

功能化聚丙烯腈纤维促进有机反应的研究进展

白林盛 洪 鹏 应安国*

(曲阜师范大学化学与化工学院 山东曲阜 273165)

摘要 聚丙烯腈纤维(PANF)具有出色的机械强度、耐化学性和良好的热稳定性,而且易于进行改性。在聚丙烯腈纺丝原液中加入添加剂或功能单体,或对 PANF 进行热处理等方法可以实现物理改性。而 PANF 的化学表面改性包括胺化、酰胺化、氧化、还原、交联、水解、酸处理和化学枝接等方法,表面改性给 PANF 带来许多特殊官能团,使其可以进一步被用作有机物、有机配体、酶以及过渡金属的载体。通过负载催化活性位点从而得到具有催化活性的功能化 PANF。近年功能化 PANF 作为非均相催化剂被广泛应用于有机合成领域,综述了功能化 PANF 催化剂在有机反应中的研究成果与进展,包括缩合反应、偶联反应、加成反应、氧化还原反应及多组分一锅法反应等。介绍了纤维催化剂的合成及结构,讨论了催化性能,分析了可能的催化机理,为开发更优的功能化 PANF 做铺垫。

关键词 聚丙烯腈纤维;载体;改性;功能化;催化;有机合成

Research Progress of Functional Polyacrylonitrile Fiber in Promoting Organic Reaction

Bai, Linsheng Hong, Peng Ying, Anguo*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Qufu Normal University, Qufu, Shandong 273165)

Abstract Polyacrylonitrile fiber (PANF) has excellent mechanical strength, chemical resistance and good thermal stability, and it is easy to be modified. Physical modification can be achieved by adding additives or functional monomers into polyacrylonitrile spinning dope or heat treating PANF. Chemical surface modification of PANF includes amination, amidation, oxidation, reduction, cross-linking, hydrolysis, acid treatment and chemical grafting. Surface modification brings many special functional groups to PANF, which can be further used as carriers of organic compounds, organic ligands, enzymes and transition metals. Functionalized PANF with catalytic activity was obtained by loading the catalytic active sites. In recent years, functional PANF has been widely used as heterogeneous catalyst in the field of organic synthesis. The research achievements and progress of functional PANF catalyst in organic reactions are reviewed, including condensation reaction, coupling reaction, addition reaction, redox reaction and multi-component one-pot reaction. The synthesis and structure of fiber catalyst are introduced, the catalytic performance is discussed, and the possible catalytic mechanism is analyzed, which pave the way for the development of better functional PANF.

Keywords polyacrylonitrile fiber; carrier; modification; functionalization; catalysis; organic synthesis

为解决均相催化剂难以循环使用等问题,将均相催化剂固定在载体材料上是一个有效的解决思路。固定化催化剂有重复使用性能好、稳定性高、易于分离和回收等优点^[1]。使用可回收的催化剂进行有机合成,最大限度地提高催化效率,减少废物和污染,符合绿色和可持续化学的概念,也是当下的热点^[2]。各种材料被用作固定均相催化剂的载体,如无机载体(分子筛^[3]、沸石^[4]和二氧化硅^[5]等)、有机高分子载体(纤维素^[6]、树脂^[7]和壳聚糖^[8]等)和复合载体(磁性二氧化硅^[9]和复合金属氧化

物^[10]等)。有机聚合物载体通常具有成本低和易于修饰的优点,聚合物负载的催化剂由于其独特的微环境可以增强催化活性和反应的选择性^[11]。

聚丙烯腈纤维(Polyacrylonitrile fiber, PANF)被称为人造羊毛,是人工合成的聚合物材料,在工业和日常生活中应用广泛。PANF 广泛应用于服装、储能材料^[12-13]、污水净化材料^[14-15]、化学传感器^[16-17]及固体催化剂^[18-19]等领域。现今, PANF 的应用超出了其在材料科学领域的一般应用。PANF 成本低,强度高,抗腐蚀^[2],还具有

* Corresponding author. E-mail: yinganguo@163.com

Received September 3, 2022; revised October 13, 2022; published online November 15, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21978154, 22278243).

国家自然科学基金(Nos. 21978154, 22278243)资助项目。

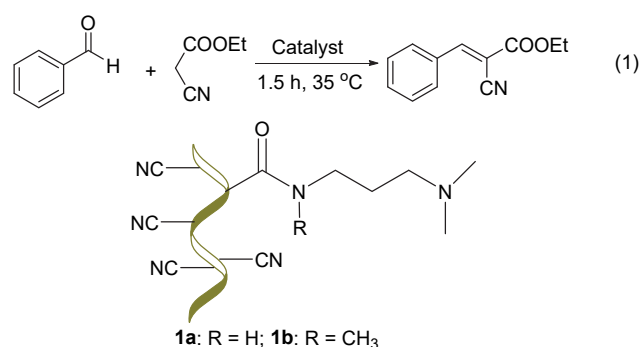
良好的柔韧性、稳定性以及耐光性^[21]. PANF 中含有大量氰基, 可以很容易地转化为羧基、酰胺或偕胺脒等基团, 能为官能化改性提供活性位点^[22-23], PANF 易于通过简单的一步或两步程序用不同的催化剂官能化. 因此, PANF 是制备多相催化剂的合适原料, 功能化纤维催化剂在有机合成领域被认为是一种有前途的催化剂. 不同于其它载体, PANF 可以进行深层次和高密度的化学改性, 构建的功能化 PANF 可以为催化反应提供独特、柔软及可调的微环境^[24], 由聚合物嵌段和官能团构成的特殊微环境可以有效促进反应. 此外, PANF 对酸、氧化剂和一般有机溶剂具有良好的耐受性^[25], PANF 规则而灵活的结构也有利于其快速方便地从反应体系中分离出来.

将功能化 PANF 应用在有机反应中已取得一定的成果, 本文将对功能化 PANF 催化剂在传统有机合成中的应用进行归纳和总结, 主要包括缩合反应、偶联反应、加成反应、氧化还原反应、多组分一锅法反应、Friedel-Craft 烷基化反应和一些特定有机物的合成反应等, 并对功能化 PANF 的制备与结构、催化效果以及可能的作用机理做详细分析.

1 缩合反应

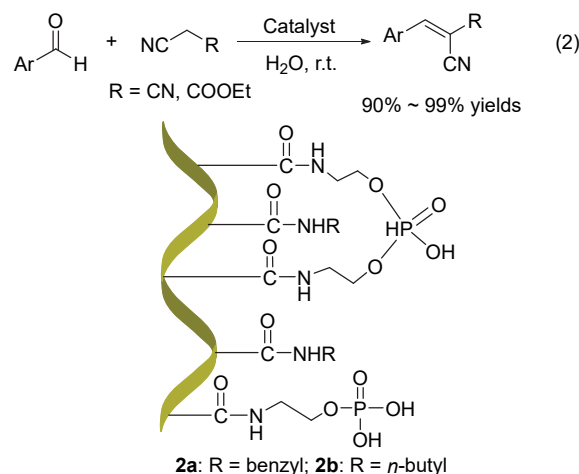
1.1 Knoevenagel 缩合

Knoevenagel 缩合是醛或酮的 C=O 和活性亚甲基化合物经过醛醇型缩合并脱水生成 α,β -不饱和化合物的反应^[26], 该反应是经典的形成 C=C 双键的反应, 被广泛应用在精细化工^[27]、药物结合物^[28]和功能聚合物^[29]等领域. 陶敏莉等^[26]将 3-二甲氨基-1-丙胺和 3-二甲氨基-*N*-甲基丙胺固定在 PANF 上, 制备了两种 PANF 负载的叔胺催化剂 PAN_DF (**1a**)和 PAN_TF (**1b**). PAN_DF 含有由氰基氨解形成的酰胺基团组成的氢键网络, 而 PAN_TF 不含氢键网络. 以苯甲醛和氰基乙酸乙酯的反应(Eq. 1)为模型研究了催化剂, 发现溶剂的极性和与纤维催化剂的相容性对反应程度有很大影响. PAN_DF 在大多数溶剂中的表现优于 PAN_TF, 表明氢键与叔胺基团有协同催化

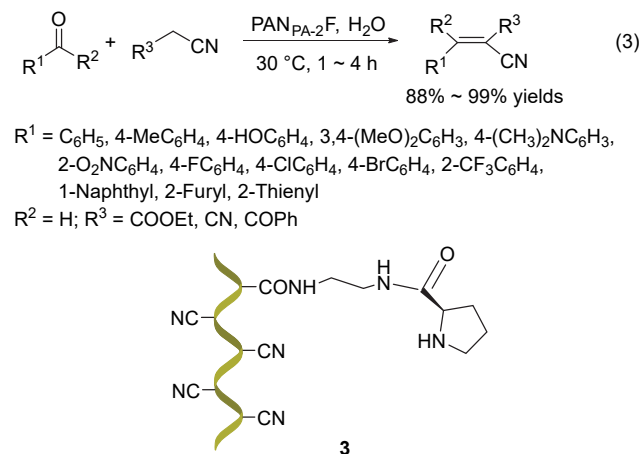


作用, 氢键氛围还有利于反应物的活化. PAN_DF 催化的反应获得了比 PAN_TF 更高的收率, 证明苯甲醛的羰基和 PAN_DF 中的酰胺基之间的氢键相互作用增加了苯甲醛中碳原子的亲电性, 从而促进了反应.

张文勤等^[1]开发了一系列磷酸功能化 PANF (**2a**, **2b**), 他们通过引入苄基或正丁基来调节纤维催化剂的亲疏水微环境. 催化剂用于催化 Knoevenagel 缩合成各种 α,β -不饱和化合物(Eq. 2), 经苄基改性且极性较小的叔胺功能化纤维催化剂 Bn-PAN_{EAP}F (**2a**)在强极性(如甲醇)和弱极性溶剂(如环己烷)中, 均具有优异的催化活性. 反应物苯甲醛中不同取代基的电子性质和位置对反应没有显著影响, 反应收率高达 90%~99%. 并且催化剂没有明显的酸位点浸出, 可重复使用 10 次以上, 催化活性未降低.

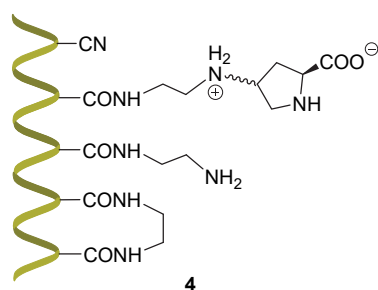


马宁等^[30]通过共价键合制备了五种烷基连接基长度可调的 PANF 催化剂, 引入了高度耐水的有机碱催化剂脯氨酸衍生物, 将催化剂用于 Knoevenagel 缩合反应(Eq. 3). 具有合适的连接基长度的催化剂 PAN_{PA-2}F (**3**)因可以精细调节催化中心的分散, 使活性中心更灵活地

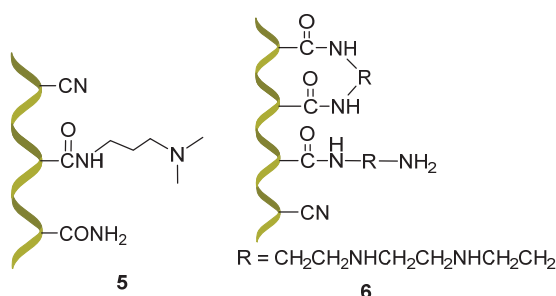


接近反应物,从而有最好的催化效果. 反应在强极性溶剂(如甲醇)中的收率较高,当溶剂的极性低于乙醇时,反应不能进行. 各种取代苯甲醛与氰基乙酸乙酯的反应都能有效进行,并以良好到极好的收率(88%~99%)生成产物. 含有高活性亚甲基的丙二腈和芳香醛的反应效率最高,在很短的时间内就能以 99%的高收率得到产物.

张文勤课题组^[31]制备了脯氨酸功能化的纤维催化剂 PAN_{EP}F (4),并将其用于催化芳香醛与氰基乙酸乙酯或丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应. PAN_{EP}F 表现出高效率,用量最少为 0.5 mol%,反应收率在 90%以上,最高可达 99%,比单体 4-羟基-L-脯氨酸收率更高,这可能是由于反应物进入纤维的扩散路径较短所致. PAN_{EP}F 在 20 次循环后仍能达到 98%的收率,表明活性未损失.

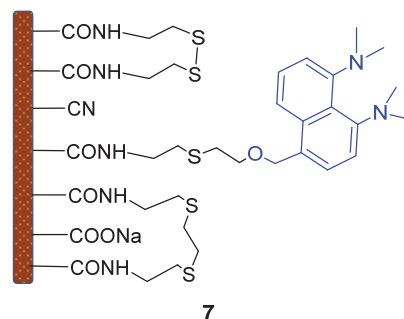


张文勤研究小组^[32]利用 *N,N*-二甲基-1,3-丙二胺胺化 PANF, 合成了催化剂 PAN_PF-3 (5),并将其应用于 Knoevenagel 缩合反应. 该反应可以在不同极性的溶剂中顺利进行. PAN_PF-3 在催化几种芳香醛与氰基乙酸乙酯或丙二腈的反应中,以 92%~99%的收率得到相应的缩合产物,并且 PAN_PF-3 可循环使用 10 次. 随后他们又报道^[33]了用于 Knoevenagel 缩合的三乙烯四胺胺化的纤维催化剂 PAN_{TT}F (6),反应在水中以 98%的最高收率生成产物. 该催化体系适用于各种芳香醛和活性亚甲基化合物的反应(收率 95%~98%). 此外, PAN_{TT}F 在大规模反应中表现良好,收率高达 93%. PAN_{TT}F 还表现出优异的可重复使用性(21 次)和出色的光稳定性.

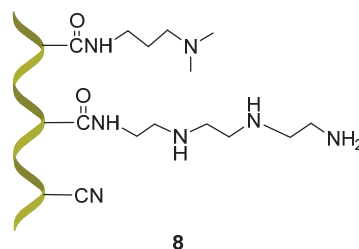


张文勤等^[34]报道了一种 1,8-双(二甲氨基)萘(又称质

子海绵)功能化的 PANF 催化剂 DMAN-PAN_{SBr}F (7). 催化剂是通过巯基改性的 PANF 与 1,2-二溴乙烷反应,再经过醚化将羟甲基官能化的质子海绵修饰到 PANF 表层得到的. 质子海绵作为一种强碱性的有机催化剂在 PANF 表面构建了一个强碱性微环境,纤维碱含量达到了 2.48 mmol·g⁻¹. 将 DMAN-PAN_{SBr}F 应用在苯甲醛和氰基乙酸乙酯的 Knoevenagel 缩合反应中,仅 3 h 就以 92%的收率得到产物. DMAN-PAN_{SBr}F 在水中的活性明显优于其它溶剂,反应在低极性溶剂(如乙腈)中是不进行的,这是纤维的亲水极性表面与超强碱催化位点之间协同催化的结果. 各种取代芳香醛与氰基乙酸乙酯或丙二腈反应良好,收率高达 92%~99%,含吸电子基团的醛的反应活性高于含给电子基团的醛. 此外, DMAN-PAN_{SBr}F 可以在连续流动工艺中多次(10 次)重复使用.

