

铁掺杂硒/碳催化 β -紫罗兰酮的选择性环氧化曹洪恩^{a,b} 李培梓^{c,d} 景峭壁^d 周宏伟^{a,c}^(a) 扬州大学园艺与植物保护学院 江苏扬州 225009^(b) 贵州大学绿色农药与农业生物工程教育部重点实验室 贵阳 550025^(c) 嘉兴学院生物与化学工程学院 浙江嘉兴 314001^(d) 扬州大学化学化工学院 江苏扬州 225002

摘要 5,6-环氧- β -紫罗兰酮作为药物合成中的重要中间体, 具有独特的工业应用价值。最近, 我们将甲硒化葡萄糖和氯化铁混合煅烧, 设计制备了一种铁掺杂的硒/碳催化剂。该材料可活化分子氧, 从而选择性氧化 β -紫罗兰酮, 合成得到 5,6-环氧- β -紫罗兰酮。该催化剂性能稳定, 可循环套用, 且催化反应过程无需额外添加助催化剂, 从而显著降低了生产成本。这一利用分子氧为氧化剂的廉价、安全的催化氧化技术有很好的工业应用价值。

关键词 5,6-环氧- β -紫罗兰酮; β -紫罗兰酮; 硒; 分子氧; 绿色催化

Selective Epoxidation of β -Ionone Catalyzed by Iron-Doped Se/CCao, Hong'en^{a,b} Li, Peizi^{c,d} Jing, Xiaobi^d Zhou, Hongwei^{a,c}^(a) School of Horticulture and Plant Protection, Yangzhou University, Yangzhou, Jiangsu 225009^(b) Key Laboratory of Green Pesticide and Agriculture Bioengineering of Ministry of Education, Guizhou University, Guiyang 550025^(c) College of Biological, Chemical Sciences and Engineering, Jiaxing University, Jiaxing, Zhejiang 314001^(d) School of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou, Jiangsu 225002

Abstract As an important intermediate in pharmaceutical synthesis, 5,6-epoxy- β -ionone has unique industrial application value. Recently, an iron-doped Se/C catalyst has been designed and prepared by calcining a mixture of methylselenized glucose with FeCl₃. The material could activate the molecular oxygen to achieve the selective epoxidation of β -ionone affording 5,6-epoxy- β -ionone. The catalyst is stable and recyclable, and the catalytic reaction process did not require any additive, so that the production cost could be obviously reduced. This cheap and safe catalytic oxidation technology using molecular oxygen as oxidant is of good industrial application values.

Keywords 5,6-epoxy- β -ionone; β -ionone; selenium; molecular oxygen; green catalysis

5,6-环氧- β -紫罗兰酮是天然萜类化合物 β -紫罗兰酮结构改造的产物。它作为抗菌素十四烷酰佛波醇乙酸酯 (TPA) 的拮抗药, 表现出良好的药理活性^[1]。此外它也是合成植物激素脱落酸的重要中间体, 在香料和激素工业有着独特的应用价值^[2]。现如今, 随着 5,6-环氧- β -紫罗兰酮的市场需求变大, 价格上涨, 开发 5,6-环氧- β -紫罗兰酮的绿色合成方法便具有较好的商业应用价值。近年

来, 已报道多种催化 β -紫罗兰酮环氧化的方法。2016 年, 柏增炳等^[3]报道了以过氧化氢为氧化剂, 实现 β -紫罗兰酮环氧化的方法。该工艺以有机硒为催化剂, 催化效果优异, 但在工业生产中使用过氧化氢成本较高, 且存在一定的安全隐患。同时, 均相有机硒催化剂循环使用不便, 因此该工艺不适用于工业级大规模生产。2022 年, 我们^[4]开发了以分子氧为氧化剂的合成方法。该方法制

* Corresponding authors. E-mail: hecao@yzu.edu.cn; zhouhw@zju.edu.cn

Received May 4, 2022; revised June 26, 2022; published online July 13, 2022.

Project supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (No. LY19B020004), the Open Fund of the State Key Laboratory Breeding Base of Green Pesticide and Agricultural Bioengineering/Key Laboratory of Ministry of Education (No. 2020GDGP0101), the Open Project of Jiaxing Key Laboratory for Creation of Animal Models & Synthesis of Lead Compounds of New Drug (No. jxs21006) and the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions.

