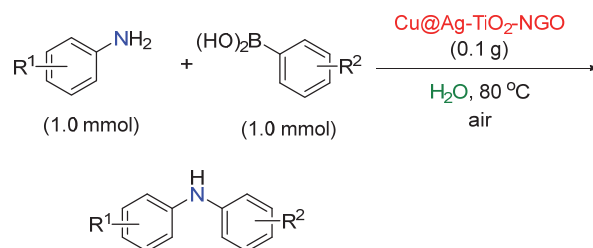
图4 石墨烯材料负载金属催化剂
Figure 4 Graphene supported metal catalyst



图式9 AP/L-Cu@GO 催化偶联反应
Scheme 9 AP/L-Cu@GO catalyzed coupling reaction

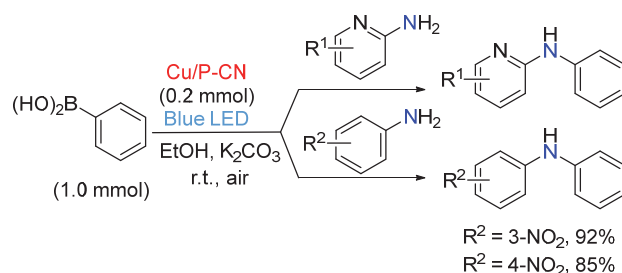
2020 年, Gupta 和 Paul^[27]在研究氧化石墨烯改性的过程中, 设计了两种载体, 分别为 TiO_2 -NGO 和 NTiO_2 -GO. 在此基础上, 通过 Ag、Cu 两种金属纳米粒子的负载, 制备了 10 种负载型催化剂, 并通过 FT-IR、TGA 等进行了表征. 研究表明, $\text{Cu}@\text{Ag-TiO}_2$ -NGO(图 4, cat-7) 表现出最佳的催化性能, 证明了氮元素的掺杂增强了氧化石墨烯的稳定性; 同时, 球状 TiO_2 纳米粒子均匀分散在氧化石墨烯表面, 与 NGO 之间存在协同作用, 增大了其比表面积, 提高了催化位点的暴露度. XPS 谱图表明, 催化剂中的双金属纳米粒子 Ag 和 Cu 在催化过程中具有协同效应, 其活性高于任一单一金属, 此外, 催化剂多次回收和重复使用也表明催化剂具有较高的稳定性(Scheme 10).

2021 年, 张占辉等^[28]报道了一种新型磷掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 负载铜催化剂(Cu/P-CN)在光照下促进的 Chan-Lam 偶联反应, 在与常规催化剂 $\text{Cu/C}_3\text{N}_4$ 的性能对比中, 作者发现, 掺杂 P 之后, 催化剂的比表面积变大, 载



图式10 $\text{Cu}@\text{Ag-TiO}_2$ -NGO 催化的 Chan-Lam 偶联反应
Scheme 10 Chan-Lam reaction catalyzed by $\text{Cu}@\text{Ag-TiO}_2$ -NGO

流子的分离效率提高, 对光响应更加灵敏, 表现出更好的催化效果. 对于经典的 Chan-Lam 反应, 当氮源上连有强吸电子基团时, 其反应活性通常不高. 令人惊讶的是, 在该体系中, 缺电子底物 3-硝基苯胺和 4-硝基苯胺的分离产率分别高达 92% 和 85% (Scheme 11). 因此, 磷元素的掺杂, 使得该催化剂对连有强吸电子基团的反应底物的催化效率得到明显改善, 大大促进了目标产物的生成, 是该领域的重要补充.

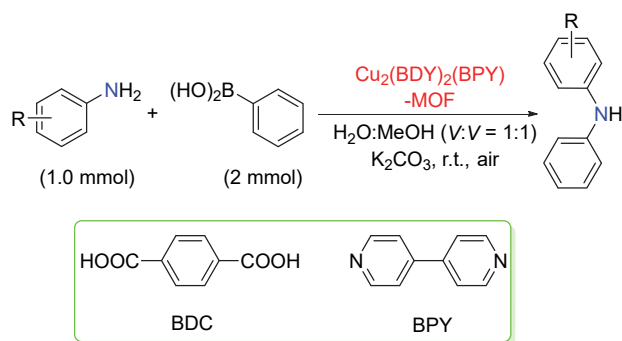


图式11 Cu/P-CN 催化的 Chan-Lam 偶联反应
Scheme 11 Chan-Lam reaction catalyzed by Cu/P-CN

1.3 MOF/COF 负载金属催化剂

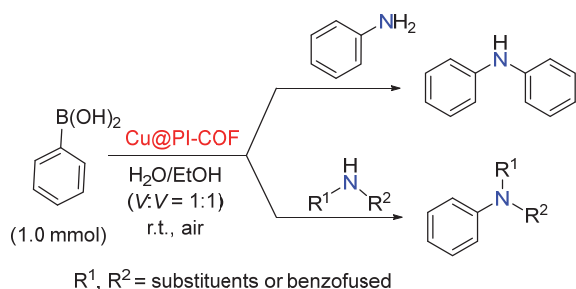
近些年, 金属有机骨架(MOF)^[29]和共价有机骨架(COF)^[30]作为多孔材料化学的重要分支, 常用于储能、光电转化、气体存储、非均相催化剂等领域, 并且可以根据制备方法和原料的不同研制出具有不同拓扑结构的 MOFs 与 COFs, 该类材料较大的孔道结构能够提高金属粒子的负载量, 同时也能够保证很多有机反应在空腔中顺利完成^[31-32].

金属有机骨架材料是由金属离子或金属团簇与有机配体通过自组装方式结合而成的空间网状骨架, 其制备方法主要有离子热合成法^[33]、溶剂热合成法^[30]以及微波法^[34]. 2017 年, Mokhtari 等^[35]运用机械研磨法制备了一种新型的 $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$ -MOF 催化剂, 只需要将 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 、对苯二甲酸和 4,4'-联吡啶按照一定比例加入球磨罐中, 在常温常压的无溶剂条件下研磨, 即可得到目标三维催化剂. 结果表明, 在以苯胺和芳基硼酸为底物的 Chan-Lam 反应中(Scheme 12), 该催化剂在所述具有较好的催化性能和循环稳定性.