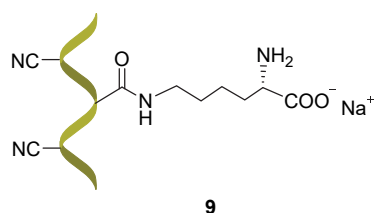


史显磊等^[35]采用 *N,N*-二甲基-1,3-丙二胺官能化 PANF, 并把三乙烯四胺的多胺固定在 PANF 上,得到双氨化催化剂 PANF_{TSPA} (8),催化剂碱容量为 3.75 mmol·g⁻¹. PANF_{TSPA} 被用于催化 Knoevenagel 缩合,催化体系具有良好的基团耐受性,各种取代芳香醛与氰基乙酸乙酯或丙二醛都能顺利反应,收率高达 96%~99%. 并且在各种极性和非极性溶剂中都可以得到 95%以上的收率. 催化剂用量可低至 1 mol%,重复使用 10 次以上收率没有明显下降.



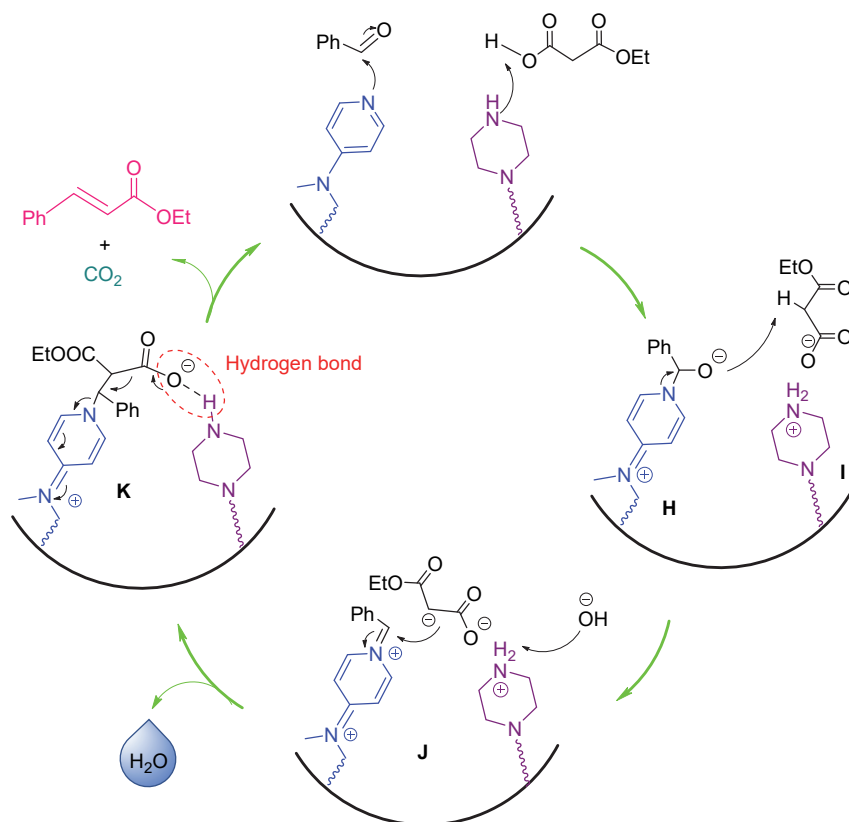
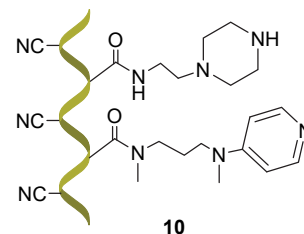
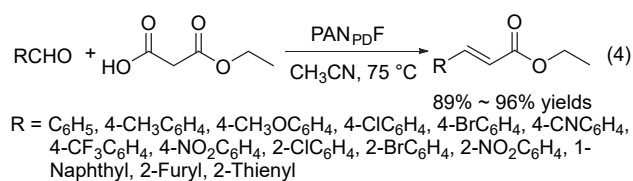
张文勤课题组^[36]将 *L*-赖氨酸负载到 PANF 上,制备了赖氨酸功能化的催化剂 PAN_LF (9),由于制备过程中加入了 Na₂CO₃,赖氨酸部分以钠盐的形式存在. PAN_LF 在 Knoevenagel 缩合反应中表现出很高的催化活性,并很好地适用于各种醛类的 Knoevenagel 缩合反应,在较

低的温度(45 °C)和较短的反应时间(1 h)内, 获得 50%~99%的收率. 需要注意的是, 由于催化剂存在一个高极性的微环境, 反应只有在水中才能顺利进行.



米立伟研究小组^[37]将 *N*-(2-氨基乙基)哌嗪与 *N,N*-二甲基-*N*-(4-吡啶)-1,3-丙二胺和 PANF 反应, 制备了双官能纤维催化剂. 催化剂用于催化醛和丙二酸单乙酯的 Doebner-Knoevenagel 反应合成(*E*)- α,β -不饱和酯(Eq. 4). 两个 N 原子处于对位的氨基吡啶(DMAP)改性的纤维催化剂 PAN_{PD}F (**10**)具有较高的亲核性和最高的催化活性. 哌嗪和 DMAP 基团有着催化协同效应, 二者的最佳物质的量之比为 2:1. 该反应最佳溶剂是乙腈, 但在中极性溶剂中几乎不能进行, 这是由于反应物是中极性的. 反应对温度非常敏感, 当反应温度降低时, 收率急剧下降. PAN_{PD}F 催化各种取代醛反应, 收率为 89%~96%, 也表现出良好的立体选择性(*Z*:*E*>99:1). 反应扩增也表现出良好的立体选择性(*Z*:*E*>99:1). 反应扩增

50 倍时仍能高效进行, 而且催化剂可重复使用 8 次以上, 有潜在的工业应用价值. 可能的催化机理如 Scheme 1 所示, DMAP 作为亲核试剂攻击醛中的羰基形成内盐中间体 **H**, 而哌嗪中的仲胺基团从丙二酸单乙酯中捕获质子形成季铵盐中间体 **I**, 随后, 氧阴离子获得一个活泼氢形成类似席夫碱的中间体 **J** 和氢氧根, 氢氧根可以获得氢离子形成水, 中间 **J** 立即转化为中间体 **K**. 由于中间体 **K** 中的羧基与哌嗪基团中的 N—H 之间形成氢键, 使中间体 **K** 稳定, 从而苯基有足够的时间使乙酯基团旋转到低空间位阻状态, 脱羧基后生成(*E*)- α,β 不饱和酯.

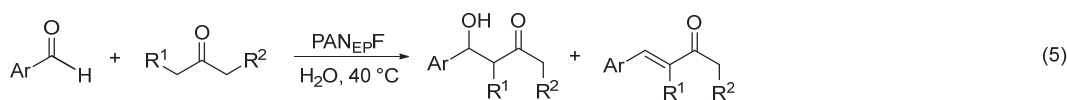


图式 1 Doebner-Knoevenagel 反应可能的协同催化机理

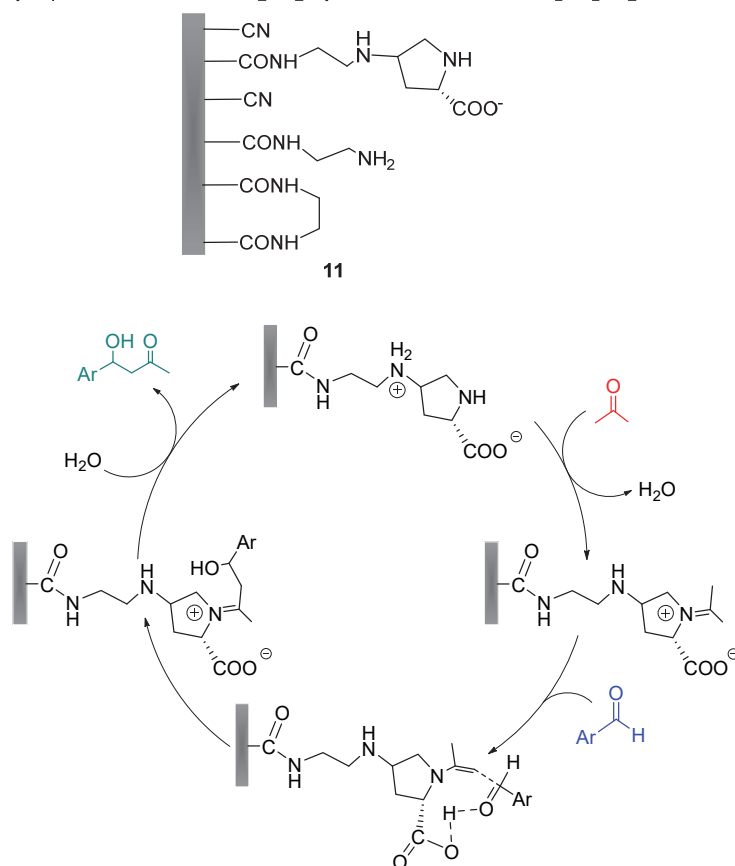
Scheme 1 Possible cooperative catalytic mechanism of the Doebner-Knoevenagel reaction

1.2 Aldol 缩合

Aldol 缩合反应是有机合成中强有力的 C—C 键形成反应, 该反应会生成 β -羟基醛或酮以及它们的 α,β -不饱和衍生物^[38-39]. 张文勤课题组^[40]通过将 PANF 用乙二胺胺化和 4-溴-L-脯氨酸烷基化得到脯氨酸固定化的纤维催化剂 PAN_{EP}F (**11**). 将 PAN_{EP}F 用于催化醛和酮的 Aldol 缩合反应(Eq. 5), 其中 4-硝基苯甲醛和丙酮的反应获得了 98% 的收率, 反应温度仅需 40 °C. PAN_{EP}F 催化 4-硝基苯甲醛与各种酮反应的收率达 90% 以上, 但催化剂并不适用于非芳香醛和酮之间的反应. 作者提出了可能的反应机理(Scheme 2): PAN_{EP}F 表面的脯氨酸基团与丙酮反应形成 C=N⁺亚胺中间体, 中间体去质子化后通过插入芳香醛形成含有氢键的环状过渡态, 在 C—C 键形成之后发生亚胺羟醛中间体的水解, 同时将羟醛产物和活性位点释放回原始结构. 研究表明, 水在反应中能够帮助中间体噁唑烷酮水解, 促进过渡态的质子转移, 并降低引入亲电试剂的能量.



Acetone: R¹ = R² = H; butanone: R¹ = H, R² = CH₃; 89% ~ 96% yields
cyclopentanone: R¹R² = CH₂CH₂; cyclohexanone: R¹R² = CH₂CH₂CH₂



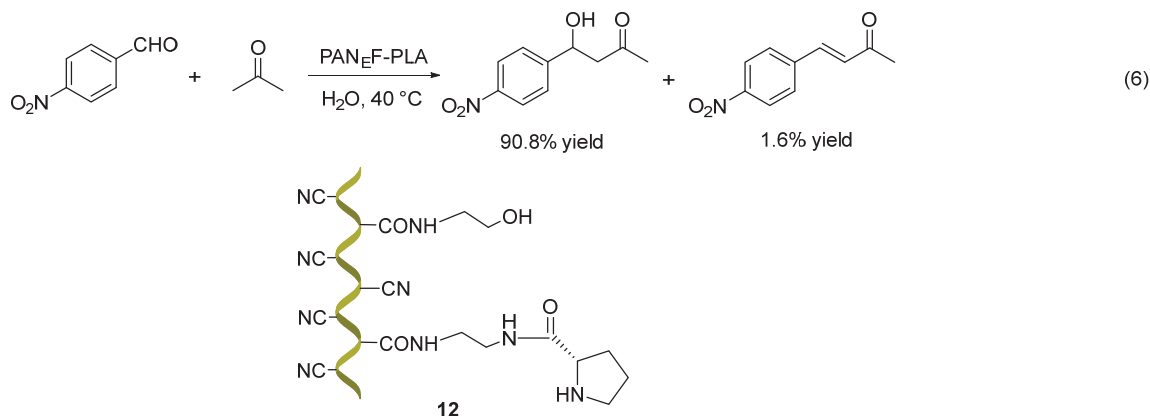
图式 2 PAN_{EP}F 催化 Aldol 反应可能的机理

Scheme 2 Possible mechanism of Aldol reaction catalyzed by PAN_{EP}F

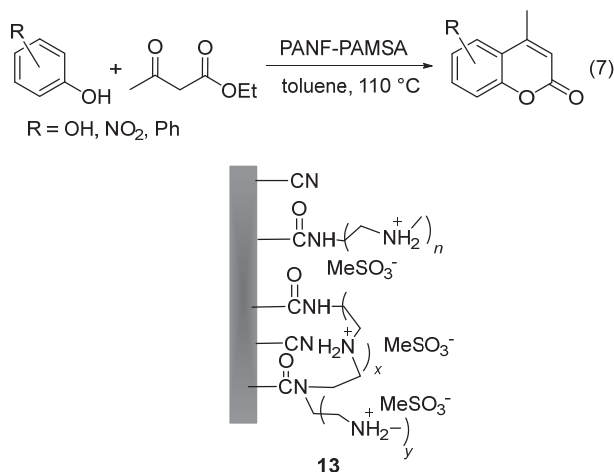
马宁课题组^[41]报道了一种亲水性脯氨酸功能化的纤维催化剂 PAN_{EP}F-PLA (**12**), 将催化剂用于催化水中对硝基苯甲醛和丙酮的 Aldol 缩合反应(Eq. 6). PAN_{EP}F-PLA 催化活性高于疏水性改性纤维以及单功能化纤维, 甚至高于小分子脯氨酸. 这种效果归因于由纤维表面羟基、残留氨基和脯氨酸组成的良好的亲水微环境, 其有利于反应物到达催化位置, 并增加了水中反应的传质速率. 羟基与反应物的羰基之间形成的氢键有助于丙酮与脯氨酸的吡咯烷部分反应生成烯胺, 从而使 PAN_{EP}F-PLA 成为反应的高效催化剂. PAN_{EP}F-PLA 可以很好地分散在水中, 并且重复使用至少 7 次, 产物收率仍高于 83%.

1.3 Pechmann 反应

史显磊课题组^[20]开发了一种 PANF 负载聚甲基磺酸铵的 Brønsted 酸催化剂 PANF-PAMSA (**13**), 并将其用于甲苯中的 Pechmann 缩合反应(Eq. 7). 各种取代苯酚与



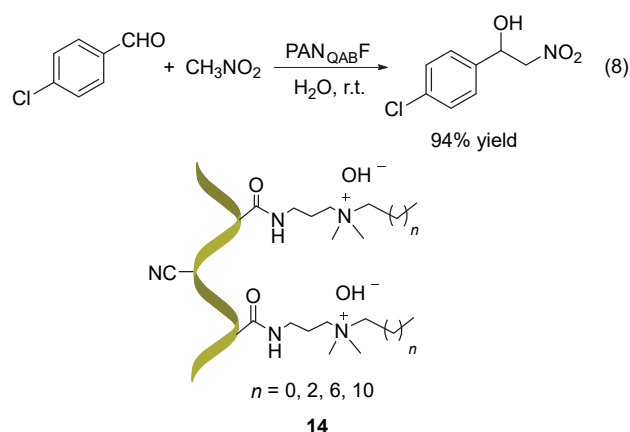
乙酰乙酸乙酯反应得到了相应的香豆素衍生物, 活性酚(间苯二酚、间苯三酚和连苯三酚)更具反应性, 相应产物收率分别为 95%、92%和 90%, 但惰性硝基取代的酚作为底物却不会发生反应.