浙江省自然科学基金(No. LY19B020004)、贵州大学绿色农药与农业生物工程国家重点实验室培育基地/教育部重点实验室开放基金(No. 2020GDGP0101)、嘉兴市动物模型创建与新药先导的精准合成重点实验室开放课题(No. jxs21006)以及江苏高校优势学科建设工程资助项目。

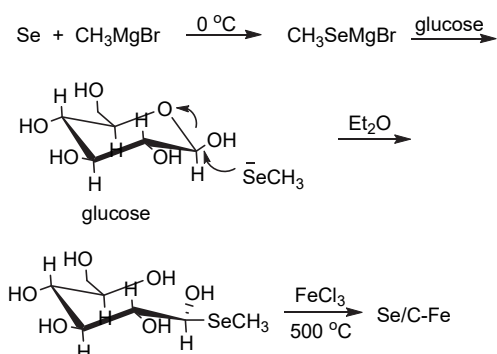
备了一种高度结晶 K-插层的 Se/C 催化剂, 催化效果良好, 但反应中需加入 *N*-羟基邻苯二甲酰亚胺助剂活化氧分子, 从而增加了反应成本, 且会产生固废. 因此, 开发价格低廉、催化性能优异且可回收套用的催化剂, 并利用绿色、安全的分子氧为氧化剂, 无需额外添加助剂(如 *N*-羟基邻苯二甲酰亚胺)的 β -紫罗兰酮环氧化方法, 成为我们接下来的研究目标.

硒/碳(Se/C)被认为是一种具有良好发展前景的含硒催化剂, 与其他已报道的催化剂相比, 它的优势是显而易见的. 首先, 与很多其它催化元素相比^[5], 硒的价格相对较低, 因此更适用于大规模使用. 此外, 用于制备 Se/C 的上游原料, 即硒化葡萄糖, 制备过程简便, 且已被商业化应用^[6]. 由于硒和碳均为生物相容的元素, 并且在药物中对硒残留的耐受性高于许多过渡金属^[7], 开发 Se/C 催化剂并将其应用于 β -紫罗兰酮环氧化, 能够符合制药工业的需求. 铁作为一种常见的过渡金属, 具有天然丰度高、低毒以及价格低廉的特点, 可催化合成各类药物中间体及化工产品. 将铁掺杂加入到非均相催化剂中, 可显著提高材料的催化氧化性能^[8]. 最近, 我们发现, 将甲硒化葡萄糖与氯化铁共同煅烧, 可制得铁掺杂硒/碳材料(Se/C-Fe). 该材料可以活化分子氧, 实现 β -紫罗兰酮选择性环氧化, 合成 5,6-环氧- β -紫罗兰酮. 反应过程中, 无需添加额外助剂, 从而大大降低了成本并提高了过程的原子经济性.

1 结果与讨论

Se/C-Fe 材料的制备过程如 Scheme 1 所示. 首先, 利用硒粉与甲基溴化镁的插硒反应可以很方便地制备甲硒基溴化镁. 随后, 加入葡萄糖继续反应. 由于甲硒基溴化镁具有的强亲核性, 使其能够从背面进攻葡萄

糖的半缩醛位置从而得到甲硒化葡萄糖^[6]. 将甲硒化葡萄糖与氯化铁混合均匀后在管式炉中煅烧, 之后将材料研磨均匀后得到铁掺杂硒/碳材料(Se/C-Fe).



图式 1 Se/C-Fe 材料的合成
Scheme 1 Synthesis of Se/C-Fe materials

接下来对制备的 Se/C-Fe 材料进行了一系列的表征, 以研究该材料的结构. 从扫描电镜图(图 1a)中观察到, Se/C-Fe 材料呈现片状堆积的结构, 硒均匀负载在该材料上, 铁化合物在煅烧过程中被硒/碳材料均匀包裹. 透射电镜图中显示该材料中不存在硒单质晶体, 所以初步判断该材料中的硒以无定形的状态存在(图 1b). 高倍透射电镜中显示铁化合物的晶格, 经查证得出两种晶格分别对应 Fe_2O_3 的(012)晶面和 FeO 的(002)晶面, 两种晶格的晶格距离分别为 0.36 (图 1c)和 0.26 nm (图 1d).^[9] 因此铁盐在煅烧过程中以氧化物的形式与材料相结合, 而不是以游离状态存在. 此外, 能量色散 X 射线光谱图中显示该材料中存在的元素有碳、氧、铁、氯以及硒(图 1e). Se/C-Fe 的粉末 X 射线衍射图显示, 该材料中确实不存在硒晶体, 因此该材料中的硒以非晶态的形式存在(图 1f).