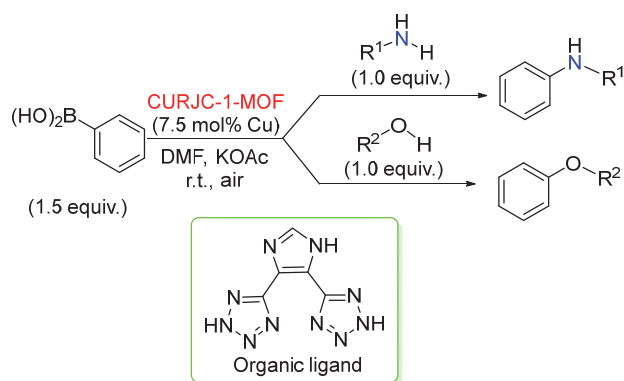
图式 12 $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$ -MOF 催化的 Chan-Lam 偶联反应
Scheme 12 Chan-Lam reaction catalyzed by $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$ -MOF

与 MOF 有所不同, COF 则是通过有机单体自身强大的共价键组合形成的多孔晶体材料, 具有密度低、抗氧化能力强、结晶度高及稳定性好等优点. 2018 年, 张占辉课题组^[36]报道了一种聚酰亚胺共价骨架(PI-COF)负载铜催化剂, 其中, PI-COF 可以通过均苯四甲酸二酐和三聚氰胺反应得到, 所得材料表现出较高的稳定性、良好的机械强度、较大的孔径以及优异的耐受性. 该催化剂对 Chan-Lam 偶联反应具有优异的催化性能 (Scheme 13), 并且对包括 2-氨基吡啶、2-氨基苯并噻唑、3-氨基吡啶和 2-氨基苄等在内的多种氮源都具有良好的适用性. 值得注意的是, 该催化体系在室温空气气氛中即可顺利进行. 并且可以多次循环使用, 在不添加碱和配体的情况下, 分离产率高达 91%. 此外, 多相催化剂的热重分析数据表明其具有良好的热稳定性.



图式 13 Cu@PI-COF 催化的 Chan-Lam 偶联反应
Scheme 13 Chan-Lam reaction catalyzed by Cu@PI-COF

2019 年, Calleja 团队^[37]开发了一种铜基 URJC-1-MOF 催化剂, 表征数据显示, 铜离子与配体四唑类的五个氮原子以及 DMF 分子的羰基氧原子相连, 共同构成了多孔道的晶体结构, 这种键连方式使得该催化剂与之前提到的 MOF 结构^[35]相比, 具有更大的比表面积和适用性, 在有机溶剂和水中均展现出优异的催化活性和稳定性, 不但可以通过 Chan-Lam 交叉偶联反应构筑 C—N 键之外, 而且还可以催化 C—O 键的形成 (Scheme 14).

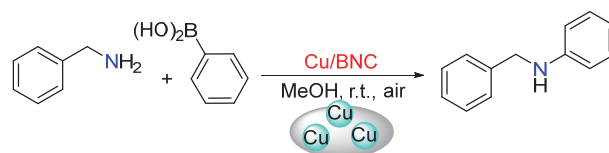


图式 14 URJC-1-MOF 催化的 Chan-Lam 偶联反应
Scheme 14 Chan-Lam reaction catalyzed by URJC-1-MOF

1.4 生物质材料负载金属催化剂

20 世纪以来, 生物质材料符合环保、低碳和可再生的绿色化学理念, 成为众多领域的研究热点. 小到食物残渣和枯萎植物等日常垃圾, 大到农业和工业废弃物, 经过一定处理即可进行再利用. 截至目前, 生物沼气、肥料和秸秆加工等工艺日趋成熟^[38], 在农业和日常生活方面的应用范围也在不断扩大. 而作为重要的生物质基材料, 纤维素^[39]、壳聚糖等经过处理可转化为碳材料和载体^[40], 在实现废物利用的同时, 也降低了生产成本.

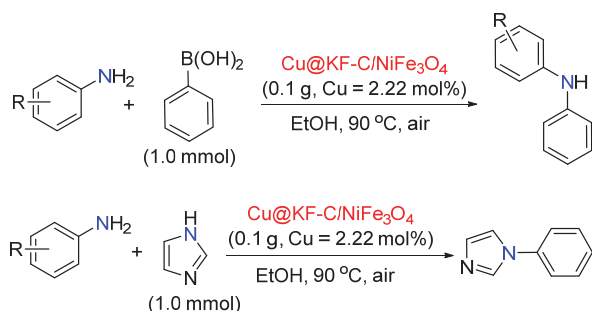
更加绿色环保的可再生材料的开发和利用也是催化领域的不懈追求, 作为植物纤维素的变种, 细菌基纳米纤维素(BNC)最近受到研究人员的青睐. 2019 年, Nikodinovic-Runic 和 Opsenica 团队^[41]从草生物质水解得到的可发酵糖混合物, 通过菌株培养得到 BNC, 直径为 20~100 nm, 属于典型的带状微纤维. 与植物纤维素相比, BNC 无需去除半纤维素和木质素, 具有超细的网格结构, 且强度高、降解性好、比表面积大、亲水性强, 由其衍生的膜体可以用作金属 Pd 和 Cu 的优质载体, 在水相和有机相体系的 Chan-Lam 反应中均有较高的催化性能 (Scheme 15), 在回收实验中也有良好表现.



图式 15 Cu/BNC 催化的 Chan-Lam 偶联反应
Scheme 15 Chan-Lam reaction catalyzed by Cu/BNC

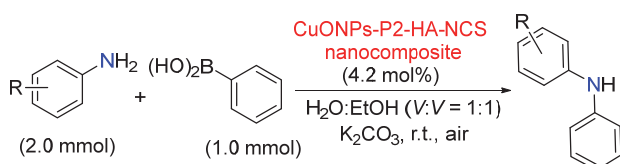
生活中随处可见的枯萎落叶通常需要焚烧处理, 然而在燃烧过程中会产生大量的粉尘和有毒气体. 印楝属常见植物, 其含碳量较高, 通过煅烧可以制备活性炭, 2021 年, Paul 等^[42]使用印楝枯叶制备的磁性活性炭材料作为催化剂载体, 在反应后利用外部磁体实现催化剂的

分离和重复使用. 在制备过程中, 作者分别加入了四种不同的金属铁氧化物, 并在负载 Cu 粒子前用 KF 对载体进行改性处理, 使得铜纳米粒子均匀嵌布在载体上. 通过氮气物理吸附等表征手段, 结合实验数据, 证明催化剂 $\text{Cu@KF-C/NiFe}_2\text{O}_4$ 不但具有最高的比表面积和孔体积, 而且具有最佳的反应效果(Scheme 16).



图式 16 $\text{Cu@KF-C/NiFe}_2\text{O}_4$ 催化的 Chan-Lam 偶联反应
Scheme 16 Chan-Lam reaction catalyzed by $\text{Cu@KF-C/NiFe}_2\text{O}_4$

同年, Seyedi 及同事^[43]以虾壳等生活垃圾为原料, 依次通过脱矿、脱蛋白及脱乙酰等程序得到壳聚糖 CSN, 并通过其上活性基团和导电聚合物聚(2-羟基苯胺)(P2-HA)的耦合, 使其稳定性和导电性得到明显改善, 具备了作为优质催化剂载体的前提条件. SEM 表明 CuONPs 在壳聚糖表面以球状形式存在, 经多次循环其形貌和活性中心含量均无明显变化. 该催化剂 CuONPs-P2-HA-CSN 在水中和乙醇中均具有较好的催化效果, 分离产率分别为 80% 和 75%, 而在水和乙醇的混合体系中, 其产率可高达 95% (Scheme 17). 底物拓展数据表明, 该催化体系具有较好的普适性和耐受性.