1.4 Henry 反应

Henry 反应也被称为硝基 Aldol 反应, 是一种有效的合成多种有机化合物中间体 β -硝醇的 C—C 键形成反应. 陶敏莉课题组^[42]制备了几种不同碳链长度的季铵盐功能化纤维催化剂 PAN_{QABF} (14), 催化剂中的 OH⁻ 是通过离子交换引入的, 催化剂碱量均超过 1.1 mmol·g⁻¹, 催化剂在水相中催化对氯苯甲醛和硝基甲烷的反应(Eq. 8). 碳链长度为 8 个碳时疏水性较强的催化剂 PAN_{QAB-8-F} 具有最好的催化活性, 反应得到 94% 的收率. PAN_{QAB-8-F} 在极性质子溶剂中的催化活性较高, 特别在水中. 反应没有产生任何副产物, 并且绝大多数醛与硝基甲烷反应都得到了良好到极好的收率(86%~99%).

张文勤课题组^[43]将 PANF 与水合肼交联, 并用氢氧化钠水解, 通过钠离子交换获得了非均相碱催化剂 C-PANF-Na (15), 并将 C-PANF-Na 应用于不同醛与硝基甲烷的 Henry 反应(Eq. 9). 其中带吸电子基团的醛反



应迅速, 收率较高, 这是因为吸电子基团可以降低羰基碳的电子密度, 从而使其具有更高的活性. C-PANF-Na 还可以催化其它具有共轭结构的醛反应, 均以 90% 以上的优异收率得到产物. 此外, C-PANF-Na 对强极性溶剂(特别是水)有很高的选择性. 值得注意的是, C-PANF-Na 循环使用 18 次之后的机械性能与新鲜制备的 C-PANF-Na 相差无几(表 1), 表明其具有优异的稳定性.

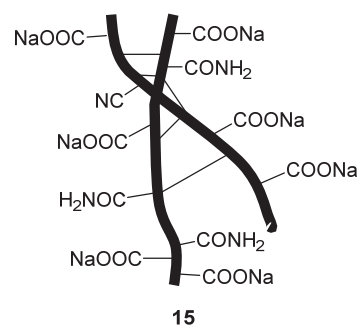
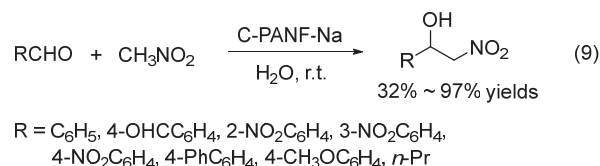


表 1 PANF、C-PANF-Na、C-PANF-Na-1 和 C-PANF-Na-18 的机械性能

Table 1 Mechanical properties of PANF, C-PANF-Na, C-PANF-Na-1 and C-PANF-Na-18

Entry	Fiber	Retention strength/cN	Retention of breaking strength ^a /%
1	PANF	11.0	100
2	C-PANF-Na	8.1	73
3	C-PANF-Na-1	8.1	73
4	C-PANF-Na-18	7.9	72

^a Based on the PANF.

陶敏莉课题组^[21]制备了一种新型叔胺化纤维催化剂 PAN_TF (**16**), 并将其用于催化 1,4-二噻烷-2,5-二醇和 *trans*- β -硝基苯乙烯之间的串联 Michael 分子内 Henry 反应(Eq. 10), 以合成相应的四氢噻吩衍生物. PAN_TF 催化大多数 *trans*- β -硝基烯烃的反应都能顺利进行, 并以 75%~93% 的收率获得含有两种主要非对映体的四氢噻吩. 反应的非对映选择性为 15:1, 远优于由均相体系催化的反应好得多, 这得益于 PAN_TF 的表面微环境效应, 表面伸展的柔性长链使得反应物更容易接近催化位点. 此外, PAN_TF 还有着优异的重复使用性(10 次).

1.5 环缩合反应

喹啉酮作为一种 N-杂环化合物, 具有多种生物活性和治疗潜力, 常被用来生产抗癌、抗微生物和抗病毒药物^[44-46]. 喹啉酮通常由 2-氨基苯甲酰胺或 2-溴苯甲酰胺与醛类、醇类、胺类、酮类或羧酸衍生物的缩

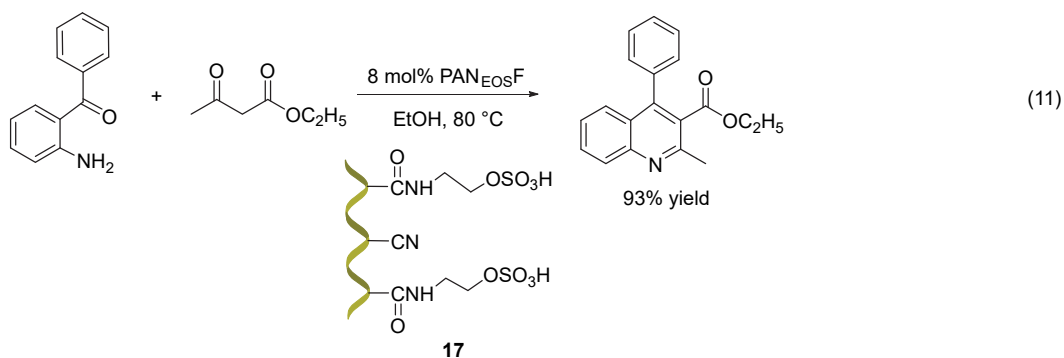
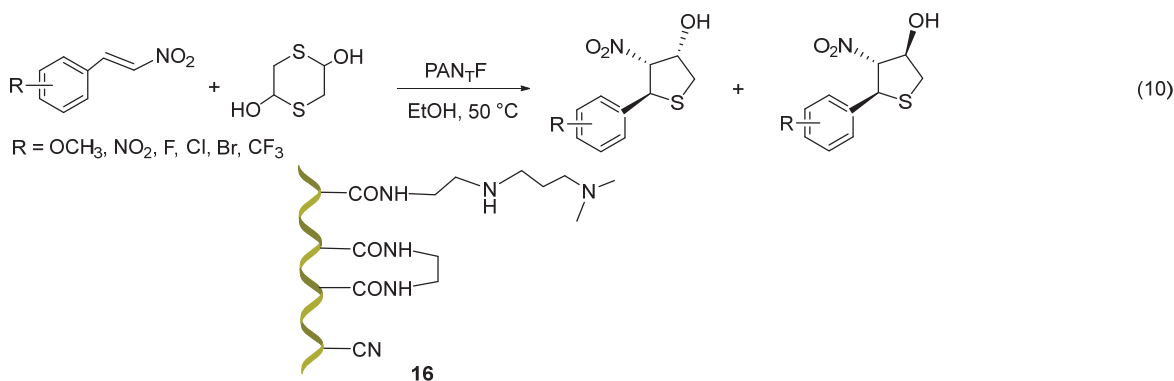
合反应得到^[47]. 马宁研究小组^[24]通过共价连接合成了磺酸功能化的 PANF 催化剂 PAN_{EOS}F (**17**), 其酸含量达到 $1.98 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 催化剂用于催化 β -酮酯与 2-氨基苯甲酰胺的环缩合反应(Eq. 11), 反应收率为 93%. 作者还探究了底物范围, 含吸电子基团的 2-氨基苯甲酰胺比不含取代基的氨基苯甲酰胺具有更高的反应活性, 烷基取代的 β -酮酯更有利于反应. PAN_{EOS}F 可重复使用 20 次而活性不降低, 并且被成功应用于放大反应.

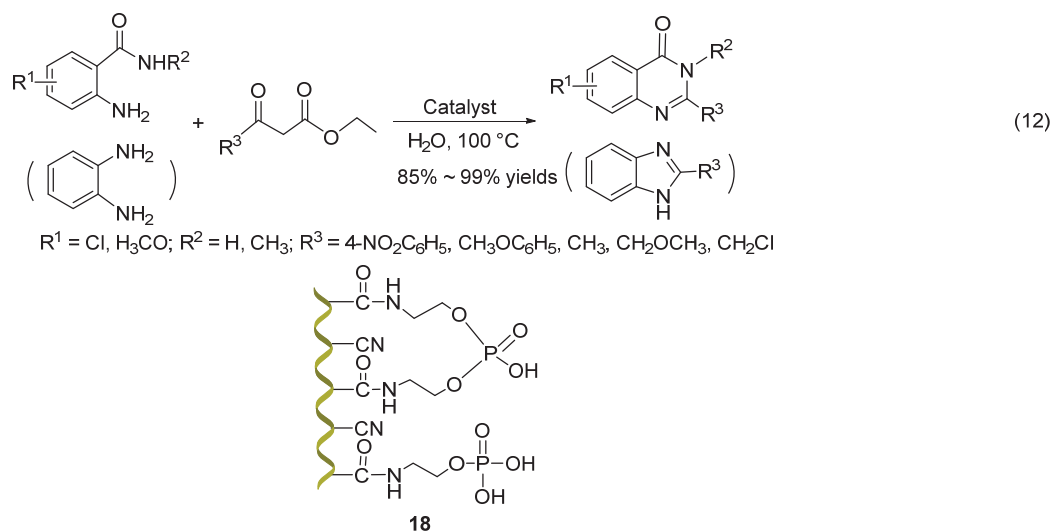
张文勤课题组^[1]制备了具有极性可调表面微环境的 PANF 负载磷酸催化剂 PAN_{EAP}F (**18**), 并将其应用在 β -酮酯与 2-氨基苯甲酰胺的环缩合合成喹啉酮的反应中(Eq. 12). 研究发现, 大极性和对底物溶解度高的溶剂有利于反应的进行. PAN_{EAP}F 可以催化各种 β -酮酯生成相应的喹啉酮, 收率为 85%~99%. 催化剂重复使用 10 次以上, 没有明显的酸位点浸出, 且催化活性未降低.

2 偶联反应

2.1 Heck 反应

Heck 反应是有机卤化物与烯烃交叉偶联生成取代烯烃的反应. Heck 反应已被用于合成多种新型药物, 如抗炎^[48]、抗偏头痛^[49]和抗艾滋病^[50]药物, Heck 反应还被广泛用来制备许多复杂有机分子^[51-52]. 陶敏莉课题组^[53]通过螯合和还原将 Pd(II)和 Pd(0)纳米粒子固定在季铵功能化的 PANF 上, 制备了催化剂 PAN_{GQA}F-Pd(0) (**19**).

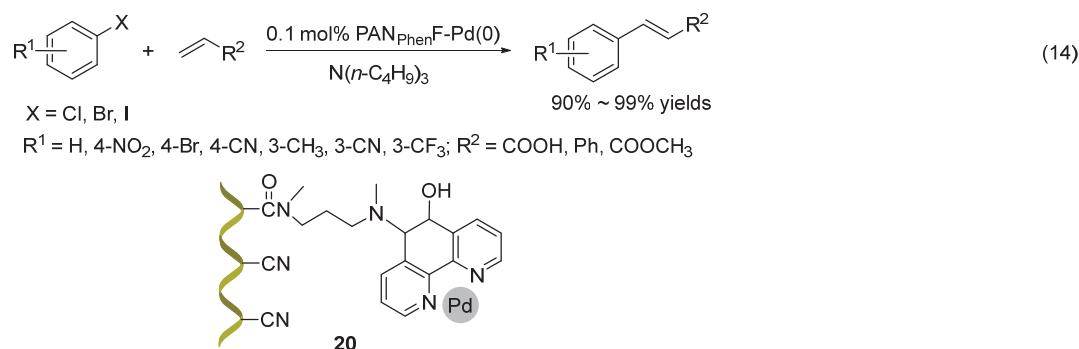
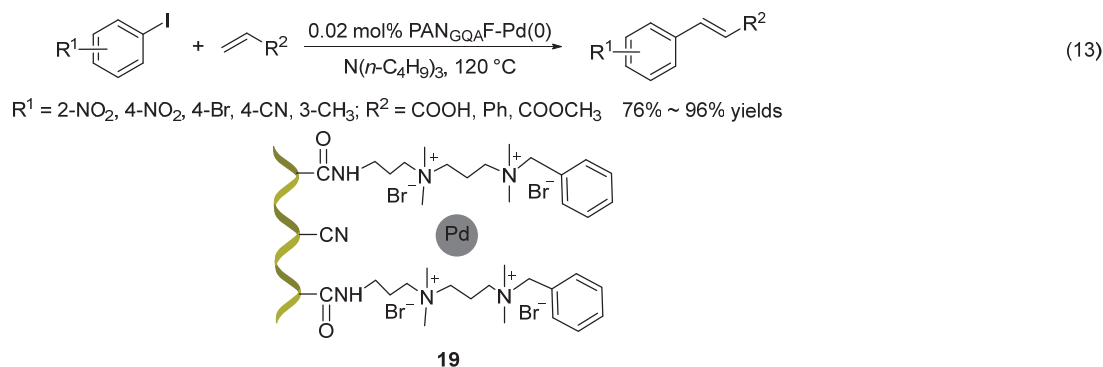




催化剂中两个季铵基团和苄基显示出较强的静电和空间效应, 有效地稳定了 Pd(0) 纳米颗粒. 通过碘苯和丙烯酸 Heck 反应研究了 PAN_{GQA}F-Pd(0) 的催化活性, 在反应时间为 2 h, 催化剂的用量仅为 0.02 mol% 的条件下, 反应以 98% 的高收率得到产物, 并且反应无需溶剂. PAN_{GQA}F-Pd(0) 能以令人满意的收率(76%~96%)催化各种乙烯基苯的合成(Eq. 13), 还可以实现对不同卤原子的选择性催化. 此外, PAN_{GQA}F-Pd(0) 可重复使用至少 10 次, 在克级反应中也以 96% 的收率得到产物. 可能的反应机理如 Scheme 3 所示, 在反应过程中, Pd(0) 与 C—X 键氧化加成形成不稳定的中间体 Ar-Pd(II)-X, 功能化纤维的双季铵盐能提供 X⁻, 使其形成相对稳定的中间体

[Ar-PdX₃]²⁻, 有利于反应进行.

陶敏莉课题组^[54]又报道了一系列氮杂配体功能化的 PANF 负载 Pd(0) 的催化剂, 其中含有邻菲咯啉基团的 PAN_{Phen}F-Pd(0) (20) 为最佳催化剂, 尺寸约为 3 nm 的 Pd(0) 纳米粒子在纤维上分散良好. PAN_{Phen}F-Pd(0) 用于催化几种卤代芳烃和烯烃进行 Heck 反应(Eq. 14), 在无溶剂条件下均以令人满意的收率(90%~99%)生成相应产物. 如表 2 所示, 与其它负载 Pd 的催化剂相比, PAN_{Phen}F-Pd(0) 具有催化剂用量低(0.1 mol%)、反应时间短(3 h)和无需溶剂等优点, 并且易于回收, 可重复使用 6 次, 且 Pd 的浸出率较低, 具有良好的实际应用潜力.