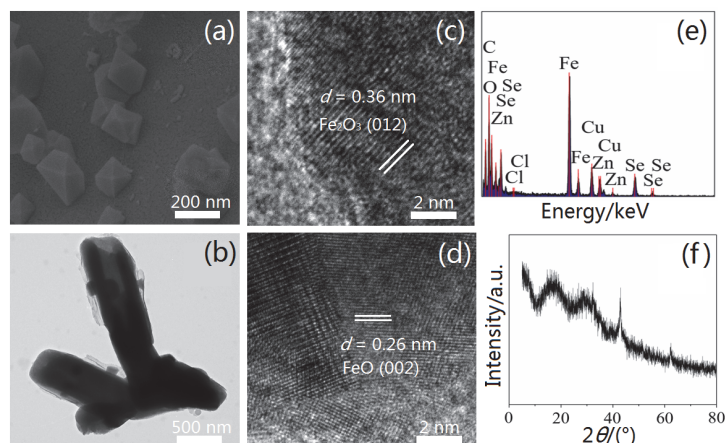


图 1 (a) Se/C-Fe 的扫描电镜图; (b) Se/C-Fe 的透射电镜图; (c-d) Se/C-Fe 的高倍透射电镜图; (e) Se/C-Fe 的能量色散 X 射线光谱图; (f) Se/C-Fe 的 X 射线衍射图

Figure 1 (a) SEM image of Se/C-Fe; (b) TEM image of Se/C-Fe; (c-d) HR-TEM image of Se/C-Fe (e) EDX spectrum of Se/C-Fe; (f) XRD image of Se/C-Fe

根据高角环形暗场-扫描透射电子像(图 2a)和元素分布映像(图 2b~2f)所反馈的信息,可得到 Se/C-Fe 的元素组成及分布情况. 其中,氧、铁、硒元素在材料中均匀分布,而碳和氯元素则基本分布于骨架上. 初步判断,铁的掺杂影响了材料的基体骨架. 在烧制过程中,葡萄糖氧化断裂,故而碳元素在材料中分布不均匀. 材料中的铁和硒发生一系列化学反应,以化学键的方式均匀嵌合在材料中. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析表明,该材料中铁含量为 2.883%,而硒含量为 0.019%.

我们对该材料的铁、硒元素进行了 X 射线光电子能谱(XPS)表征,以确定其价态. XPS 谱图显示,该材料煅烧前后硒与铁的价态均发生变化,其中硒在煅烧过程中由 -2 价转变为 0 价^[6a],同时,部分 Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+} ,即煅烧后的材料中存在两种价态的铁元素,分别为 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} . 可见,在 Se/C-Fe 制备过程中, Fe^{3+} 将 Se^{2-} 氧化

至 Se^0 . 而自身被还原为 Fe^{2+} . 煅烧过程就是一个氧化还原过程,其中,铁的价态降低,而硒的价态提高.

该材料可用于催化 β -紫罗兰酮的环氧化反应. 在 1,4-二氧六环中反应时, Se/C-Fe 材料表现出良好的催化性能,此时目标产物 **2** 的产率达到 52%(表 1, Entry 1). 为了验证该材料中铁元素是否起到主要作用,我们取与 Se/C-Fe 相同铁含量的 FeCl_3 催化反应. 结果表明, Se/C-Fe 催化效果更好(表 1, Entries 1 vs. 2). 类似地, FeCl_2 与 Fe_2O_3 也可以催化该反应,但产物产率明显降低(表 1, Entries 3, 4 vs. 1). 硒与金属元素直接存在明显的配位作用^[10],从而可以增强了催化剂的催化性能,使其明显高于游离的铁离子的催化活性. 接下来,我们对反应的溶剂条件进行了进一步筛选. 使用 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和乙腈(MeCN)作溶剂时,产率均为 50%,略低于 1,4-二氧六环作溶剂时的产率(表 1, Entries 1 vs. 5, 6).

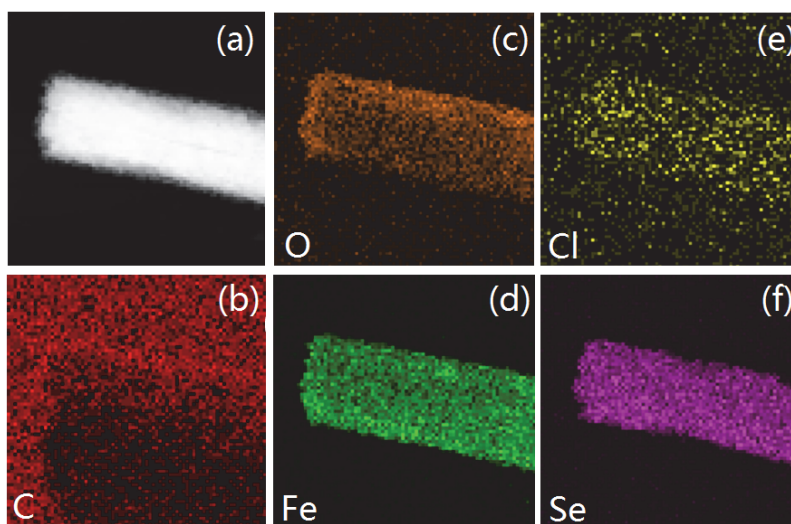


图 2 (a)高角环形暗场-扫描透射电子像和(b~f)元素分布映像
Figure 2 (a) HAADF-STEM image, and (b~f) element mapping