图式 17 CuONPs-P2-HA-CSN 催化的 Chan-Lam 偶联反应
Scheme 17 Chan-Lam reaction catalyzed by CuONPs-P2-HA-CSN

1.5 聚合物负载金属催化剂

有机高分子聚合物通常含有 C, H, O, N 等元素, 是精细化工行业的基础, 近年来作为多孔材料的研究逐渐兴起. 与无机材料相比, 聚合物具有密度低和质量低的特点^[44]. 聚合物中的有机单元依靠共价键连接, 具有较好的稳定性和物理化学性能, 其骨架由多个分子组成, 在合成中可根据需求进行功能化. 目前, 聚合物的合成呈现出多样化的特点, 也导致了多孔材料结构的丰富多

样^[45].

2004 年, Chiang 等^[46]将铜负载在改性的 Wang 树脂上得到聚合物负载铜催化剂(图 5, cat-8), 并将其应用于芳基硼酸与含氮或含氧化化合物的偶联反应中. 作者用 Cu(OAc)_2 作为铜源, 同时使用 β -酮酯基团的聚苯乙烯载体, 有效抑制了铜在反应过程中的解离, 该聚合物催化剂在 Chan-Lam 反应构建 C—N 和 C—O 键中表现出较高的催化活性和循环稳定性. 2011 年, Islam 团队^[47]从氯甲基化聚苯乙烯出发, 合成了 4-(2-吡啶偶氮)-间苯二酚(PAR)配体, 在回流条件下, 该配体可与 Cu^{II} 形成稳定的多相催化剂 Cu-PAR(图 5, cat-9), 在含 N—H 结构的杂环与芳基卤化物或芳基硼酸参与的 C—N 键偶联中 (Scheme 18), 以较高分离产率得到一系列 Chan-Lam 反应产物. 值得注意的是, 催化体系的热过滤实验表明催化剂具有非常高的稳定性和循环使用性.

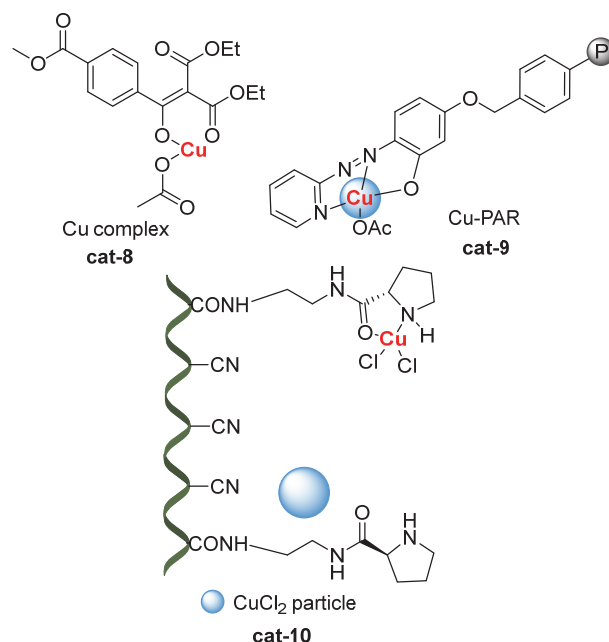
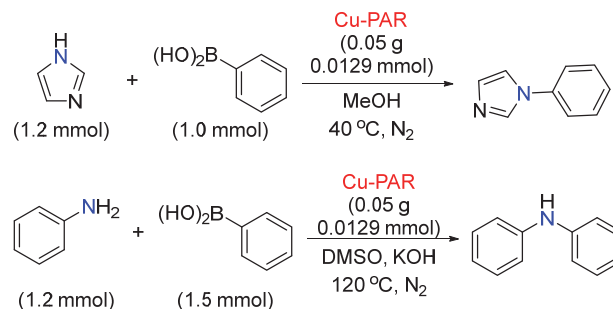
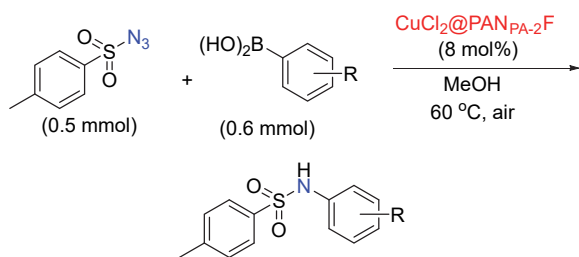


图 5 聚合物负载金属催化剂
Figure 5 Polymer supported metal catalyst



图式 18 Cu-PAR 催化的 Chan-Lam 偶联反应
Scheme 18 Chan-Lam reaction catalyzed by Cu-PAR

2021年,马宁课题组^[48]将Cu^{II}固定在脯氨酸胺修饰的聚丙烯腈纤维(PANF)中,制备出了负载型催化剂CuCl₂@PAN_{PA-2F}(图5, cat-10)。脯氨酸胺的改性,增强了纤维的螯合性能,从而使其具有了更高的Cu^{II}离子亲和力,也使得金属活性中心更容易保留在其表面微环境中。所得催化剂也具有类似纤维的柔性结构,保证其伸展和旋转性能,同时纤维材料结构整齐灵活的特点,也使得催化剂具有优秀的耐溶剂性,便于从反应体系中过滤分离。在芳基硼酸和对甲苯磺酰叠氮合成*N*-芳基磺酰胺的反应中(Scheme 19),该复合催化剂表现良好,而且其催化性能可以通过金属负载量的调整实现进一步优化。



图式 19 CuCl₂@PAN_{PA-2F} 催化的 Chan-Lam 偶联反应
Scheme 19 Chan-Lam reaction catalyzed by CuCl₂@PAN_{PA-2F}

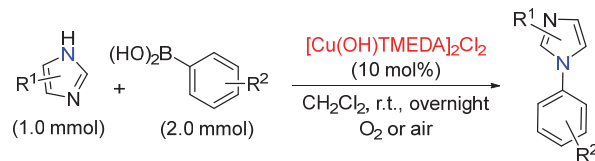
2 金属络合物催化剂参与的 Chan-Lam 偶联反应

与上述负载型催化剂相比,配位型催化剂具有合成简单、活性中心不易流失等特点,在催化反应及其他领域得到广泛应用。配位化合物主要通过配位原子(N, O, S等)与金属阳离子的空轨道的化学键作用形成,根据配位数的不同,最常见配合物为二、三、四配位模式,其结构多样且构型丰富,是研究原子键合形式和分子堆积方式的重要依据。本章主要总结了二胺型、吡啶型、卡宾型和席夫碱等铜、镍配合物在 Chan-Lam 偶联反应中的应用。