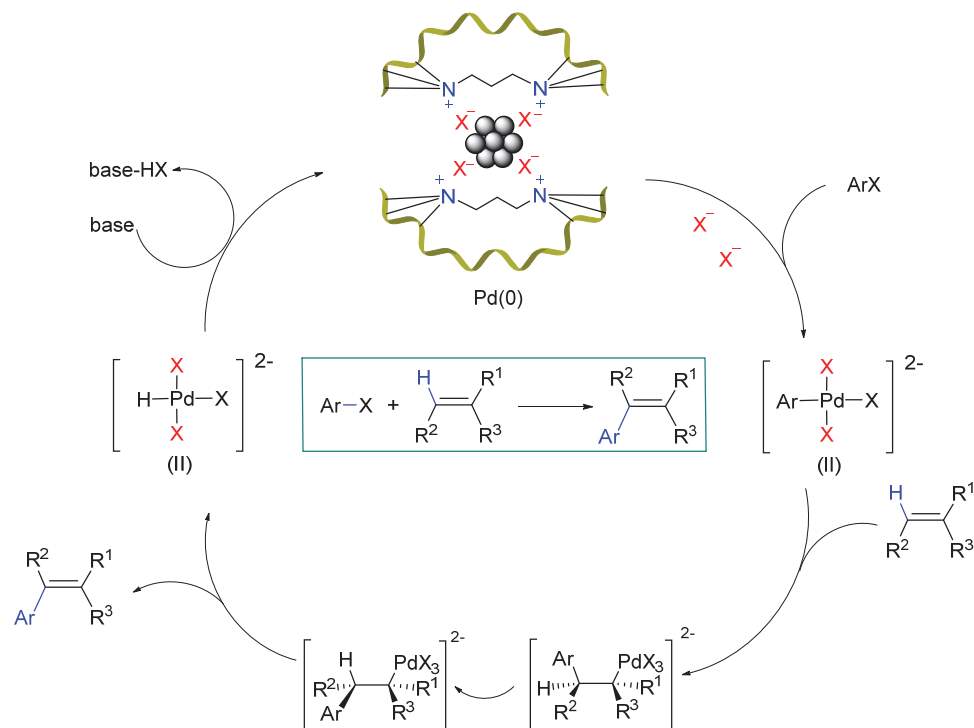
图式 3 PAN_{GQAF}-Pd(0)催化 Heck 反应的可能机理Scheme 3 Possible mechanism for PAN_{GQAF}-Pd(0) catalyzed Heck reaction

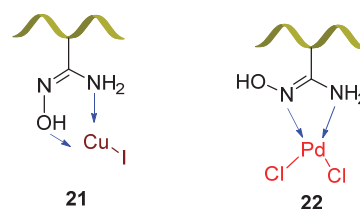
表 2 不同催化体系下碘苯和丙烯酸 Heck 反应的比较

Table 2 Comparison of the Heck reaction of iodobenzene and acrylic with different catalytic systems

Entry	Catalyst	Catalyst amount/mol%	Reaction condition	Yield ^a /%	Reuse time	Ref
1	AOFs-Pd(0)	0.8	DME, 110 °C, 3 h	95.5	3	[117]
2	Pd(PNODAM-5)	2.0	Heptane, 100 °C, 22 h	96	3	[118]
3	Pd/APS-MIL-101	0.93	DME, 120 °C, 1 h	97	—	[119]
4	FeO ₃ O ₄ @PCA/Pd(0)- <i>b</i> -PEG	0.05	H ₂ O, 90 °C, 2 h	98	10	[120]
5	PdNPore	2.0	MeOH, 80 °C, 18 h	94	5	[121]
6	Pd-MPTAT-1	0.97	H ₂ O/EtOH (<i>V</i> : <i>V</i> =1:1), reflux, 6 h	95	2	[122]
7	Pd-SP-CMP	0.6	1,4-Dioxane/H ₂ O (<i>V</i> : <i>V</i> =1:1), 80 °C, 12 h	99	—	[123]
8	Pd@IPN	0.0229	H ₂ O, 100 °C, 12 h	96	11	[124]
9	PAN _{phen} F-Pd(0)	0.1	Solvent-free, 110 °C, 3 h	97	6	[54]

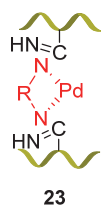
^a Yields under their optimal experimental conditions.

Anas 课题组^[55]通过羟胺盐酸盐对 PANF 进行酰胺脲化, 再与 CuI 反应制备了负载铜络合物的纤维催化剂 m-PAN-Cu (21). 催化剂用于催化 Heck 反应, 在碘苯和丙烯酸甲酯的 Heck 反应中, 经过测试, K₂CO₃ 被选为最合适的碱, *N*-甲基吡咯烷酮为最佳溶剂. m-PAN-Cu 还能够催化多种取代的芳族卤化物和烯烃之间的 Heck 偶联反应. 此外, 催化剂循环使用 5 次仍保持较高的活性. 他们又报道了^[56]一种负载钯的纤维催化剂 m-PAN-Pd (22), 催化剂是通过胺脲改性的 PANF 与 PdCl₂ 络合制备的. m-PAN-Pd 在一系列活化烯烃和芳基卤化物的 Heck 偶联反应中表现出良好的催化活性, 产物最高收率可达 96%. 此外, 催化剂可循环使用 5 次, 具有良好的稳定性和活性.

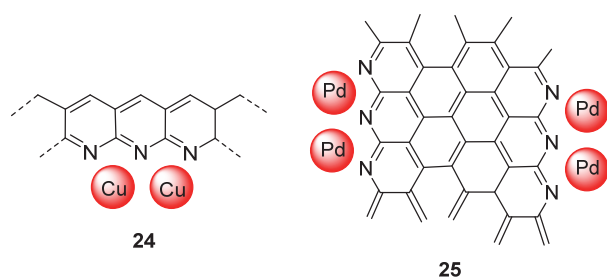


Xing^[57]使用不同化学结构的多胺对 PANF 进行胺化, 随即通过亚胺基团对 Pd 粒子进行配位固定, 制备了催化剂 PAN-NH-Pd (23). 纤维经多胺交联后耐溶剂性显著提高, 而通过配位又提高了纤维的交联度. PAN-NH-Pd 用于催化碘苯与丙烯酸丁酯的 Heck 反应, 收率为 72%~97%. 作者通过密度泛函理论计算了胺化纤维与 Pd 之间的络合能, 发现络合能会影响催化活性, 所以

可以通过调节络合能来调控催化剂的性能, 这为制备功能化的纤维提供了一种策略。

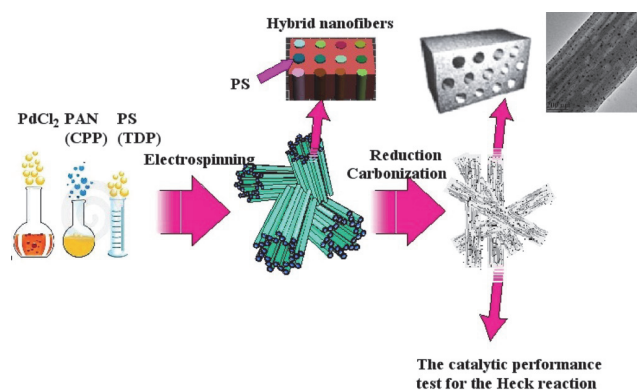


静电纺丝法是制备功能化 PANF 的一种有吸引力的策略。齐陈泽课题组^[58]采用静电纺丝法制备了 Pd/PAN 纤维垫作为非均相钯催化剂, 纤维中丰富的氰基与钯螯合不仅提高了钯的稳定性, 还有效防止了钯黑的形成。以 Pd/PAN 纤维垫为催化剂, 水为溶剂, 在微波辐射下, 各种芳基碘与丙烯酸酯都能顺利进行 Heck 反应。其中氯代碘苯与丙烯酸甲酯或丙烯酸正丁酯的反应获得了优异的收率(95%以上), 立体选择性也高于 99%, 并且催化剂可以重复使用 6 次。他们又通过静电纺丝法制备了多孔预氧化的 PAN 纤维垫, 随后进行热处理, 并固定铜制备了 Cu/PrePAN 纤维垫催化剂(24)^[59]。催化剂催化芳香族碘化物与丙烯酸酯的 Heck 反应, 收率高于 84.97%, 添加少量的乙二醇等添加剂可显著提高催化活性。但催化剂在重复使用 3 次后, 催化活性显著降低, 这是金属的浸出导致的。随后他们^[60]又报道了一种更稳定的非均相钯催化剂 Pd/PrePAN 纤维垫(25)。将 PAN 的线性结构通过简单的热处理转化为类似席夫碱基团的稳定梯形结构, 并用作钯的载体。Pd/PrePAN 纤维垫用于催化芳香碘化物与烯烃的 Heck 反应, 以 83.5%~98.0% 的收率得到产物, 作者发现丙烯酸酯中取代基团的位阻会影响反式/顺式选择性。



白杰等^[61]以 PdCl₂、聚苯乙烯(PS)和聚丙烯腈(PAN)为前驱体制备了电纺复合纳米纤维, 后又采用气相加氢还原和焙烧技术制备了高孔碳纳米纤维(PCNFs)负载钯纳米粒子(Pd-NPs)的复合纤维催化剂 Pd NPs/PCNFs, 催化剂制备过程如 Scheme 4 所示。PAN 不仅阻止了 Pd-NPs 的团聚, 而且将 Pd-NPs 表面转化为 CNFS 涂层, Pd-NPs 和纤维之间还存在着纳米级的协同作用。同时, 纤维的表面和内部都出现了大量的纳米孔道。Pd NPs/

PCNFs 用于催化碘苯和丙烯酸丁酯的 Heck 反应, 催化剂中 PAN 与 PS 的物质的量之比为 40 时, 碘苯的转化率达到 100%, 并且肉桂酸酯的选择性高达 98.33%。此外, 一系列底物在 Heck 反应中的收率都超过了 93%, 并且催化剂至少可重复使用 5 次。

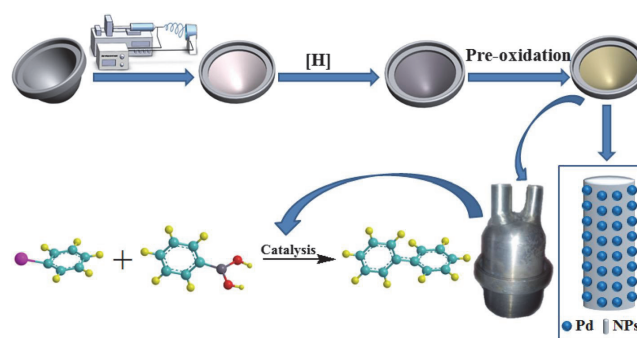


图式 4 Pd NPs/PCNFs 催化剂的制备示意图^[61]

Scheme 4 Schematic of the preparation of Pd NPs/PCNFs catalyst^[61]

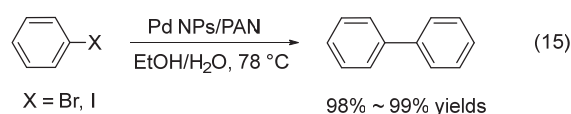
2.2 Suzuki 偶联

Suzuki 偶联反应也是一种形成 C—C 键的反应, 该反应在生物活性分子^[62]、光学材料^[63]、药物^[64]及材料科学^[65]等不同领域均得到应用。白杰等^[66]通过静电纺丝、加氢还原和低温预氧化技术, 开发了附着在铝反应器上的 Pd NPs/PAN 催化剂, 催化剂制备过程如 Scheme 5 所示。催化剂应用在 Suzuki 偶联反应中(Eq. 15), 反应物以 98% 以上的收率生成相应的联苯化合物。值得注意的是, 催化剂可以多次重复使用而不需要从反应器中分离。



图式 5 Pd NPs/PAN 催化剂的制备示意图^[66]

Scheme 5 Schematic of the preparation of Pd NPs/PAN catalyst^[66]

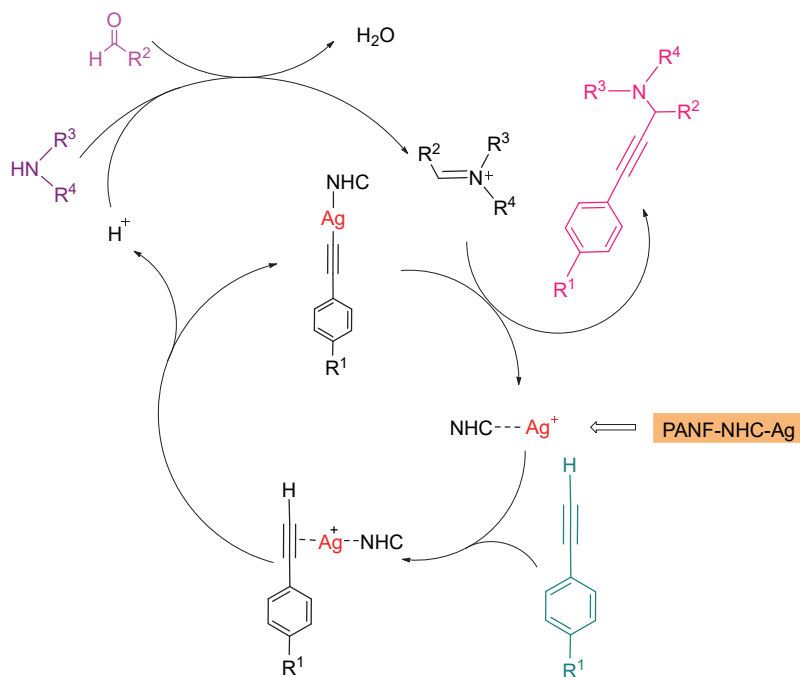
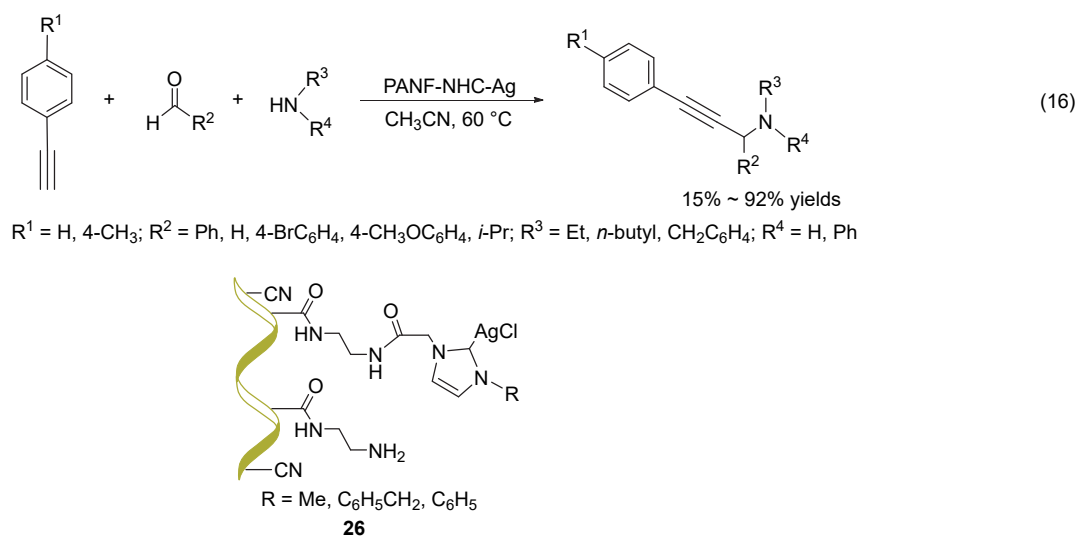


2.3 A3 偶联

醛、胺和炔烃三组分偶联(A3 偶联)反应是合成炔丙胺的重要方法, 炔丙胺是重要的生物活性化合物和化学中间体^[67-68], A3 偶联在杂环的合成中也起着重要作用^[69-70]. 张文勤课题组^[71]制备了一系列 *N*-杂环卡宾银络合物(NHC-Ag)功能化的 PANF 催化剂 PANF-NHC-Ag (**26**), NHC-Ag 结构多样且应用广泛, 可作为有效的卡宾转移剂. PANF-NHC-Ag 用于催化 A3 偶联反应合成炔丙胺(Eq. 16). 在异丁醛、苯乙炔和吡咯烷的模型反应中, 制备的三种催化剂催化反应以 78%~92% 的收率得到产物. 作者又考察了底物范围, 其中脂肪醛具有很高的反

应活性, 而芳香醛的活性较低. 作者提出了反应的可能机理(Scheme 6), 反应的途径可能是端炔在碱的存在下通过去质子化转化为乙酰化银, 乙酰化银作为亲核体又被亲电体捕获. 胺和醛之间的质子辅助缩合会产生卤化亚氨基, 其与乙酰化银反应得到所需的炔丙胺.