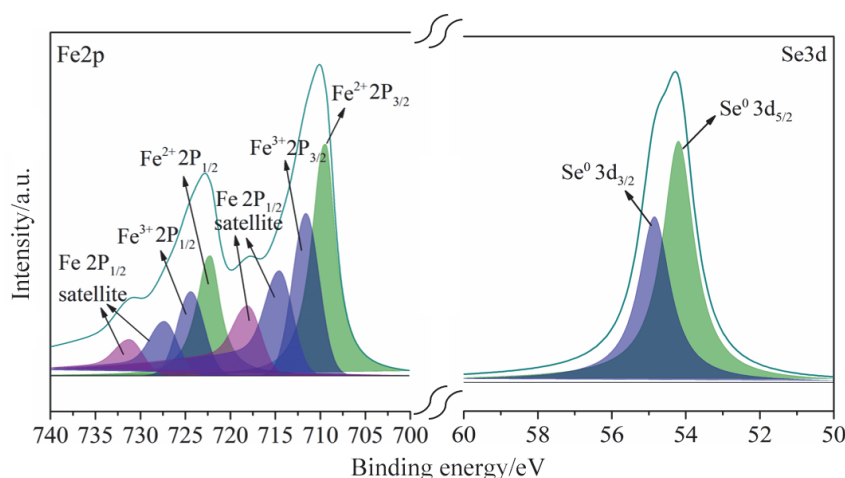
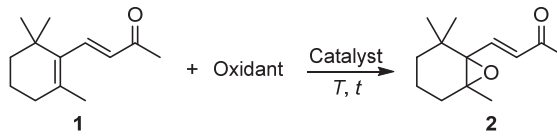


图 3 Se/C-Fe 材料中硒和铁的 X 射线光电子能谱图
Figure 3 XPS of Se and Fe in Se/C-Fe

表 1 Se/C-Fe 催化 β -紫罗兰酮环氧化反应的条件筛选^aTable 1 Screening of Se/C-Fe-catalyzed β -ionone epoxidation reaction conditions


Entry	Solvent	Cat.	Oxidant	T/°C	t/h	Yield ^b /%
1	1,4-Dioxane	Se/C-Fe	O ₂	80	24	52
2	1,4-Dioxane	FeCl ₃	O ₂	80	24	46
3	1,4-Dioxane	FeCl ₂	O ₂	80	24	12
4	1,4-Dioxane	Fe ₂ O ₃	O ₂	80	24	17
5	DMF	Se/C-Fe	O ₂	80	24	50
6	MeCN	Se/C-Fe	O ₂	80	24	50
7	EtOAc	Se/C-Fe	O ₂	80	24	45
8	EtOH	Se/C-Fe	O ₂	80	24	21
9	THF	Se/C-Fe	O ₂	80	24	18
10	1,4-Dioxane	Se/C-Fe	Air	80	24	19
11	1,4-Dioxane	Se/C-Fe	H ₂ O ₂	80	24	23
12	1,4-Dioxane	Se/C-Fe	O ₂	60	24	10
13	1,4-Dioxane	Se/C-Fe	O ₂	100	24	57
14	1,4-Dioxane	Se/C-Fe	O ₂	110 ^c	24	48
15	1,4-Dioxane	Se/C-Fe	O ₂	100	12	42
16	1,4-Dioxane	Se/C-Fe	O ₂	100	36	40

^a 1 mmol of **1**, 20 mg of catalyst, and solvent (1 mL) were heated in a sealed tube. ^b Isolated yield of **2** based on **1**. ^c Reaction performed in a sealed tube.

除此以外, 使用乙酸乙酯、乙醇、四氢呋喃为反应溶剂都导致产物产率下降(表 1, Entries 7~9). 因此, 1,4-二氧六环为最佳反应溶剂. 使用空气做氧化剂, 则反应不充分导致产物产率下降(表 1, Entry 10), 而使用过氧化氢做氧化剂, 则会因为副反应而减少产物产率(表 1, Entry 11). 进一步研究发现, 通过升高温度, 可以促使反应充分进行, 从而提高产率(表 1, Entries 13 vs. 1, 12). 但是, 过高的温度反而会因产物分解而导致产率下降(表 1, Entries 14 vs. 13). 类似地, 反应时间过长或过短, 都会导致产物产率下降(表 1, Entries 15, 16). 在 10 mmol β -紫罗兰酮规模的反应中, 作为非均相催化剂, Se/C-Fe 性质稳定, 可以循环利用. 反应结束后, 可以通过过滤、洗涤、干燥, 可回收 Se/C-Fe, 并将之继续用于催化反应. 套用后, 可重复使用至少十次(图 4).