2.1 二胺型金属络合物催化剂

2000年, Collman 等^[49]以水为溶剂,制备了一种新型的氯化二羟基-双四甲基亚乙基二胺铜配合物催化剂([Cu(OH)TMEDA]₂Cl₂)^[50],过程简单且绿色环保;接着在无添加剂的条件下,10 mol%的催化剂用量即可实现芳基硼酸与咪唑的高效偶联(Scheme 20)。研究机理表明,首先芳基硼酸的去芳基化且与Cu^{II}配位,随后亲核试剂咪唑的进攻生成中间体F,接着在O₂的作用下Cu^{II}氧化为Cu^{III}形成中间体G,随后经还原消除生成芳基咪唑且Cu^{III}被还原为Cu^I形成中间体H,在大气条件下催

化剂氧化为Cu^{II},完成一个催化循环(图6)。无独有偶,2014年 Onaka 和 Maegawa^[51]将该催化剂成功应用于5-取代四唑与芳基硼酸的区域选择性的偶联反应中,首次实现了温和条件2,5-二取代四唑的合成。



图式 20 [Cu(OH)TMEDA]₂Cl₂ 催化的 Chan-Lam 偶联反应
Scheme 20 Chan-Lam reaction catalyzed by [Cu(OH)-TMEDA]₂Cl₂

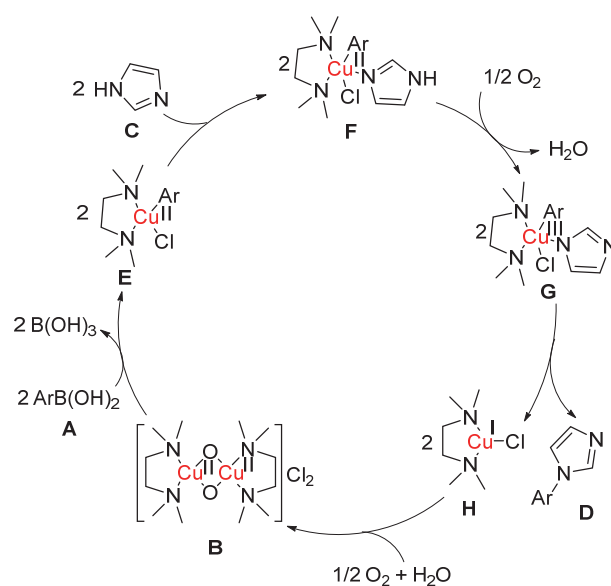
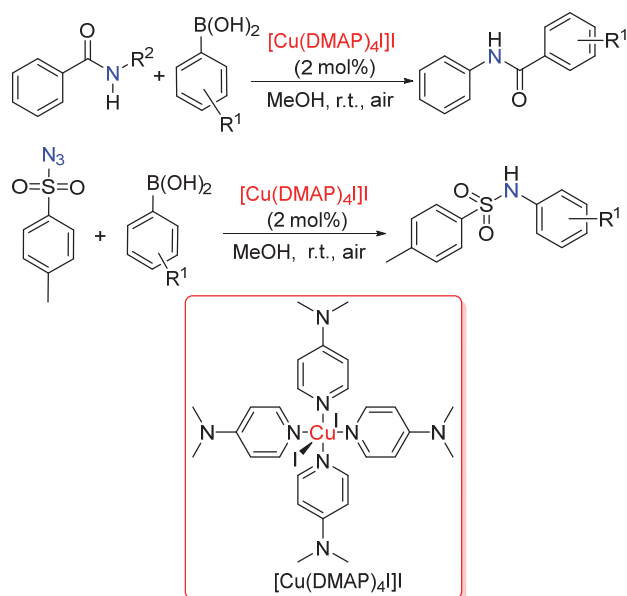


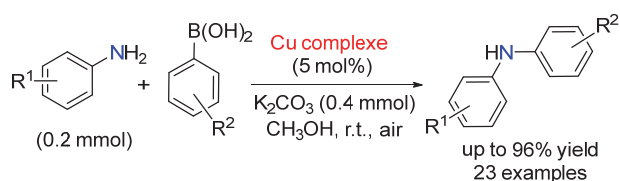
图 6 [Cu(OH)TMEDA]₂Cl₂ 的催化机理
Figure 6 Mechanism of [Cu(OH)TMEDA]₂Cl₂ catalyst

2.2 吡啶型配体金属络合物催化剂

2016年,Phukan 课题组^[52]以CuI和*N,N*-二甲基吡啶(DMAP)为起始物,通过歧化反应合成了一种新型的方形金字塔铜络合物[Cu(DMAP)₄]I。电子顺磁共振波谱仪(ESR)研究表明,该配合物具有C_{4v}对称性,其中DMAP配体占据四个赤道位置,其中一个碘离子分别处于轴向位置,另一个碘离子处于配位球之外;DSC数据表明,该配合物具有良好的热稳定性,可以耐受131 °C的高温条件。研究表明,该催化剂在C—N键和C—S键的构建中表现出较高的催化性能(Scheme 21),反应体系具有条件温和(室温)、快速(仅5~75 min)、高效(2 mol%的催化剂用量)以及底物范围广(如胺、酰胺、叠氮以及硫醇等)等诸多优点。

图式 21 [Cu(DMAP)₄]I 催化的 Chan-Lam 偶联反应Scheme 21 Chan-Lam reaction catalyzed by [Cu(DMAP)₄]I

2018 年, 贾雪峰和黄现强等^[53]在温和条件下合成了四种含 *N,O*-双齿吡咯烷和 *N*-氧化物的铜配合物, 此篇文献中表现较好的配合物催化剂是由一个扭曲的方形平面[Cu(L₄)₂]²⁺阳离子单元、一个扭曲的八面体[Cu(L₄)₂(CH₃OH)₂]²⁺阳离子单元和一个[CuCl₄]²⁻阴离子构成, 其中心铜原子周围具有 4 配位和 6 配位双重配位模式, 使其稳定性显著增强. 该催化剂对胺化试剂(吡啶、噻唑、吡咯烷和吗啡啉等)的结构表现出较高的选择性, 是温和条件下 Chan-Lam 偶联反应的理想催化剂 (Scheme 22).



图式 22 配位铜催化的 Chan-Lam 偶联反应

Scheme 22 Chan-Lam coupling reaction catalyzed by coordination copper

2.3 卡宾金属络合物催化剂

杂环卡宾(NHC)是一种常见的配体结构, 其性质与膦配体相似, 具有较高的稳定性、较强的给电子能力和可塑性, 铜氮杂卡宾结构廉价易得, Cu^I-NHC 之间软-软的酸/碱相互作用可以形成稳定的 Cu^I 单齿结构. 在羧基化^[54-55]、羰基化^[56]和加成反应中^[57], Cu^I-NHC 都得到一系列应用.