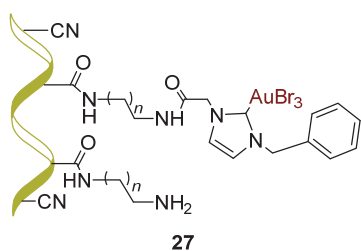
张文勤课题组^[72]又报道了一种催化剂 PANF-NHC-Au (**27**), 催化剂是通过氮杂环卡宾金配合物与胺化的 PANF 发生氨解得到的. 催化剂可通过改变氨基与 NHC-Au 部分的比例以及连接体长度来灵活调节. PANF-NHC-Au 在异丁醛、苯乙炔和苄胺的 A3 偶联反应(Eq. 17)中以 87% 的收率得到产物, 收率是其小分子



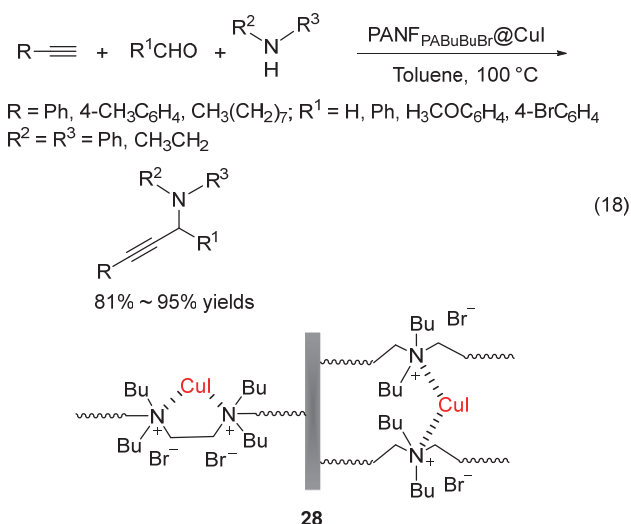
图式 6 PANF-NHC-Ag 催化 A3 偶联反应的机理

Scheme 6 Mechanism of A3 coupling reaction catalyzed by PANF-NHC-Ag

对应物的两倍. 反应在非极性芳烃溶剂(甲苯)中达到最高 90% 的收率, 但在极性溶剂(如水)中收率很低. 作者还研究了底物范围, 发现几种脂肪醛经过反应, 以 75%~87% 的收率生成相应的产物, 两种伯胺得到的收率则在 80% 以上. PANF-NHC-Au 表面的 NHC-Au(III)、氨基和氰基构筑了独特的亲水微环境, 协同催化反应, 对反应中末端炔烃的去质子化、相间亚胺的转移以及亚胺的质子化起着重要作用. 此外, 催化剂在 10 次循环后也没有发生明显的金浸出, 并且可在流动系统中实现高效催化.

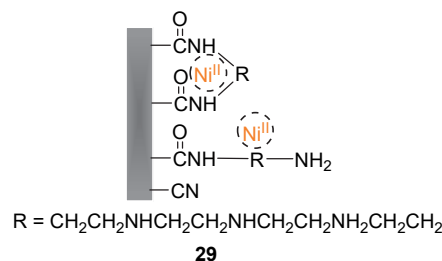


段培高课题组^[73]报道了一种多季铵盐功能化的 PANF 负载铜催化剂, PANF 通过胺化, 两次季铵化, 最后与 CuI 络合得到催化剂 PANF_{PABuBuBr}@CuI (**28**), 催化剂中铜负载量为 0.99 mmol·g⁻¹. 将 PANF_{PABuBuBr}@CuI 用于催化不同类型的炔烃、醛和胺在甲苯中的 A3 偶联反应(Eq. 18), 以 81%~95% 的收率得到产物. 与许多偶联反应相似, 脂族炔烃的反应性不如芳族炔烃. 催化剂可以循环使用, 并且在转篮式反应器中具有良好的适用性, 非常适合工业化生产.



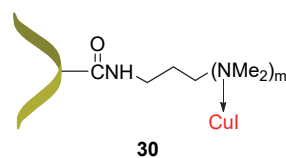
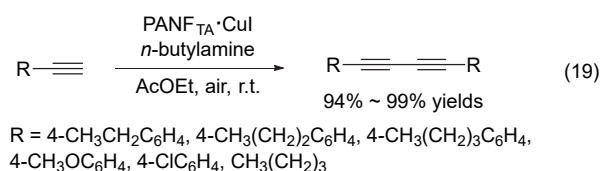
史显磊研究小组^[74]设计了含长链配体的 PANF 负载镍的催化剂 PANF_{TPA}@NiCl₂ (**29**), 催化剂被应用于催化 A3 偶联反应. 催化体系具有广泛的应用范围, 多种醛与仲胺和端炔反应, 都能在温和条件下以中等到良好的

收率(56%~91%)生成了相应的取代炔丙胺, 并且 PANF_{TPA}@NiCl₂ 的活性在 15 个循环后都没有明显的损失, 在转篮式反应器中也以高效率进行了克级合成, 具有良好的工业化前景.



2.4 自偶联

末端炔烃自偶联反应可用于合成共轭 1,3-二炔^[75], 共轭 1,3-二炔广泛存在于天然产物和药物中, 具有多种生物活性^[76], 它们在许多功能聚合材料的构造中也发挥着重要作用^[77-78]. 段培高课题组^[79]利用 *N,N*-二甲基-1,3-丙二胺胺化 PANF, 再与 CuI 整合得到纤维负载铜催化剂 PANF_{TA}·CuI (**30**), 铜的负载量高达 2 mmol·g⁻¹, PANF_{TA}·CuI 被应用在末端炔烃自偶联反应中(Eq. 19). 苯乙炔的自偶联反应需要加入碱, 当加入正丁胺时, PANF_{TA}·CuI 成功催化反应并以 95% 的高收率得到产物. 除了极性溶剂乙醇外, 反应在大部分溶剂中都能顺利进行. 该催化体系具有优异的基团耐受性, 不同取代的芳族和脂族乙炔都能有效地反应, 其中芳族乙炔更具反应性, 收率可达 99%. 此外, 催化剂可以重复使用超过 16 次而反应收率不降低, 也没有显示出明显的铜浸出.



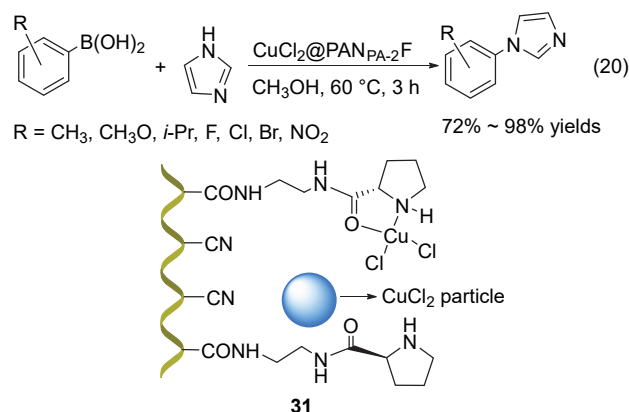
段培高等^[73]制备的多季铵盐化 PANF 负载铜的催化剂 PANF_{PABuBuBr}@CuI (**28**)也被成功应用在氢气活化下的端炔自偶联反应中, 空气为绿色氧化剂, 1-丁胺作为碱, 在室温, 催化剂用量仅需 1 mol% 的条件下, 就能催化不同取代的端炔合成多种 1,3-二炔, 收率为 83%~99%. 常见的脂肪族乙炔的反应活性低于芳香族乙炔, 但增加碱量和反应时间也以 96% 的收率得到产物.

2.5 Chan-Lam 偶联

马宁等^[80]通过将铜(II)固定到脯氨酸改性的 PANF 上, 制备了催化剂 $\text{CuCl}_2\text{@PAN}_{\text{PA-2F}}$ (**31**), 活性铜位和合适的疏水基团构成了新型微环境. 将 $\text{CuCl}_2\text{@PAN}_{\text{PA-2F}}$ 用于催化芳基硼酸与咪唑的 Chan-Lam 偶联反应, 合成了 *N*-芳基咪唑类化合物, 催化剂表现出优异的催化性能, 反应收率在短时间内可达 98%, 催化剂的活性受铜负载量的影响较大. 各种取代芳基硼酸与咪唑的反应进展顺利, 以 72%~98% 的收率得到产物(Eq. 20). 几种取代咪唑也以 85%~93% 的收率生成了偶联产物. 该催化剂在芳基硼酸和对甲苯磺酰叠氮合成 *N*-芳基磺胺的反应(Eq. 21)中也表现出了良好的活性, 最终以 83%~94% 的收率获得了一系列产物. 与合成 *N*-苯基咪唑的其它催化剂相比, $\text{CuCl}_2\text{@PAN}_{\text{PA-2F}}$ 具有较高的反应活性和催化反应的最短时间, 但同时也存在反应需要加热的劣势(表 3).

2.6 炔、二卤甲烷、胺(AHA)偶联

田红旗等^[81]将杂环卡宾(NHC)稳定的银纳米粒子 (AgNPs)负载到 PANF 上, 通过改变官能度和 NaBH_4 的



还原时间, 成功地调节了 AgNPs 的粒度(11 nm), 最终得到催化剂 PANF-NHC@Ag (**32**), PANF 载体和 NHC 配体之间的协同作用稳定了 AgNPs, 并防止其产生聚集. 催化剂用于催化炔烃、卤代烷烃和胺之间的 AHA 偶联反应, 生成炔丙基胺(Eq. 22), 催化剂表现出高活性, 反应可在无溶剂下平稳进行. 此外, 催化剂可以重复使用 8 次以上, 未出现银浸出, 反应在连续流动工艺(Scheme 7)中也能以 95% 的收率得到产物.

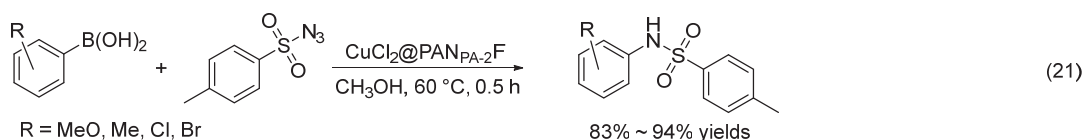
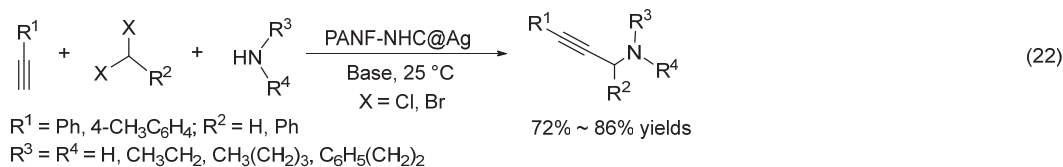


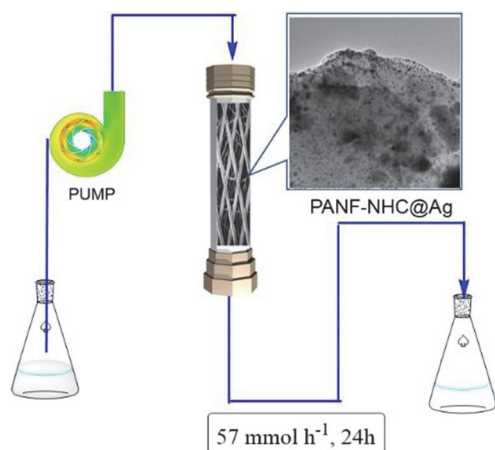
表 3 合成 *N*-苯基咪唑的 Chan-Lam 偶联反应中不同催化体系的比较

Table 3 Comparison of different catalytic system in Chan-Lam coupling reaction for the synthesis of *N*-phenylimidazole

Entry	Catalyst	Reaction condition	Yield ^a /%	Reuse time	Ref.
1	SiO ₂ -NHC-Cu	MeOH, 50 °C, 3 h	90	6	[125]
2	Ps-Cu	MeOH, 40 °C, 10 h	99	5	[126]
3	Cu@PI-COF	MeOH-H ₂ O, r.t., 8 h	87	8	[127]
4	Cu-(tpa)MOF	EtOH, Et ₃ N, r.t., 12 h	99	5	[128]
5	Cu ₃ (BTC) ₂	EtOH, Et ₃ N, 60 °C, 12 h	92	4	[129]
6	Cu-doped CoFe ₂ O ₄	MeOH, Et ₃ N, r.t., 5 h	92	7	[130]
7	URJC-1-MOF	DMF, K ₂ CO ₃ , r.t., 15 h	61	5	[131]
8	CuO NPs	MeOH-H ₂ O, r.t., 10 h	88	6	[132]
9	CuCl ₂ @PAN _{PA-2F}	MeOH, 60 °C, 3 h	98	5	[80]

^a Yields under their optimal experimental conditions.