在反应中添加 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO)作为自由基清除剂, 可以明显地抑制反应; 而添加偶氮二异丁腈(AIBN)作为自由基促进剂, 则反应被加速, 反应 12 h 的产率达到 51% (Scheme 2), 而不添加 AIBN, 在相同反应时间下, 产物产率仅 33% (表 2, Entry 4)^[11]. 这一研究结果表明, 与常见的硒催化氧化反应不同^[12], 该反应是通过自由基反应机理进行^[13].

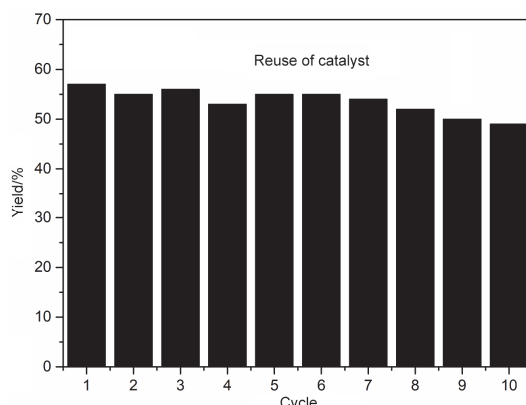
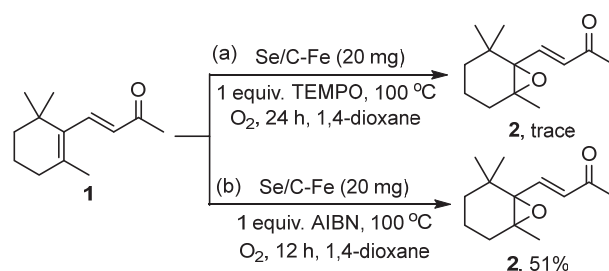


图 4 催化剂回收与循环使用

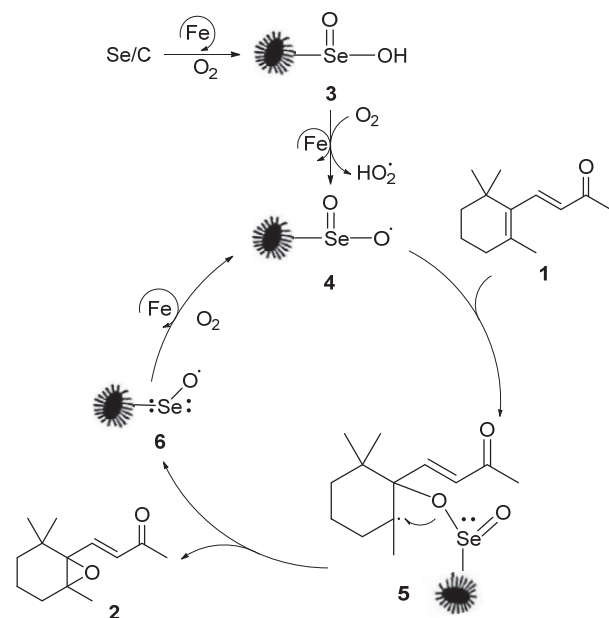
Figure 4 Catalyst recovery and recycling



图式 2 对比实验

Scheme 2 Control experiments

根据获得的实验结果与已知文献报道^[14-17], 提出了可能的反应机理(Scheme 3). 首先, 作为价态可变的过渡金属, 铁在该材料中所起到的作用是促进氧气氧化低价硒, 产生高氧化性的高价硒物种 **3** 参与反应^[2c, 14]. 硒

图式 3 Se/C-Fe 催化 β -紫罗兰酮环氧化反应的可能机理Scheme 3 Possible mechanism for Se/C-Fe-catalyzed epoxidation of β -ionone

被氧化后产生的催化物种 **3** 可被氧气进一步氧化, 产生自由基中间体 **4** 和过氧化羟基自由基^[15]. 自由基 **4** 与反应物 **1** 中的碳碳双键发生自由基加成, 可生成中间体 **5**. 中间体 **5** 发生分子内环化后分解产生环氧化产物 **2** 和活性自由基 **6**^[16]. 在铁催化下, **6** 可以被再次氧化为高价硒物种^[17], 重启催化循环.