2019 年, Rashinkar 团队^[58]以改性的氧化石墨烯为基体, 通过共价接枝的方法将 1-*N*-二茂铁甲基咪唑离子

液体交联其上, 得到[GrFemImi]Cl, 最后 *t*BuONa 的去质子化作用产生的游离卡宾与 CuI 配位, 得到石墨烯锚定二茂铁基配合物 Cu@[GrFemImi]NHC (图 7, cat-11). 能量散射 X 射线光谱仪(EDX)表征显示, 其铜含量为 0.26 mmol/g. 究其原因, 大量官能团在石墨烯表面上的接枝使得其微孔减少、比表面积降低且平均孔径增大, 其无序相的褶皱片状结构能为反应提供更多的活性位点和接触界面, 在 *N*-芳基磺酰胺的催化合成中重复使用 6 次, 该催化剂仍然保持较高活性 (Scheme 23).

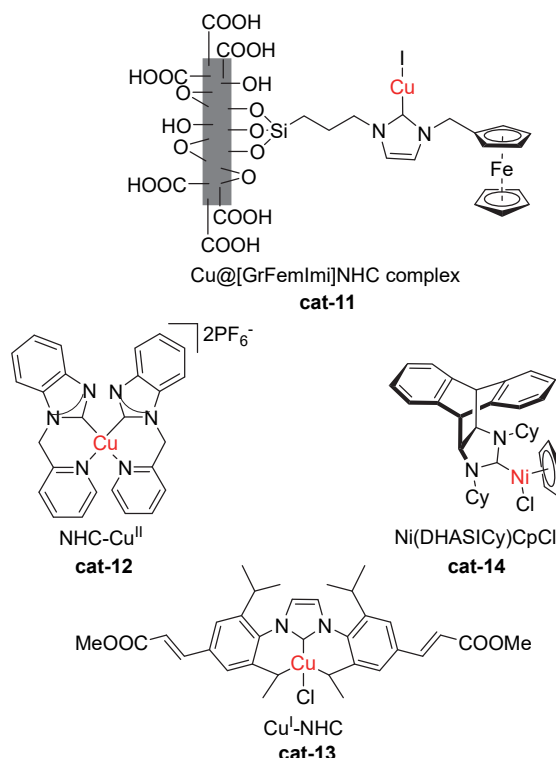
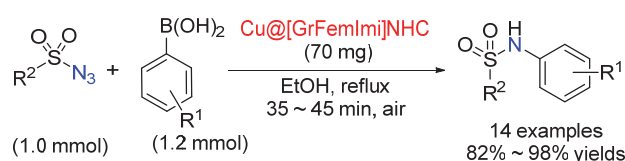


图 7 卡宾金属络合物催化剂

Figure 7 Carbene metal complex catalyst

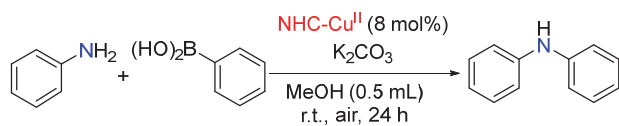


图式 23 Cu@[GrFemImi]NHC 催化的 Chan-Lam 偶联反应

Scheme 23 Chan-Lam reaction catalyzed by Cu@[GrFemImi]-NHC

吡啶基团的参与可以帮助 Cu-NHC 配合物形成更为稳定的多齿配位结构. 2020 年, Emerson 等^[59]以苯并咪唑为前驱体、以 Cu(OAc)₂ 为金属源制备了可修饰的四齿吡啶基氮杂卡宾配合物 (图 7, cat-12). 该结构具有扭曲的四配位模式, 基团内在的柔韧性使得配合物趋于稳定, 氧化还原特性表明, 在空气气氛下, 铜具有三种氧化态, 即 Cu^I、Cu^{II} 和 Cu^{III}, 在 Chan-Lam 反应中

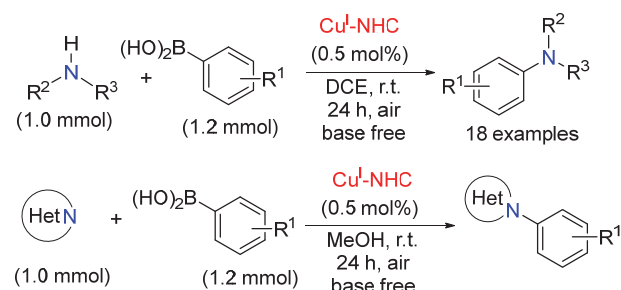
(Scheme 24), 配合物的催化活性不受芳基硼酸所连取代基的影响, 而是与胺化试剂的空间位阻密切相关. 机理表明, 配合物 A 和 B 呈动态平衡, 芳基硼酸被活化之后取代 B 中的轴向基团得到配合物 C, 然后在吡啶的参与下形成中间体 G, 接着与胺结合, 并在碱性条件下失去质子, 同时将 Cu^{II} 氧化为 Cu^{III} , 随后经还原消除生成 Cu^{I} , 最后在氧气的协助下再生为 Cu^{II} , 完成一个催化循环(图 8).



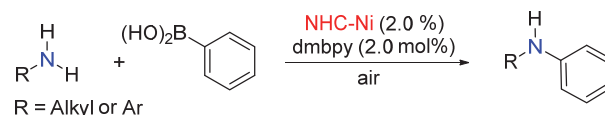
图式 24 NHC- Cu^{II} 催化的 Chan-Lam 偶联反应
Scheme 24 Chan-Lam reaction catalyzed by NHC- Cu^{II}

最近, 史大斌课题组^[60]以 2,6-二异丙基苯胺为原料经五步反应合成了一种新的氮杂环卡宾咪唑氯胺配体, 在氩气环境下与氯化亚铜配位合成了四齿 Cu^{I} -NHC 配合物(图 7, cat-13), 可以高效促进芳基硼酸与胺类、唑类(包括咪唑、吡唑和三唑)等偶联试剂的 C—N 键形成反应(Scheme 25), 条件温和、产率高、官能团耐受性较好. 据报道, NHC-Ni 配合物在酰胺化化合物的偶联^[61]以及芳基醚的偶联和还原反应^[62]中具有独特的催化活性, 然

而在 Chan-Lam 偶联反应中鲜有研究. 2019 年, Ando 和 Ishizuka^[63]利用半三明治结构的 NHC-Ni 络合物(图 7, cat-14)与 dmbpy 配体结合, 首次证明了其在 Chan-Lam 反应中的催化性能, 在氧化条件下该配合物表现出较强的供电子能力, 2 mol% 的催化剂用量即可高效催化烷基胺、芳基胺与芳基硼酸的 *N*-芳基化反应(Scheme 26).