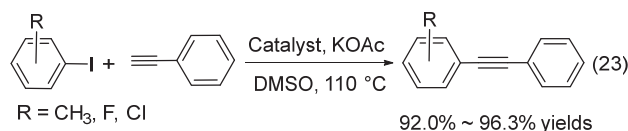


图式 7 连续流动过程的示意图^[81]

Scheme 7 Schematic representation of the continuous-flow process^[81]

2.7 Sonogashira 偶联

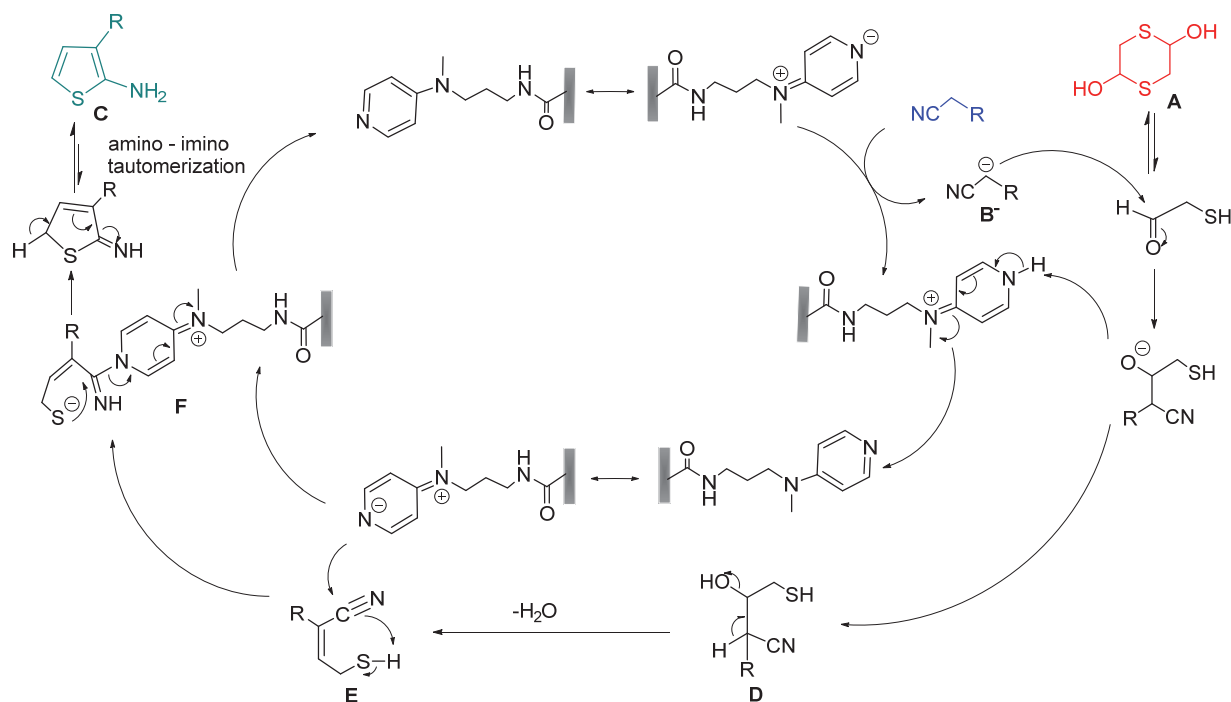
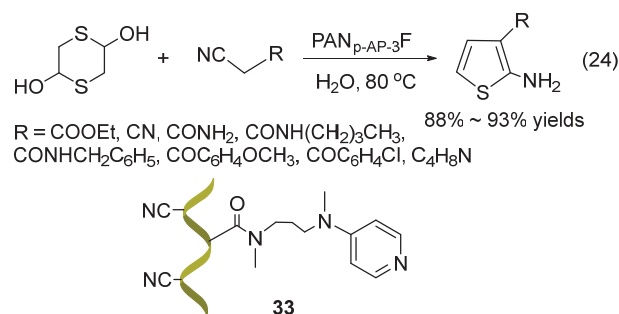
Sonogashira 偶联作为一种构建 C—C 键的交叉偶联反应^[82], 已被广泛用于合成天然产物、药物和聚合物材料^[83-86]. 齐陈泽课题组^[60]制备的 Pd/PrePAN 纤维毡(**25**)也被成功应用于芳基碘化物与苯乙炔的 Sonogashira 偶联反应(Eq. 23), 并以 92.0%~96.3% 的优异收率得到产



物. 此外, 催化剂可循环使用 5 次, 其稳定性归因于钯与席夫碱基团的强螯合.

2.8 Gewald 反应

Gewald 反应是一种高效合成 2-氨基噻吩类化合物的重要方法, 2-氨基噻吩衍生物广泛用于生产各种药物、染料、导电聚合物及生物诊断试剂等^[87-90]. 陶敏莉课题组^[91]报道了一种氨基吡啶功能化的 PANF 催化剂 PAN_p-AP-3F (**33**), 并将其用于高效催化水中 2,5-二羟基-1,4-二噻烷和活性腈的 Gewald 反应, 制备了相应的 3-取代 2-氨基噻吩(Eq. 24). 催化体系有广泛的底物范围, 具有脂肪链或脂肪环的三种活性腈可以获得 90%~93% 的收率, 并且带有芳环的活性腈也有较高的反应性. 作者提出了此反应可能的机理(Scheme 8), 氨基吡啶部分和纤维上的氨基形成的特殊微环境增加了氨基吡啶的亲核性, 使反应物更容易聚集. 吡啶部分不仅作为 Brønsted 碱, 而且还是反应的亲核试剂.

图式 8 PAN_p-AP-3F 催化 Gewald 反应的可能机理

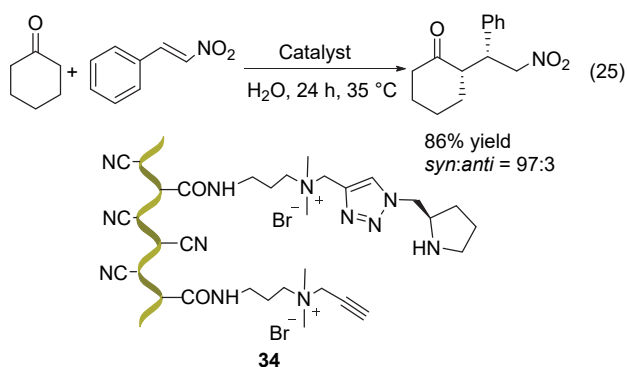
Scheme 8 Possible mechanism for the Gewald reaction catalyzed by PAN_p-AP-3F

张文勤课题组^[43]报道的一种具有较高机械强度的碱性纤维催化剂 C-PANF-Na (15), 并成功将其应用于 2,5-二羟基-1,4-二噻烷与氰基乙酸乙酯的 Gewald 反应, 反应收率为 74%~98%. 使用不同类型的活性腈反应都能以 80%以上的收率生成产物, 含吸电子基团的芳环会增强氰基的活性, 从而促进反应, 含给电子基团的芳环则相反.

3 加成反应

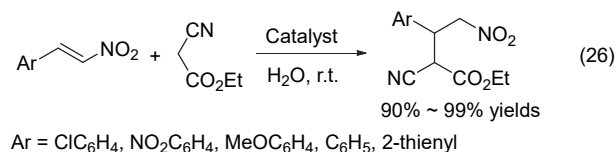
3.1 Michael 加成

王光伟课题组^[92]制备了手性吡咯烷功能化的 PANF 催化剂 34, 他们选择 1,2,3-三唑作为 PANF 和吡咯烷之间的连接体, 季铵和吡咯烷共同构建了离子微环境. 催化剂被应用在环己酮与 β -硝基苯乙烯的不对称 Michael 加成反应中(Eq. 25). 作者证明反应是在溶剂水中进行的, 而不是之前人们所认为的油水界面. 在反应中加入了不同的酸作助催化剂, 发现有机酸显著提高了反应活性和对映选择性, 然而无机酸却得到相反的效果. 降低反应温度可以有效提高对映选择性, 但会抑制反应活性. 催化剂催化的一系列硝基苯乙烯反应都能顺利进行, 并以 83%~96%的收率及 83%~99%的对映选择性得到产物.



陶敏莉课题组^[42]将设计的几种季铵盐功能化的纤维催化剂 PAN_{QAB}F (14)用于催化各种硝基烯烃和氰基乙酸乙酯的 Michael 加成反应(Eq. 26), 除含蔡取代的硝基

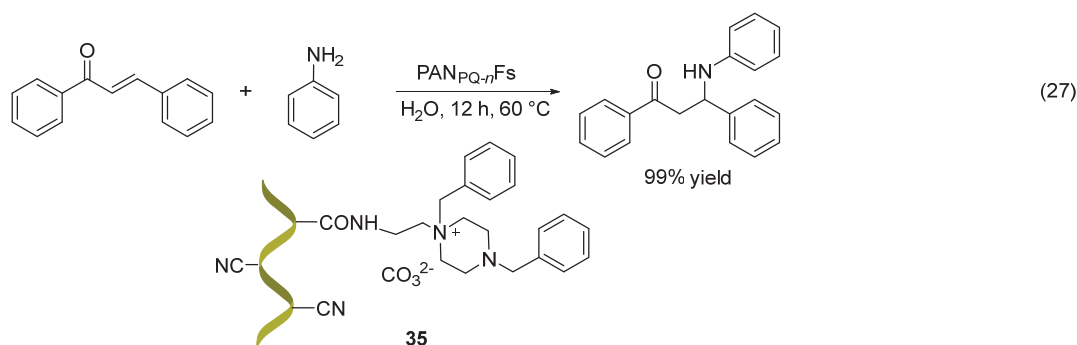
烯炔外, 其他吸电子或给电子基团对收率影响不大, 各种底物反应的收率均在 90%以上.

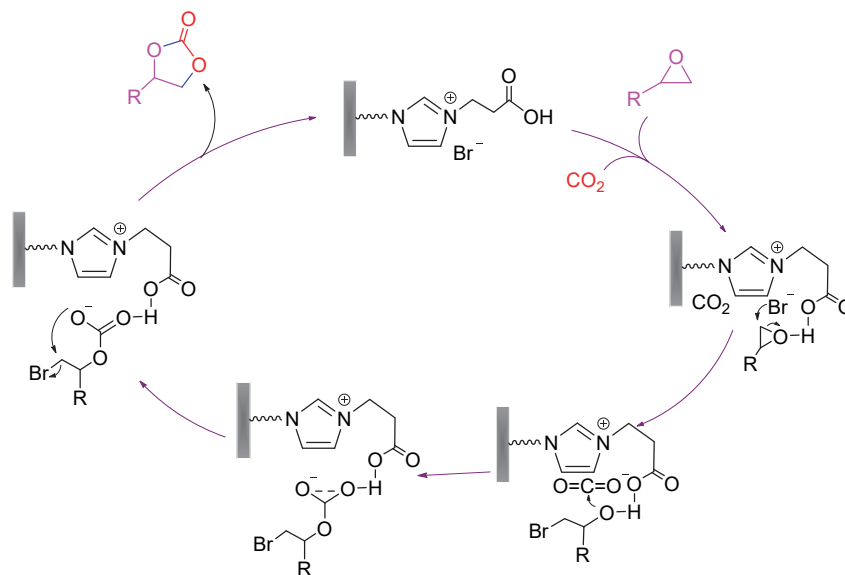


马宁等^[93]通过两步法合成了季胺(QA)和叔胺(TA)双官能化的纤维催化剂 PAN_{PQ-n}Fs ($n=0.1\sim1$) (35), 其中 TA 作为催化活性中心, QA 位于催化中心的链内, 通过改变反应时间来调整纤维中 QA 和 TA 的比例, 构建了具有疏水内层和亲水外层的特殊微环境. PAN_{PQ-n}Fs 可用于催化 Aza-Michael 加成反应, 以苯胺与查尔酮在水中的反应(Eq. 27)为模型, 考察了催化剂的催化性能. 随着 QA 含量的增加, 催化剂的催化性能逐渐提高, 当 QA 与 TA 的物质的量之比为 1:1 时, 催化性能最好, 收率可达 99%. QA 和 TA 在反应中表现出协同效应, 形成的微环境有利于产物的生成与离开. 催化剂中的阴离子对其性能有很大影响, 当阴离子是碳酸根时, 催化活性最高. 催化剂还具有好的溶剂选择性, 反应仅在水中高效进行. 此外, 催化体系底物范围广, 无副产物生成.

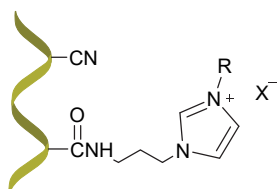
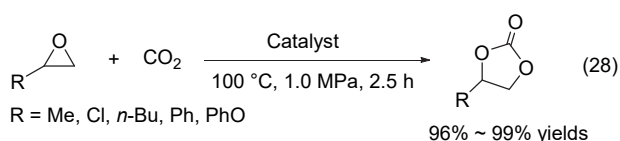
3.2 环加成

CO₂ 与环氧化物的环加成反应会生成有机碳酸酯, 有机碳酸酯可作为良好的非质子极性溶剂、精细化工中间体和聚碳酸酯的前体^[94-95]. 史显磊课题组^[96]设计了一系列 PANF 负载的咪唑基离子液体催化剂(36a~36e), 首先将咪唑基团固定到 PANF 上, 随后以不同类型的卤化物为盐化试剂, 得到了 5 种 PANF 负载的咪唑离子液体催化剂. 催化剂用于催化在无金属和无溶剂的条件下 CO₂ 与环氧化物的高效环加成反应(Eq. 28). 可能的反应机理如 Scheme 9 所示, 配有较长连接链的离子液体可以随着试剂摆动, 有利于底物的分子碰撞. 离子液体中的羟基会通过形成氢键来加速环氧化物的开环反应, 并且羟基和咪唑之间合适的链长也可能有利于开环中



图式 9 CO_2 与环氧化物环加成反应的可能机理Scheme 9 Possible mechanism of the cycloaddition of CO_2 with epoxides

间体的形成. 此外, 纤维表面被催化活性中心包围的多余氰基对反应试剂具有良好的浸润性, 这可以促进活性中心与底物的接触, 进一步提高催化性能. PANF-CEIMBr (**36d**)被筛选为最佳催化剂, 其离子液体的负载量高达 $1.90 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 催化反应的收率可达 98%, 具有不同类取代基的环氧化物都可以顺利地以高收率得到几乎 100%顺式结构的产物. 但空间位阻对反应活性具有显著影响, 这可能是由于其在催化过程中阻碍了 Br^- 的亲核攻击. PANF-CEIMBr 在克级反应下循环使用 21 次后仍能保持原始 PANF 的 72.3% 的机械强度, 并且活性没有明显损失(表 4), 这显示出其良好的工业应用前景.