2 结论

通过煅烧易得的甲硒化葡萄糖和氯化铁, 可以制备铁掺杂硒/碳(Se/C-Fe)新材料. 该材料可催化 β -紫罗兰酮环氧化反应, 制备药物中间体 5,6-环氧- β -紫罗兰酮. 在材料中掺铁, 可以催化分子氧氧化低价硒物种, 产生高价硒催化物种, 而无需使用额外的助剂, 从而更加环保、安全. 作为一种非均相催化剂, Se/C-Fe 可以回收套用, 从而降低催化剂成本. 硒是一种具有很好生物活性的元素^[18], 有多变的价态, 从而具有载氧功能^[19]. 硒在催化氧化方面的应用方兴未艾^[20], 且由于硒元素较好的生物兼容性, 使得上述反应在制药工业领域, 有很好的应用前景.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

场发射扫描电子显微镜仪器型号为 Zeiss_Supra55. 在 Tecnai G2 F30 S-TWIN 场发射电子显微镜上测定 HR-TEM 图像. XPS 光谱用 ESCALAB 250Xi X 射线光电子能谱仪测定. 使用 Optima 7300 DV 电感耦合等离子体光谱仪进行等离子质谱(ICP-MS)分析, 而核磁则是用 400-MR DD2 型号的仪器进行测定. 该过程中用到的化学试剂的纯度不低于 98%, 且所使用的溶剂皆为分析纯, 化学试剂与溶剂均直接从试剂供应商处购买, 并且直接使用不作处理.

3.2 Se/C-Fe (10%)材料的制备

称取 1.4 g (18 mmol)的硒粉于 250 mL 三口瓶中, 抽真空置换氮气 3~4 次, 置于冰水浴中. 之后在搅拌下用注射器缓慢将 20 mL 甲基溴化镁的四氢呋喃溶液(1.0 mol/L)注入到三口瓶中. 搅拌反应 1 h 后, 撤去冰水浴. 室温下继续反应 1 h 后打开塞子加入葡萄糖(99%, 16.4 g), 分三次添加, 待葡萄糖溶解后再继续加入剩余葡萄糖. 盖紧塞子, 在 50 °C 下加热反应 4 h 后, 停止加热继续搅拌, 再加入 30 mL 无水乙醚在室温下搅拌过夜. 第二天, 用旋转蒸发仪在 50 °C 条件下旋干得到甲硒化葡萄糖(18.5 g). 将得到的甲硒化葡萄糖(称出 0.9 g)与氯化铁(0.1 g)混合, 在研钵中研磨 20 min 左右, 将混合物转移至坩埚并加上坩埚盖. 在氮气保护下于管式炉中煅烧 3 h, 煅烧温度为 500 °C. 自然冷却至室温后, 将得到的

固体研磨均匀后(100 目筛通过率 $\geq$ 96%)即可得到 10% 铁含量的 Se/C-Fe.

3.3 Se/C-Fe 材料催化 β -紫罗兰酮氧化反应

在一个 35 mL 反应管中, 加入 20 mg Se/C-Fe 催化剂及一个磁子, 抽真空, 置换为纯氧. 之后将 1 mL 1,4-二氧六环以及 1 mmol β -紫罗兰酮分别用注射器加入到体系中, 在 100 °C 条件下反应 24 h, 反应结束后, 通过制备柱层析分离[展开剂为 $V(\text{石油醚}):V(\text{乙酸乙酯})=40:1$]得到产物. 最后用旋转蒸发仪除去乙酸乙酯, 得到目标产物, 称量, 计算产率.

3.4 产物表征数据

5,6-环氧- β -紫罗兰酮(**2**)^[3]: 无色液体. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS) δ : 7.02 (d, $J=15.6$ Hz, 1H), 6.29 (d, $J=15.6$ Hz, 1H), 2.28 (s, 3H), 1.94~1.86 (m, 1H), 1.78~1.72 (m, 1H), 1.49~1.41 (m, 3H), 1.14 (s, 6H), 1.10~1.05 (m, 1H), 0.93 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, TMS) δ : 197.59, 142.69, 132.42, 70.60, 65.88, 35.45, 33.53, 29.74, 28.28, 25.89, 25.82, 20.83, 16.86; IR (film) ν : 2930, 1753, 1675, 1622, 1464, 1430, 1363, 1302, 1254, 1172, 1048, 989, 943, 905, 834, 787 cm⁻¹; HRMS calcd for C₁₃H₂₁O₂ [M+H]⁺ 209.1536, found 209.1527.