图式 25 Cu^{I} -NHC 催化的 Chan-Lam 偶联反应
Scheme 25 Chan-Lam reaction catalyzed by Cu^{I} -NHC



图式 26 NHC-Ni 催化的 Chan-Lam 偶联反应
Scheme 26 Chan-Lam reaction catalyzed by NHC-Ni

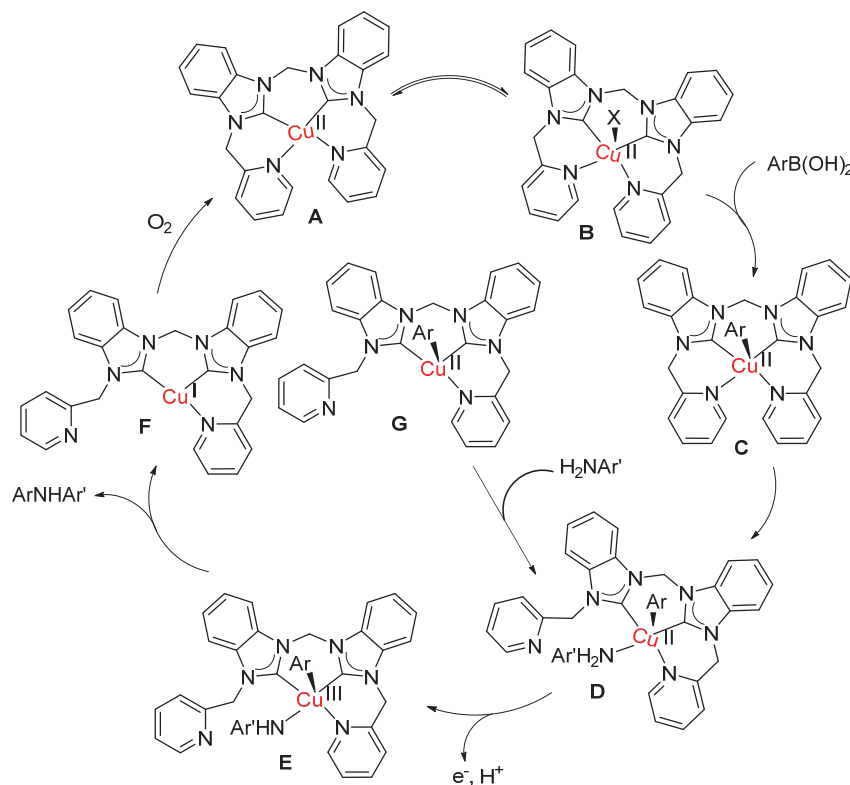


图 8 NHC- Cu^{II} 催化的 Chan-Lam 偶联反应机理
Figure 8 Mechanism of Chan-Lam reaction catalyzed by NHC- Cu^{II}

2.4 席夫碱金属络合物催化剂

席夫碱是一类胺和活性羰基缩合形成的有机缩合机构, 其结构中存在可以提供孤对电子的 $C=N$ 基团, 因此可与金属螯和配位形成稳定的席夫碱配合物, 目前在催化、医学等领域收到广泛关注.

从绿色化学的角度出发, 水作为环保和经济的有机溶剂替代品, 在合成中备受关注. 据报道, Cu^{II} -salen 型配合物对有机溶剂中的多种化学转化都非常有效^[64], 但是该配合物只有经磺化改性后才能适用于水相体系^[65]. 2014 年, Bora 等^[66]用一锅法合成了 N,N' -双(水杨醛)芳基甲烷二胺配体, 与 $Cu(OAc)_2$ 在惰性气体下回流得到 Cu -salen 型络合物(图 9, **cat-15**). 在温和条件下, 该催化剂可以在水中高效催化苯胺与芳基硼酸的 Chan-Lam 反应(Scheme 27), 且具有较好的底物普适性. 在以苯硼酸与苯胺的模板反应中, 其产率比 $Cu(OAc)_2$ 高 53% (94% vs. 41%), 显示出其优异的催化活性.

作为一种非常实用的过渡金属载体, 壳聚糖锚定席夫碱金属配合物已经成功应用于环丙烷反应^[67]、烯烃氧化反应^[68]以及 $C-C$ 键偶联反应^[69]中. 基于上述研究, 2015 年, Pathak 课题组^[70]研究了壳聚糖锚定 Cu^{II} 席夫碱配合物(图 9, **cat-16**)的合成及在 Chan-Lam 偶联反应中的催化性能(Scheme 28). 首先, 壳聚糖的氨基与水杨醛缩合形成壳聚糖的席夫碱结构, SEM 显示改性后的壳聚

糖表面变得粗糙. 随后水杨醛与不同取代基($Y=H$ 、 p - OCH_3 、 m - NO_2)的苯胺缩合形成席夫碱配体, 最后席夫碱配体分别与 $Cu(OAc)_2$ 以及壳聚糖席夫碱结构的配位形成 3 种锚定在壳聚糖上的席夫碱金属配合物. 通过 TGA 等分析, 配合物 **C3** 的铜含量为 24 mg/L, 具有较好的热稳定性, 在芳基硼酸与胺类物质的 Chan-Lam 偶联反应中, 可以得到 66%~85% 的偶联产物. 经 5 次循环, 模板反应产率仅从 85% 降至 77%.

2019 年, Pathak 课题组^[71]利用 APTES(3-氨基丙基三乙氧基硅烷)与氧化石墨烯表面的羟基反应得到功能化的氧化石墨烯 $AF@GO$, 接着所得材料与 2'-羟基苯乙酮脱水缩合引入席夫碱结构得到 $AF-SB@GO$, 然后在回流条件下, 经过与 $Cu(OAc)_2$ 配位得到一种黑色粉末状 Cu^{II} 席夫碱配合物($AF-SB-Cu@GO$)(图 9, **cat-17**). 配合物表面呈现无序相的皱褶片状结构, C, N, O, Si 和 Cu 元素分布均匀, 其中铜含量为 2.65 mmol/g. 反应结束后经简单过滤可实现催化剂的定量回收, 通过比较催化剂使用 5 次前后的 EDX 和 SEM 图, 发现后者的铜含量仅降低了 0.95%, 其形貌无明显变化. 同时, 热过滤实验也证明该催化剂在体系中的稳定性(Scheme 29).

2020 年, Belokon 等^[72]报道了一系列单核及双核 Cu^{II} 配合物(图 9, **cat-18**)的合成及其在铜催化的苯胺和苯硼酸参与的 Chan-Lam 偶联反应中的应用, 后者的催