- 36a:** $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{X} = \text{Br}$
36b: $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{X} = \text{Br}$
36c: $\text{R} = \text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{X} = \text{Br}$
36d: $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{X} = \text{Br}$
36e: $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{X} = \text{Cl}$

他们又报道了^[97]一种 PANF 负载季铵盐型催化剂 $\text{PAN}_{\text{T-UDAF-I}}$ (**37**), 催化剂是通过 PANF 进行胺化、季胺化以及离子交换制得的. $\text{PAN}_{\text{T-UDAF-I}}$ 用于催化 CO_2 与

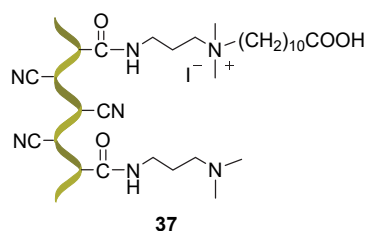
表 4 PANF、PANF-CEIMBr、PANF-CEIMBr-1 和 PANF-CEIMBr-21 的机械性能

Table 4 Mechanical Properties of PANF, PANF-CEIMBr, PANF-CEIMBr-1 and PANF-CEIMBr-21

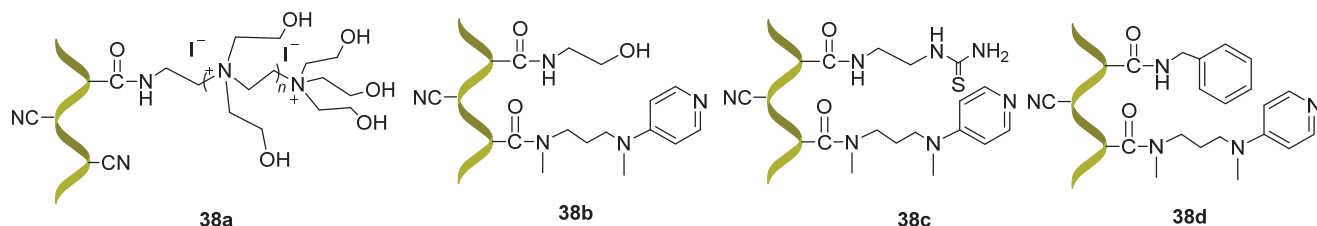
Entry	Fiber	Retention strength/cN	Retention of breaking strength ^a /%
1	PANF	10.56	100
2	PANF-CEIMBr	7.93	75.1
3	PANF-CEIMBr-1	7.91	74.9
4	PANF-CEIMBr-21	7.64	72.3

^a Based on the PANF.

环氧化物的环加成反应, 催化剂用量仅需 0.5 mol%, 反应以 24%~99% 的收率得到了各种取代的环状碳酸酯. 需要注意的是, 催化剂的分离虽然方便, 但由于产物在表面的吸附, 使得催化剂只能循环使用 4 次.

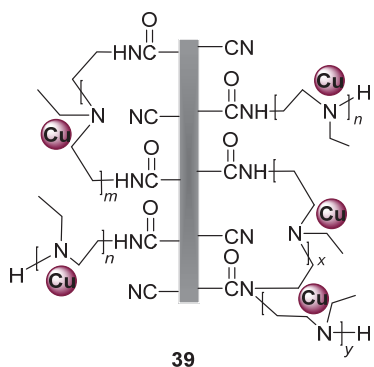
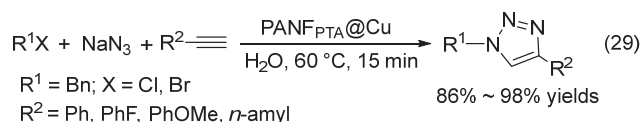


张文勤课题组^[98]开发了几种双功能化 PANF 催化剂. 他们将几种小分子胺固定在 PANF 上, 随后引入氨基吡啶对 PANF 进一步改性, 制得了 PAN_{PIF} (**38a**)、 PAN_{EDF} (**38b**)、 PAN_{UDF} (**38c**)和 PAN_{BDF} (**38d**), 并将几种催化剂用于选择性催化 CO_2 与环氧氯丙烷的反应, 其中苄胺和 N,N' -二甲基- N -(4-吡啶)-1,3-丙二胺(DA)改性的双官能化纤维 PAN_{BDF} 因苄基的低极性微环境而具有



优异的催化活性, 其能有效促进反应物进入催化活性中心. 当 PAN_{BD}F 中苯胺和 DA 的官能度分别为 0.93 和 0.16 mmol·g⁻¹, 催化剂用量仅在 0.1 mol% 的条件下, 反应转化率高达 97%. 催化体系具有良好的底物选择性, 只有具有吸电子取代基的环氧化物才能顺利反应, 并且取代基的吸电子能力越强, 反应活性就越高.

史显磊研究小组^[99]报道了一种具有串联效应的纤维负载铜催化剂 PANF_{PTA}@CuI (39), 催化剂是通过将多级叔胺官能化的 PANF 与 CuI 螯合得到的. PANF_{PTA}@CuI 中铜的负载量为 1.8 mmol·g⁻¹, 其被用于催化末端炔烃与卤化物和叠氮化钠的环加成(CuAAC)反应(Eq. 29), 即使在催化剂用量为 1 mol% 的情况下, 反应也以 95% 的高收率获得产物. 纤维中的叔胺基团与卤化物反应生成的具有相转移能力的铵盐提高了亲核取代反应的活性, 从而有效催化了惠氏环加成反应, 这是一系列的串联效应. 催化体系具有优异的基团耐受性, 多种取代的卤化物与末端炔烃均能有效反应. 此外, 催化剂可以重复使用 10 次以上, 并且该反应在简单的固定床反应器上可以达到克级规模.



段培高等^[73]将催化剂 PANF_{PABuBuX}@CuI (28) 用于催化水中的 CuAAC 反应, 在室温下, 催化剂就表现出较高的催化活性, 以 82%~98% 的收率合成了一系列 1,2,3-三唑类化合物. 该催化体系虽然具有很好的基团耐受性, 但脂肪烃的反应活性低于芳香炔.

4 氧化还原反应

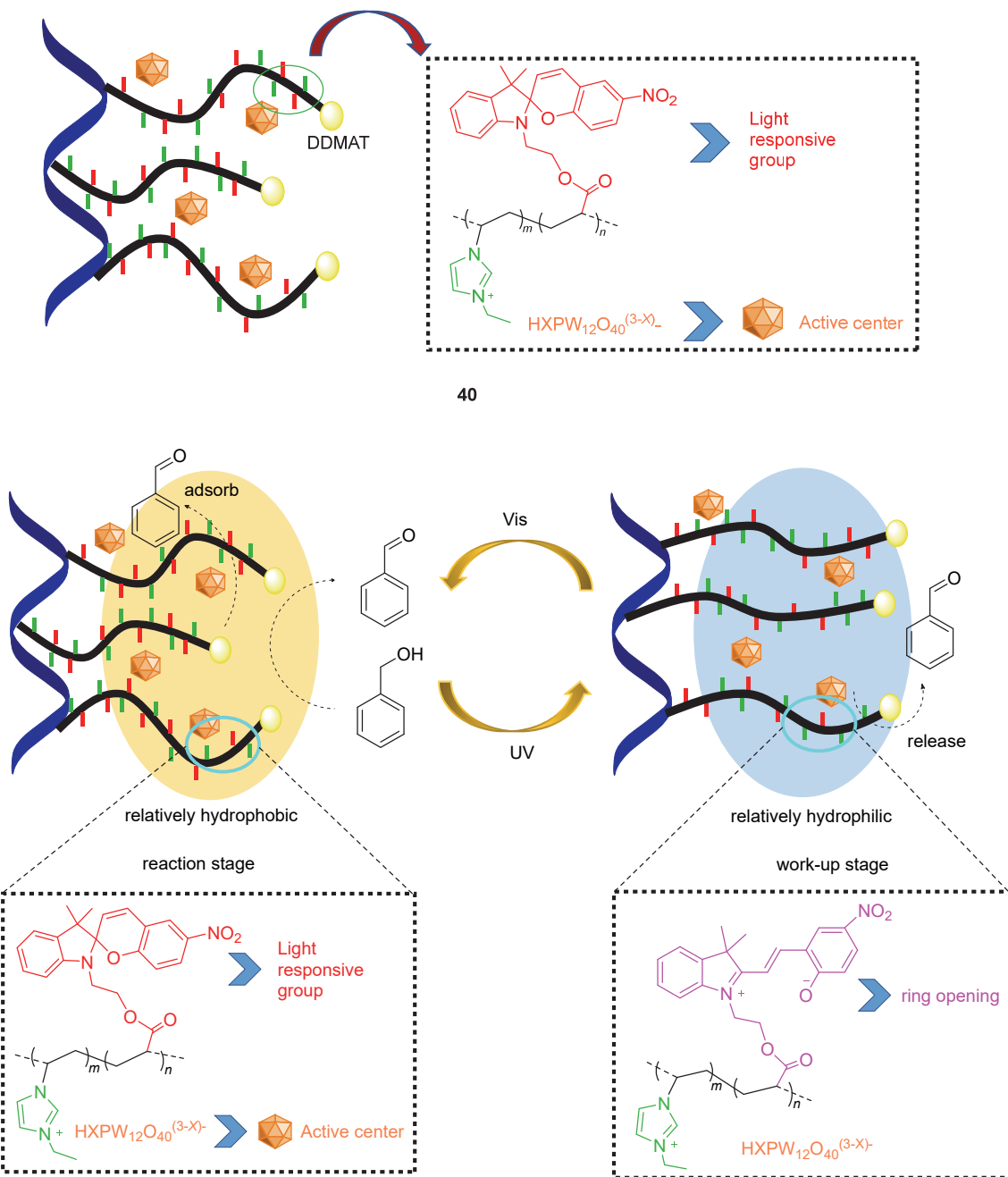
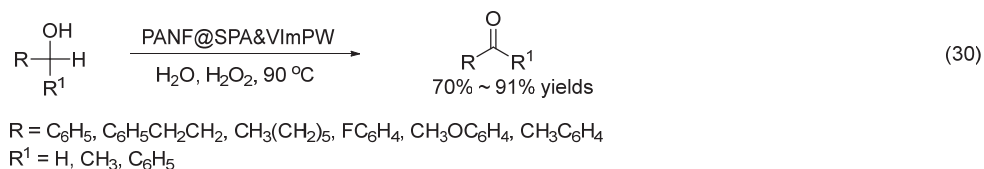
4.1 氧化反应

应安国课题组^[18]通过可逆加成断裂链转移(RAFT)聚合法将具有可逆光响应特性的螺吡喃和功能性离子液体 1-乙基-3-乙基咪唑作为共轭聚合物接枝到 PANF 上, 随后通过离子交换制备了负载 Keggin 型磷酸氢盐的智能光响应催化剂 PANF@SPA&VImPW (40). 通过 RAFT 聚合不仅引入了催化活性位点, 还保留了 PANF 的诸多优点, 催化剂被用于醇的氧化反应(Eq. 30). 作者提出了催化剂催化反应的机理(Scheme 10), 在反应过程中, 催化剂相对疏水, 可以吸附有机底物; 在反应结束时, 通过紫外光使螺吡喃开环而将催化剂切换到相对亲水的状态, 疏水性较低的微环境有利于产物从催化剂表面解吸脱附, 释放到反应体系中, 催化剂相对亲疏水性之间的转换是可逆的. 催化剂能够有效地促进醇的氧化反应, 并以良好到优异的收率(70%~91%)获得氧化产物, 特别是对苯基醇类具有良好的氧化能力. 整个催化过程不需要任何挥发性有机溶剂, 并且催化剂可以循环使用 10 次而没有明显的活性损失. 此外, 可以通过将纤维催化剂缠绕到叶轮上, 很容易地将反应放大到克级, 证明了其在工业领域中的潜力. 通过 RAFT 聚合将催化单体负载到 PANF 上鲜有报道, 该工作作为 PANF 的改性提供了一种新的思路.

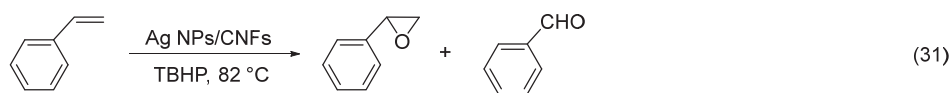
白杰课题组^[100]以 AgNO₃ 和聚丙烯腈作为前驱体, 采用静电纺丝和高温焙烧技术制备了复合纳米纤维催化剂 Ag NPs/CNFs, 粒径为 10~30 nm 的银颗粒均匀分布在纤维中, 催化剂的制备流程如 Scheme 11 所示. 作者考察了 Ag NPs/CNFs 在苯乙烯环氧化反应(Eq. 31)中的催化活性, 苯乙烯主要转化为环氧苯乙烷和苯甲醛. 催化剂对反应具有较高的催化活性, 以异丙醇为溶剂, 苯乙烯转化率达到 59.8%, 环氧苯乙烷选择性为 46.7%, 而苯甲醛的选择性则为 52%. 可能是由于纳米银的高比表面积以及银与纤维之间电子传输的协同作用, 催化剂才有较高的活性.

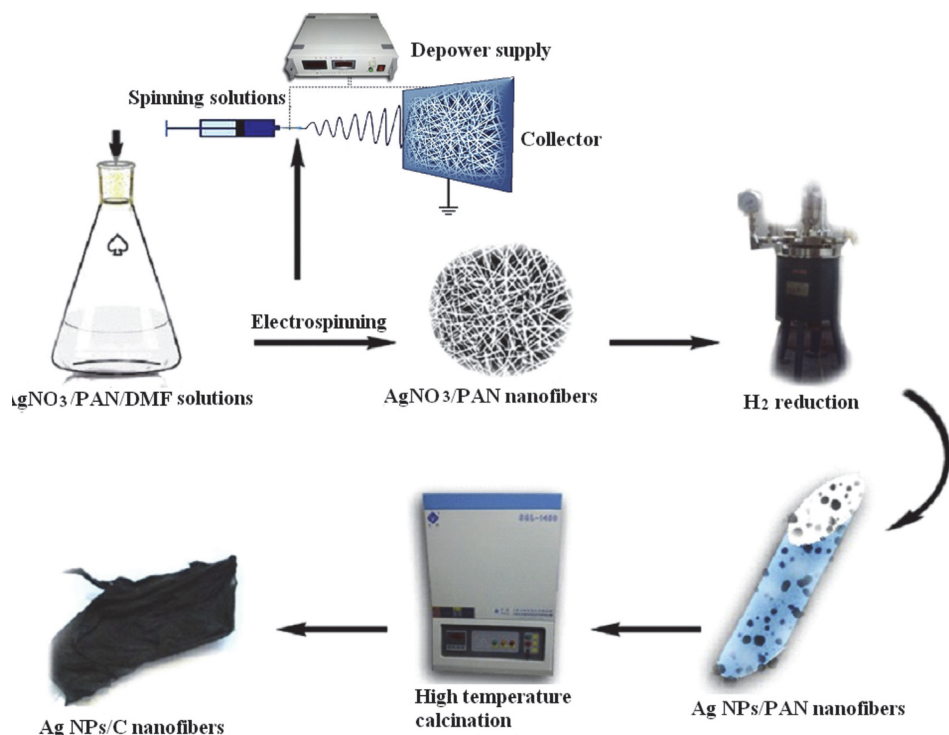
4.2 还原反应

王光伟课题组^[101]设计并合成了负载不同季铵盐的纤维催化剂 PANF-QAS (41), 并以硼氢化钠为还原剂,



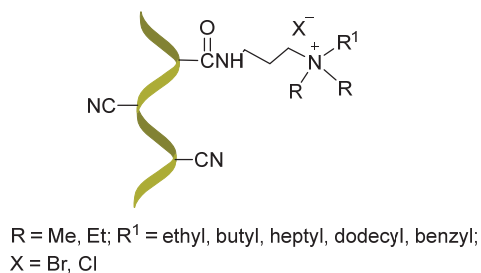
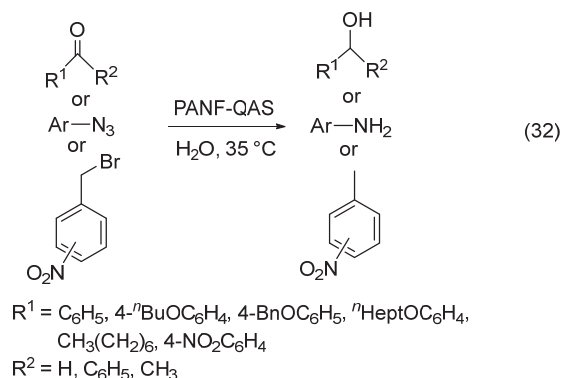
图式 10 PANF@SPA&VImPW 的转化机理
Scheme 10 Conversion mechanism of the PANF@SPA&VImPW



图式 11 Ag NPs/CNFs 的制备工艺流程图^[100]Scheme 11 Scheme of the Ag NPs/CNFs preparation process^[100]

将其用于催化水中醛、酮、芳基叠氮化物和苯基卤化物等多种底物的还原反应(Eq. 32). 具有较长烷基链、较大半径阳离子和亲油官能团的催化剂能加速还原反应, 以优异的收率(91%~99%)得到产物. 由于催化位点负载量的不同, 催化反应的机理可能也不同. 作者提出了催化剂中季铵盐负载的两种模式(图 1), 当催化位点负载量较少时, 独立的季铵活性位点零星分散在载体表面,

形成独立微反应器; 随着负载量的增加, 季铵盐深入到纤维内部的多层聚合物链上, 形成了特殊微环境, 阴离子可以在微环境中自由移动, 这有利于反应中的离子交换. 此外, pH 很大程度上会影响反应收率, 根据 Kreevoy 方程, NaBH_4 的水解随着温度的升高和 pH 值的降低而加快, 而 NaBH_4 的水解程度越高, 对反应越不利.