References

- [1] Ansari, M.; Emami, S. *Eur. J. Med. Chem.* **2016**, 123, 141.
- [2] (a) Peng, Z.; Lu, G. *Catal. Lett.* **2007**, 117, 126.
(b) Li, H.; Cao, H.; Chen, T.; Zhang, X.; Shi, Y. *Mol. Catal.* **2019**, 483, 110715.
(c) Yang, Y.; Fan, X.; Cao, H.; Chu, S.; Zhang, X.; Xu, Q.; Yu, L. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, 8, 5017.
(d) Li, P.; Cao, K.; Jing, X.; Liu, Y.; Yu, L. *New J. Chem.* **2021**, 45, 17241.
- [3] Yu, L.; Bai, Z.; Zhang, X.; Ding, Y.; Xu, Q. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, 6, 1804.
- [4] Li, P.; Qi, Z.; Yu, L.; Zhou, H. *Catal. Sci. Technol.* **2022**, 12, 2241.
- [5] (a) Sun, H.; Shi, Y.; Fu, W.; Yu, L. *ChemistrySelect* **2021**, 6, 7599.
(b) Tong, Q.; Zhao, S.; Liu, Y.; Xu, B.; Yu, L.; Fan, Y. *Appl. Organomet. Chem.* **2020**, 34, e5380.
(c) Yang, Y.; Xu, B.; He, J.; Shi, J.; Yu, L.; Fan, Y. *Appl. Organomet. Chem.* **2019**, 33, e5204.
(d) Yang, Y.; Li, M.; Cao, H.; Zhang, X.; Yu, L. *Mol. Catal.* **2019**, 474, 110450.
(e) Fan, X.; Yao, Y.; Xu, Y.; Yu, L.; Qiu, C. *ChemCatChem* **2019**, 11, 2596.
(f) Wang, F.; Xu, L.; Sun, C.; Yu, L.; Xu, Q. *Appl. Organomet. Chem.* **2018**, 32, e4505.
(g) Zhao, S.; Xu, B.; Yu, L.; Fan, Y. *Chin. Chem. Lett.* **2018**, 29, 884.
(h) Zhao, S.; Xu, B.; Yu, L.; Fan, Y. *Chin. Chem. Lett.* **2018**, 29, 475.
(i) Wang, Y.; Wu, Z.; Li, Q.; Zhu, B.; Yu, L. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, 7, 3747.
- [6] (a) Zhu, Z.; Sun, S.; Jing, X. *Chem. Pap.* **2022**, 76, 401.
(b) Wang, Q.; Li, P.; Li, T.; Liu, M.; Zuo, S.; Liu, J.; Xu, L.; Zhang, X.; Yu, L. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, 60, 8659.
(c) Xiao, X.; Shao, Z.; Yu, L. *Chin. Chem. Lett.* **2021**, 33, 2933.
(d) Zhou, W.; Li, P.; Liu, J.; Yu, L. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, 59,