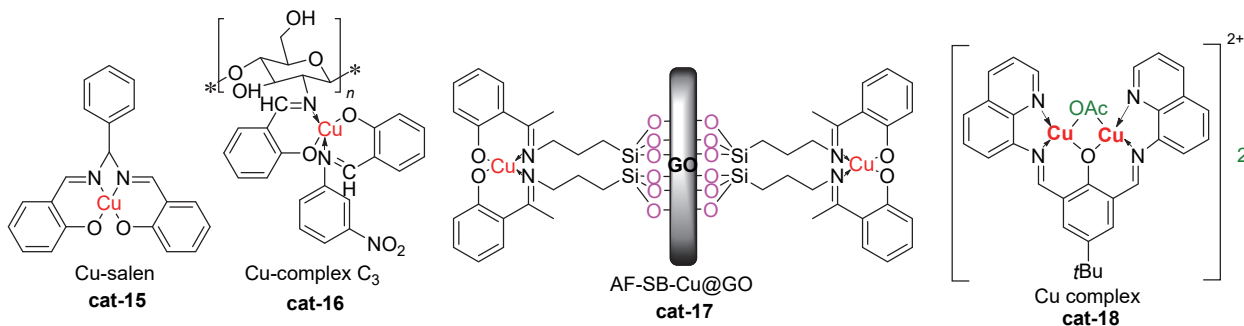
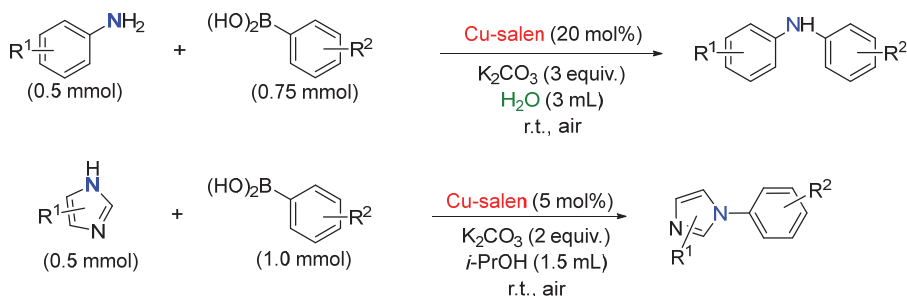
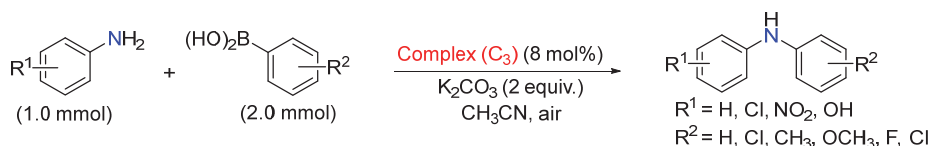


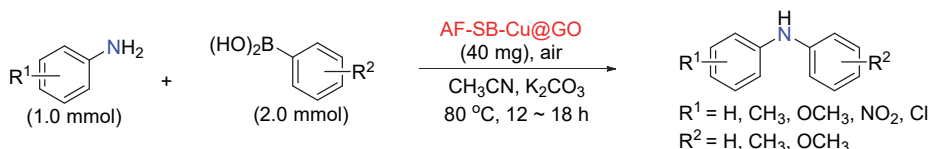
图 9 席夫碱络合物催化剂
Figure 9 Schiff base complex catalyst



图式 27 铜络合物 Cu -salen 催化的 Chan-Lam 偶联反应
Scheme 27 Chan-Lam reaction catalyzed by copper complex Cu -salen



图式 28 配合物 C₃ 催化的 Chan-Lam 偶联反应
Scheme 28 Chan-Lam reaction catalyzed by complex C₃



图式 29 AF-SB-Cu@GO 催化的 Chan-Lam 偶联反应
Scheme 29 Chan-Lam reaction catalyzed by AF-SB-Cu@GO

化活性明显优于前者。以 2,6-二甲酰基-4-叔丁基苯酚和 8-氨基喹啉形成的席夫碱配体, 以 AcO^- 为阴离子形成 N—O 双核 Cu^{II} 配合物, 在苯胺与苯硼酸的偶联反应中产率高达 98%。研究表明, 阴离子类型和溶剂种类以及用量对反应的选择性和催化活性具有较大影响, 配合物的耦合效率与 Cu^{II} 还原为 Cu^{I} 的难易程度直接相关。

3 结论与展望

综上, 作为 C—N 键的经典构筑方式, 多相催化体系下的 Chan-Lam 偶联反应受到了合成化学和催化领域的广泛关注, 新型催化剂和催化体系不断涌现, 反应效率逐渐提高, 反应条件也更加温和。近年来倡导的绿色、环保、可持续的发展理念, 加之我国“双碳”目标的确立, 为未来绿色化工技术的开发提出了更高的期望。多相催化剂的可重复性及稳定性符合发展要求, 具有潜在的应用前景, 未来发展方向重在探索高活性、高回收率以及超高稳定性的新型催化剂, 在反应性能和工业应用方面有望得到进一步发展。希望本文能引起科研工作者对多相体系中 Chan-Lam 偶联反应的研究兴趣。

References

- [1] Ullmann, F. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, 36, 2382.
- [2] Goldberg, I. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906**, 39, 1691.
- [3] Paul, F.; Patt, J.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5969.
- [4] Guram, A. S.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7901.
- [5] Chan, D. M. T.; Monaco, K. L.; Wang, R. P. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 2933.
- [6] Lam, P.; Clark, C. G.; Saubern, S.; Adams, J.; Combs, A. J. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 2941.
- [7] Evans, D. A.; Katz, J. L.; West, T. R. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 2937.
- [8] Cheng, G.; Luo, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 2519.
- [9] Ma, X.; Liu, F.; Mo, D. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, 37, 1069 (in Chinese).
(马小盼, 刘凤萍, 莫冬亮, 有机化学, **2017**, 37, 1069.)
- [10] Duan, X.; Liu, N.; Wang, J.; Ma, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, 39, 661 (in Chinese).
(段希焱, 刘宁, 王佳, 马军营, 有机化学, **2019**, 39, 661.)
- [11] Zhang, Y.; Zhang, M.; Yang, J.; Ding, L.; Xu, J.; Xiong, S. *Nanoscale* **2016**, 8, 15978.
- [12] Tian, Z.; Li, Q.; Yan, L.; Ai, S. *Catal. Commun.* **2015**, 61, 97.
- [13] Jain, S. L.; Rana, B. S.; Singh, B.; Sinha, A. K.; Bhaumik, A.; Nandi, M.; Sain, B. *Green Chem.* **2010**, 12, 374.
- [14] Ganai, A. K.; Bhardwaj, R.; Hotha, S. *New J. Chem.* **2010**, 34, 2662.
- [15] Sharma, H.; Mahajan, H.; Jamwal, B.; Paul, S. *Catal. Commun.* **2018**, 107, 68.
- [16] Jamwal, B.; Kaur, M.; Sharma, H.; Khajuria, C.; Paul, S.; Clark, J. H. *New J. Chem.* **2019**, 43, 4919.
- [17] Sandip, P.; Vibhute, P. M.; Mhaldar, D. S.; Gaikwad, R. V.; Shejwal, D. M. *Monatsh. Chem.* **2020**, 151, 87.
- [18] Sharma, C.; Sharma, N.; Sharma, S.; Sharma, S.; Paul, S. *Curr. Res. Green Sustainable Chem.* **2021**, 4, 100133.
- [19] Garnier, T.; Sakly, R.; Danel, M.; Chassaing, S.; Pale, P. *Synthesis* **2016**, 48, 1223.
- [20] You, C. R.; Yao, F.; Yan, T.; Cai, M. Z. *RSC Adv.* **2016**, 6, 43605.
- [21] Kantam, M. L.; Gopaldas, T.; Venkanna, C. S. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 9522.
- [22] Sarmah, M.; Dewan, A.; Boruah, P. K.; Das, M. R.; Bora, U. *Appl. Organomet. Chem.* **2020**, 34, 1.
- [23] Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W. *Science* **2008**, 321, 385.
- [24] Georgakilas, V.; Otyepka, M.; Bourlino, A. B. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 6156.
- [25] Mittal, A.; Kumari, S.; Parmanand; Yadav, D.; Sharma, S. K. *Appl. Organomet. Chem.* **2019**, 34, 1.
- [26] Seyedi, N.; Nejad, M. S.; Saidi, K.; Sheibani, H. *Appl. Organomet. Chem.* **2019**, 23, 527.
- [27] Sharma, N.; Choudhary, A.; Kaur, M.; Sharma, C.; Paul, S.; Gupta, M. *RSC Adv.* **2020**, 10, 30048.
- [28] Di, J. Q.; Zhang, M.; Chen, Y. X.; Wang, J. X.; Geng, S. S.; Tang, J. Q.; Zhang, Z. H. *Green Chem.* **2021**, 23, 1041.
- [29] Yaghi, O. M.; Li, G.; Li, H. *Nature* **1995**, 378, 703.
- [30] Côté, A. P.; Benin, A. I.; Ockwig, N. W.; O'Keeffe, M.; Matzger, A. J.; Yaghi, O. M. *Science* **2005**, 310, 1166.
- [31] Dinga, S. Y.; Wang, W. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 548.
- [32] Asiri, A. M.; Garcia, H. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 1922.
- [33] Antonietti, M.; Thomas, A.; Fernando, M.; Guillermo, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 3450.
- [34] Campbell, N. L.; Clowes, R.; Ritchie, L. K. *Chem. Mater.* **2009**, 21, 204.
- [35] Khosravi, A.; Mokhtari, J.; Naimi-Jamal, M. R.; Tahmasebi, S.; Panahi, L. *RSC Adv.* **2017**, 7, 46022.

- [36] Han, Y.; Zhang, M.; Zhang, Y. Q.; Zhang, Z. H. *Green Chem.* **2018**, *20*, 4891.
- [37] Muoz, A.; Leo, P.; Orcajo, G.; Martínez, F.; Calleja, G. *ChemCatChem* **2019**, *11*, 3376.
- [38] Qian, W. Z.; He, Y. F.; Wang, J. F.; Chen, J.; Wang, R. M. *Chin. Poly. Bull.* **2017**, *4*, 1 (in Chinese).
(钱文珍, 何玉凤, 王建凤, 陈静, 王荣民, 高分子通报, **2017**, *4*, 1.)
- [39] Chen, X.; Chen, C. X.; Peng, J. S. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 1319 (in Chinese).
(陈鑫, 陈春霞, 彭进松, 有机化学, **2021**, *41*, 1319.)
- [40] Choi, C. Y.; Nam, J. P.; Nah, J. W. *J. Ind. Eng. Chem.* **2016**, *33*, 1.
- [41] Jeremic, S.; Djokic, L.; Ajdai, V.; Boinovi, N.; Nikodinovic-Runic, J.; Opsenica, L. *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, *129*, 351.
- [42] Sharma, S.; Kaur, M.; Sharma, C.; Choudhary, A.; Paul, S. *ACS Omega* **2021**, *6*, 19529.
- [43] Seyedi, N.; Zahedifar, M. *Appl. Organomet. Chem.* **2021**, *35*, e6364.
- [44] Mugemana, C.; Fustin, C. A.; Gohy, J. F. *Macromol. Rapid. Commun.* **2013**, *34*, 962.
- [45] Schmidt, J.; Weber, J.; Epping, J. D. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 702.
- [46] Gary, C. H.; Chiang, Thomas, O. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3079.
- [47] Islam, M.; Mondal, S.; Mondal, P.; Roy, A. S.; Tuhina, K.; Mobarok, M. *Catal. Lett.* **2011**, *141*, 1171.
- [48] Zhang, C.; Zhu, H.; Gang, K.; Tao, M.; Zhang, W.; Ma, N. *React. Funct. Polym.* **2021**, *160*, 104831.
- [49] Collman, J. P.; Zhong, M. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1233.
- [50] Hay, A. S. *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3320.
- [51] Onaka, T.; Umemoto, H.; Miki, Y.; Nakamura, A.; Maegawa, T. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 6703.
- [52] Subhasish, R.; Manas, J. S.; Bishwapran, K.; Phukan, P. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 1170.
- [53] Jia, X. F.; Peng, P.; Cui, J.; Xin, N. N.; Huang, X. Q. *Asian J. Org. Chem.* **2018**, *7*, 1093.
- [54] Correa, A.; Martin, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 6201.
- [55] Ohishi, T.; Nishiura, M.; Hou, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 5792.
- [56] Liu, J.; Zhang, R.; Wang, S.; Sun, W.; Xia, C. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1321.
- [57] Martin, D.; Kehrli, S.; Augustin, M.; Clavier, H.; Mauduit, M.; Alexakis, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8416.
- [58] Gajare, S.; Jagadale, M.; Naikwade, A.; Bansode, P.; Rashinkar, G. *Appl. Organometal Chem.* **2019**, *33*, e4915.
- [59] Cope, J. D.; Sheridan, P. E.; Galloway, C. J.; Awoyemi, R. F.; Emerson, J. P. *Organometallics* **2020**, *39*, 4457.
- [60] Zhang, M. Y.; Xu, Z. B.; Shi, D. B. *Tetrahedron* **2021**, *79*, 131861.
- [61] Hie, L.; Fine, N. N. F.; Shah, T. K.; Baker, E. L.; Hong, X.; Yang, Y. F.; Liu, P.; Houk, K. N.; Garg, N. K. *Nature* **2015**, *524*, 79.
- [62] Sergeev, A. G.; Hartwig, J. F. *Science* **2011**, *332*, 439.
- [63] Ando, S.; Hirota, Y.; Matsunaga, H.; Ishizuka, T. M. *Tetrahedron Lett.* **2019**, *60*, 1277.
- [64] Velusamy, S.; Punniyamurthy, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3913.
- [65] Kaboudin, B.; Abedi, Y.; Yokomatsu, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 6656.
- [66] Sarmah, G.; Dewan, A.; Bora, U. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 31.
- [67] Sun, W.; Xia, C. G.; Wang, H. W. *New J. Chem.* **2002**, 226, 755.
- [68] Xue, L.; Zhou, D. J.; Tang, L. *React. Funct. Polym.* **2004**, *58*, 117.
- [69] Hu, D. D.; Cui, Y. L.; Dong, X. L. *React. Funct. Polym.* **2001**, *48*, 201.
- [70] Shweta, K.; Devendra, D. P. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 4135.
- [71] Kumar, A.; Layek, S.; Agrahari, B.; Kujur, S.; Pathak, D. D. *ChemistrySelect* **2019**, *4*, 1337.
- [72] Akatyev, N.; Kudryavtsev, K.; Belokon, Y. *ChemCatChem* **2020**, *12*, 3010.

(Lu, Y.)