10763.
(e) Chu, S.; Cao, H.; Chen, T.; Shi, Y.; Yu, L. *Catal. Commun.* **2019**, *129*, 105730.
- [7] Rayman, M. P. *Lancet* **2012**, *379*, 1256.
- [8] (a) Zhu, Z.; Sun, S.; Tang, S.; Chu, S.; Zhang, X. *Mol. Catal.* **2021**, *515*, 111923.
(b) Chen, X.; Mao, J.; Liu, C.; Chen, C.; Cao, H.; Yu, L. *Chin. Chem. Lett.* **2020**, *31*, 3205.
(c) Liu, C.; Mao, J.; Zhang, X.; Yu, L. *Catal. Commun.* **2020**, *133*, 105828.
- [9] Xia, W.; Sun, J.; Zeng, X.; Wang P.; Luo, M.; Dong J.; Yu, H. *ACS Omega* **2020**, *5*, 2205.
- [10] (a) Zhang, J.; Cao, K.; Zhang, X.; Zhang, Q. *Appl. Organomet. Chem.* **2020**, *34*, e5377.
(b) Zhu, Z.; Wang, W.; Zeng, L.; Zhang, F.; Liu, J. *Catal. Commun.* **2020**, *142*, 106031.
- [11] (a) Zeng, Y.; Chen, T.; Zhang, X.; Chen, Y.; Zhou, H.; Yu, L. *Appl. Organomet. Chem.* **2022**, *36*, e6658.
(b) Li, H.; Jing, X.; Shi, Y.; Yu, L. *React. Chem. Eng.* **2021**, *6*, 119.
(c) Wang, F.; Chen, T.; Shi, Y.; Yu, L. *Asian J. Org. Chem.* **2021**, *10*, 614.
(d) Wang, F.; Yang, C.; Shi, Y.; Yu, L. *Mol. Catal.* **2021**, *514*, 111849.
- [12] (a) Yu, L.; Ye, J.; Zhang, X.; Ding, Y.; Xu, Q. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 4830.
(b) Yu, L.; Chen, F.; Ding, Y. *ChemCatChem* **2016**, *8*, 1033.
(c) Cao, H.; Liu, M.; Qian, R.; Zhang, X.; Yu, L. *Appl. Organomet. Chem.* **2019**, *33*, e4599.
(d) Cao, H.; Chen, T.; Yang, C.; Ye, J.; Zhang, X. *Synlett* **2019**, *30*, 1683.
(e) Gao, G.; Han, J.; Yu, L.; Xu, Q. *Synlett* **2019**, *30*, 1703.
- [13] (a) Yu, L.; Cao, H.; Zhang, X.; Chen, Y.; Yu, L. *Sustainable Energy Fuels* **2020**, *4*, 730.
(b) Zhang, X.; Zhou, R.; Q, Z.; Chen, L.; Zhou, H. *React. Chem. Eng.* **2022**, *7*, 1990.
- [14] (a) Yu, L.; Wu, Y.; Cao, H.; Zhang, X.; Shi, X.; Luan, J.; Chen, T.; Pan, Y.; Xu, Q. *Green Chem.* **2014**, *16*, 287.
(b) Zhang, X.; Sun, J.; Ding, Y.; Yu, L. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5840.
(c) Chen, C.; Cao, Z.; Zhang, X.; Li, Y.; Yu, L.; Jiang, X. *Chin. J. Chem.* **2020**, *38*, 1045.
(d) Cao, Z.; Deng, X.; Chen, C.; Liu, Y.; Yu, L.; Jiang, X. *React. Chem. Eng.* **2021**, *6*, 454.
- [15] (a) Huynh, L.; Tirtowidjojo, M.; Truong, T. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *469*, 81.
(b) Yu, L.; Huang, Y.; Bai, Z.; Zhu, B.; Ding, K.; Chen, T.; Ding, Y.; Wang, Y. *J. Chin. Chem. Soc.* **2015**, *62*, 479.
(c) Cedrowski, J.; Litwinienko, G.; Baschieri, A.; Amorati, R. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 16441.
(d) Wadnerkar, N.; Gueskine, V.; Gliowacki, E.; Zozoulenko, I. *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124*, 9605.
- [16] (a) Deng, X.; Qian, R.; Zhou, H.; Yu, L. *Chin. Chem. Lett.* **2021**, *32*, 1029.
(b) Wang, T.; Jing, X.; Chen, C.; Yu, L. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 9342.
(c) Jing, X.; Yuan, D.; Yu, L. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 1194.
(d) Jing, X.; Wang, T.; Ding, Y.; Yu, L. *Appl. Catal. A-Gen.* **2017**, *541*, 107.
(e) Yu, L.; Wang, J.; Chen, T.; Wang, Y.; Xu, Q. *Appl. Organomet. Chem.* **2014**, *28*, 652.
- [17] (a) Chen, C.; Zhang, X.; Cao, H.; Wang, F.; Yu, L.; Xu, Q. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 603.
(b) Cao, H.; Zhu, B.; Yang, Y.; Xu, L.; Yu, L.; Xu, Q. *Chin. J. Catal.* **2018**, *39*, 899.
(c) Zhang, D.; Huang, Y.; Zhang, E.; Yi, R.; Chen, C.; Yu, L.; Xu, Q. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 784.
(d) Zhang, X.; Ye, J.; Yu, L.; Shi, X.; Zhang, M.; Xu, Q.; Lautens, M. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 955.
- [18] (a) Liu, M.; Zhang, X.; Chu, S.; Ge, Y.; Huang, T.; Liu, Y.; Yu, L. *Chin. Chem. Lett.* **2022**, *33*, 205.
(b) Cao, H.; Ma, R.; Chu, S.; Xi, J.; Yu, L.; Guo, R. *Chin. Chem. Lett.* **2021**, *32*, 2761.
(c) Mao, X.; Li, P.; Li, T.; Zhao, M.; Chen, C.; Liu, J.; Wang, Z.; Yu, L. *Chin. Chem. Lett.* **2020**, *31*, 3276.
(d) Cao, H.; Yang, Y.; Chen, X.; Liu, J.; Chen, C.; Yuan, S.; Yu, L. *Chin. Chem. Lett.* **2020**, *31*, 1887.
- [19] Chen, C.; Cao, Y.; Wu, X.; Cai, Y.; Liu, J.; Xu, L.; Ding, K.; Yu, L. *Chin. Chem. Lett.* **2020**, *31*, 1078.
- [20] (a) Xiao, X.; Guan, C.; Xu, J.; Fu, W.; Yu, L. *Green Chem.* **2021**, *23*, 4647.
(b) Cao, H.; Qian, R.; Yu, L. *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 3113.
(c) Singh, F. V.; Wirth, T. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 1073.
(d) Shao, L.; Li, Y.; Lu, J.; Jiang, X. *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 2999.
(e) Zheng, Y.; Wu, A.; Ke, Y.; Cao, H.; Yu, L. *Chin. Chem. Lett.* **2019**, *30*, 937.
(f) Guo, R.; Liao, L.; Zhao, X. *Molecules* **2017**, *22*, 835.

(Cheng, F.)