Arslan 等^[102]通过原子层沉积法将 ZnO 纳米层涂覆在 PANF 上, 然后通过溶胶凝胶反应在纳米层上形成功能性的硫醇基团, 最后将各向异性的钯纳米立方体(Pd NC)修饰到 PANF 上, 最终制得催化剂 $\text{Pd@MPTMS@ZnO@PAN-NF}$, 催化剂的制备过程如 Scheme 12 所示. 催化剂用于在水中催化还原 2,4,6-三硝基甲苯(TNT)的反应(Eq. 33). 由于催化剂的高表面积以及 Pd NC 与 ZnO 表面增加的接触, 催化剂能够快速有效地催化 TNT 的还原, 还原周期仅为 20 s.

陶敏莉课题组^[53]将制备的钯功能化纤维催化剂 $\text{PAN}_{\text{GQA}}\text{F-Pd(0)}$ (**19**)用于催化 4-硝基苯酚还原为 4-氨基苯酚(Eq. 34), 反应条件温和, 转化率高, 收率高达 99%, 而且经过 $\text{PAN}_{\text{GQA}}\text{F-Pd(0)}$ 催化后, 水中 4-硝基苯酚的含量符合标准. 作者基于纤维的微环境提出了催化的机理(Scheme 13), 四氟硼酸根可以通过离子交换在纤维上富集, 增加了纤维表面的还原剂浓度; 随后 4-硝基苯酚通过静电吸引在纤维表层富集, 并接触到大量

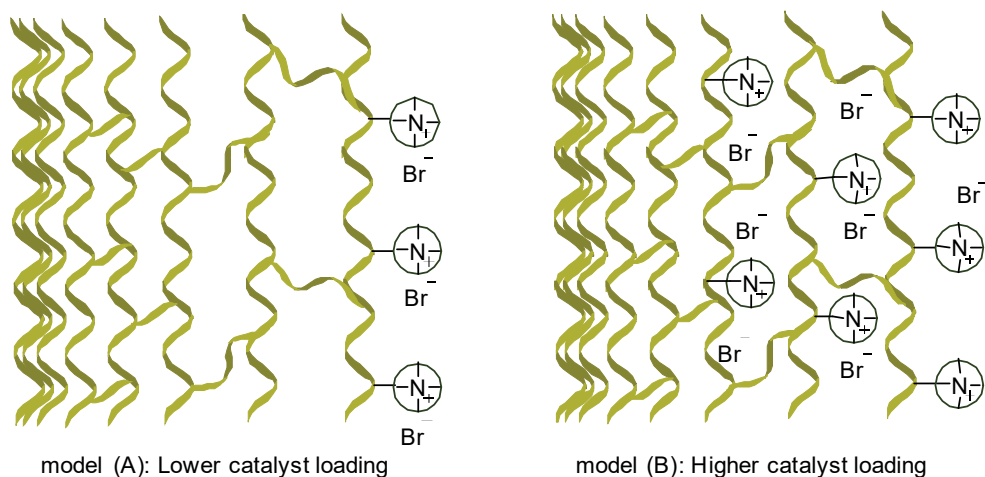
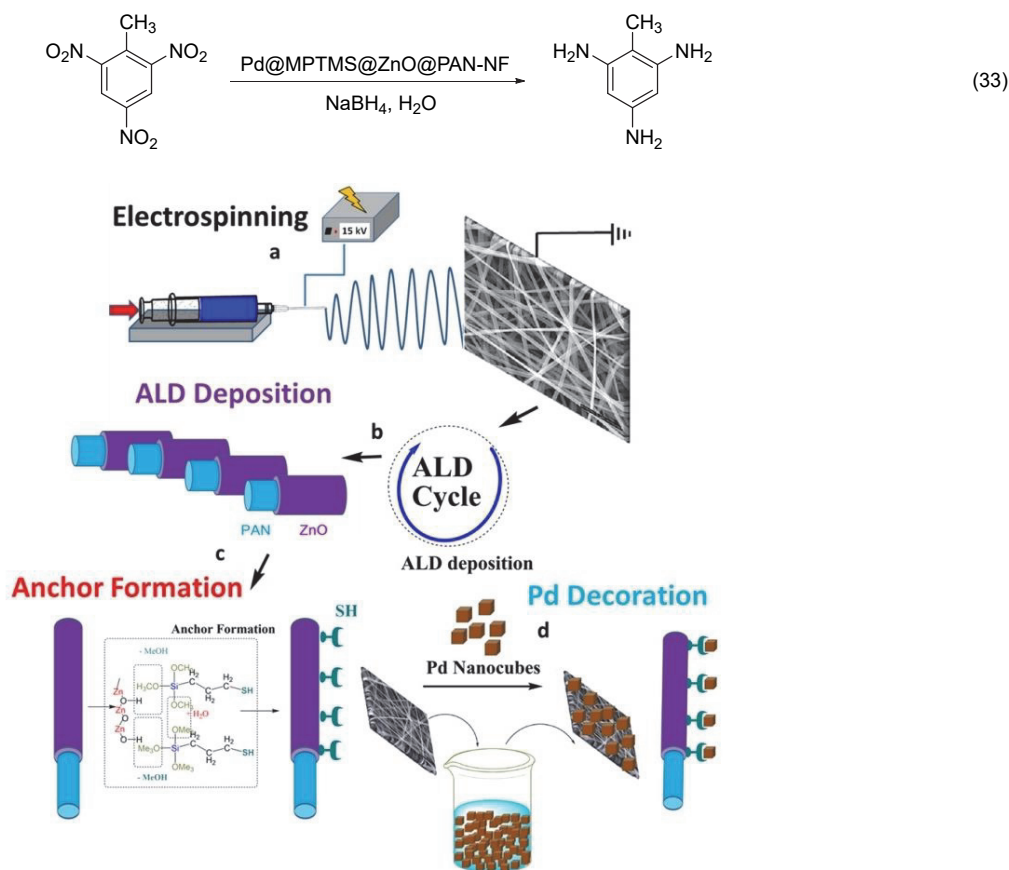
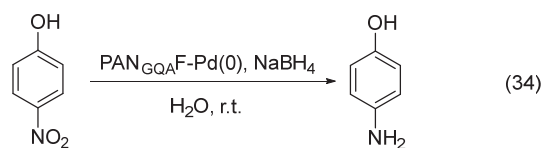


图 1 PANF-QAS 中季铵盐负载的两种模式

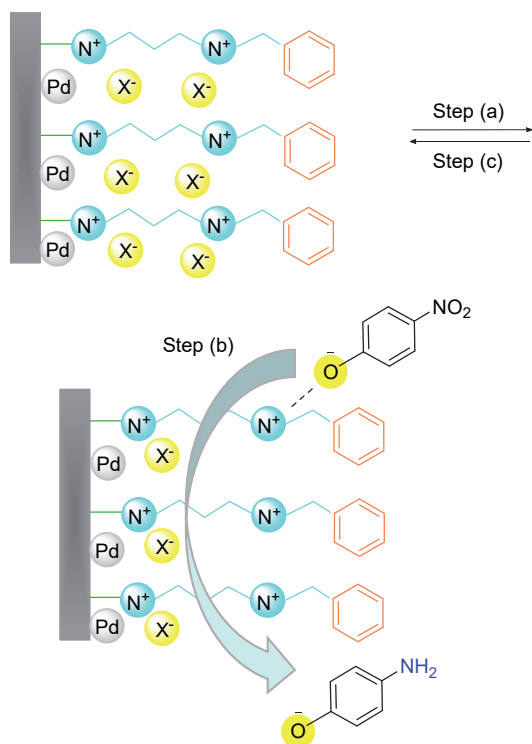
Figure 1 Two modes of quaternary ammonium salt loading in PANF-QAS

图式 12 Pd@MPTMS@ZnO@PAN-NF 的制备工艺流程图^[102]Scheme 12 Scheme of the Pd@MPTMS@ZnO@PAN-NF preparation process^[102]

的硼氢酸根, 从而提高反应活性; 最后 X^- 返回到催化剂中, 反应完成. 功能化纤维在一定程度上起到相转移催化剂的作用. 此外, PAN_{GQAF}-Pd(0) 的催化活性在使用 10 次后几乎没有下降, 当底物用量增加 10 倍时, 收率仍保持在 96%, 这都表明催化剂具有良好的实际应用潜力.



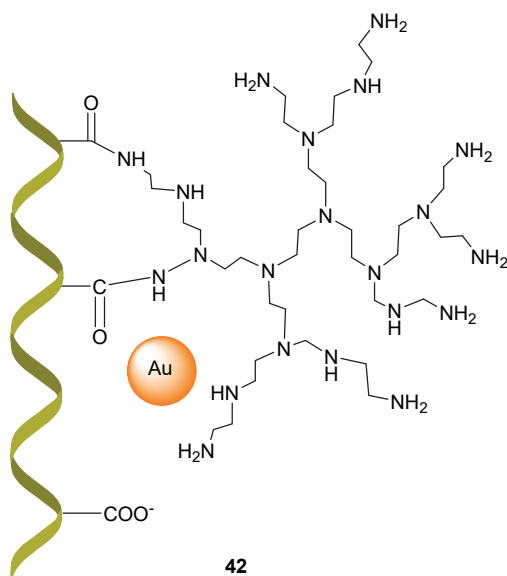
陈宇课题组^[103]在高压釜中通过水介导的水解和酰



图式 13 PANQAF-Pd(0)催化还原 4-硝基苯酚

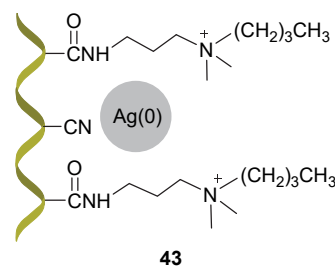
Scheme 13 PANQAF-Pd(0) catalyzed reduction of 4-nitrophenol

胺化反应制备了超支化聚乙烯亚胺(HPEI)改性的纤维(PANF-g-HPEI), 所获得的改性纤维作为小尺寸金纳米粒子(AuNPs)的支持剂和稳定剂, 最后成功负载了直径约为 3.0 nm 的 AuNPs. PANF-g-HPEI 负载的 AuNPs 催化剂(**42**)可作为多相催化还原 4-硝基苯酚的高效催化剂, 具有较低 HPEI 含量的 PANF-g-HPEI 赋予了负载型 AuNPs 较高的催化速率, 催化剂的转化数(TON)高达 5×10^4 , 并且催化剂可以多次重复使用.



42

刘春艳课题组^[104]报道了一种含丁基的季铵化纤维负载 Ag(0)的催化剂 PAN_{QA-C4F}-Ag(0) (**43**), 催化剂能有效催化 4-硝基苯酚的还原反应, 转化率达 99.6%. 季铵基团的静电效应和空间效应有利于 Ag(0)纳米粒子的稳定, 卤素离子可以通过螯合作用稳定纳米粒子, 丁基链则可以通过空间效应分散纳米粒子, 这在相转移催化中发挥着重要作用. 此外, PAN_{QA-C4F}-Ag(0)在重复使用 20 次后, 反应转化率仍高于 99%, 并且 Ag 的保留率适中(53.5%).

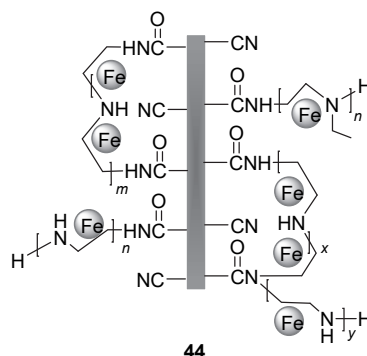
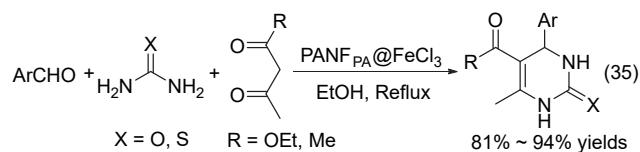


43

5 多组分一锅法反应

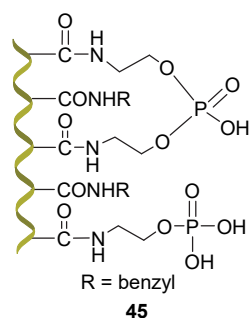
5.1 Biginelli 反应

史显磊课题组^[105]设计了 PANF 负载 Fe(III)的催化剂 PANF_{PA}@FeCl₃ (**44**), 催化剂采用简单的胺化及与水中的 FeCl₃ 络合两步法制备. 催化剂用于催化醛、 β -酮酯和脲或硫脲进行 Biginelli 反应, 合成了 3,4-二氢嘧啶-2-(1*H*)-酮/硫酮类化合物(Eq. 35). 反应体系具有广泛的适用性, 多种取代的芳香醛与脲和 1,3-二羰基化合物反应, 都以良好至优异的收率(81%~94%)合成了一系列取代产物. 此外, 催化剂有良好的稳定性和回收性(超过 10 个循环), 能够有效地应用于克级反应, 并且可以编织成各种反应器所需的形状, 这表明其具有潜在的工业价值.



44

张文勤课题组^[1]制备了磷酸催化位点和疏水苄基协同作用的 PANF 催化剂 **Bn-PAN_{EAP}F (45)**, 并将其用于催化 Biginelli 反应. 各种取代芳香醛与几种酯和脒以 85%~98% 的收率合成了相应产物. 但是以苯甲酰乙酸乙酯为底物, 并未得到预期产物, 推测是由于中间体的大共轭体系太稳定导致的.

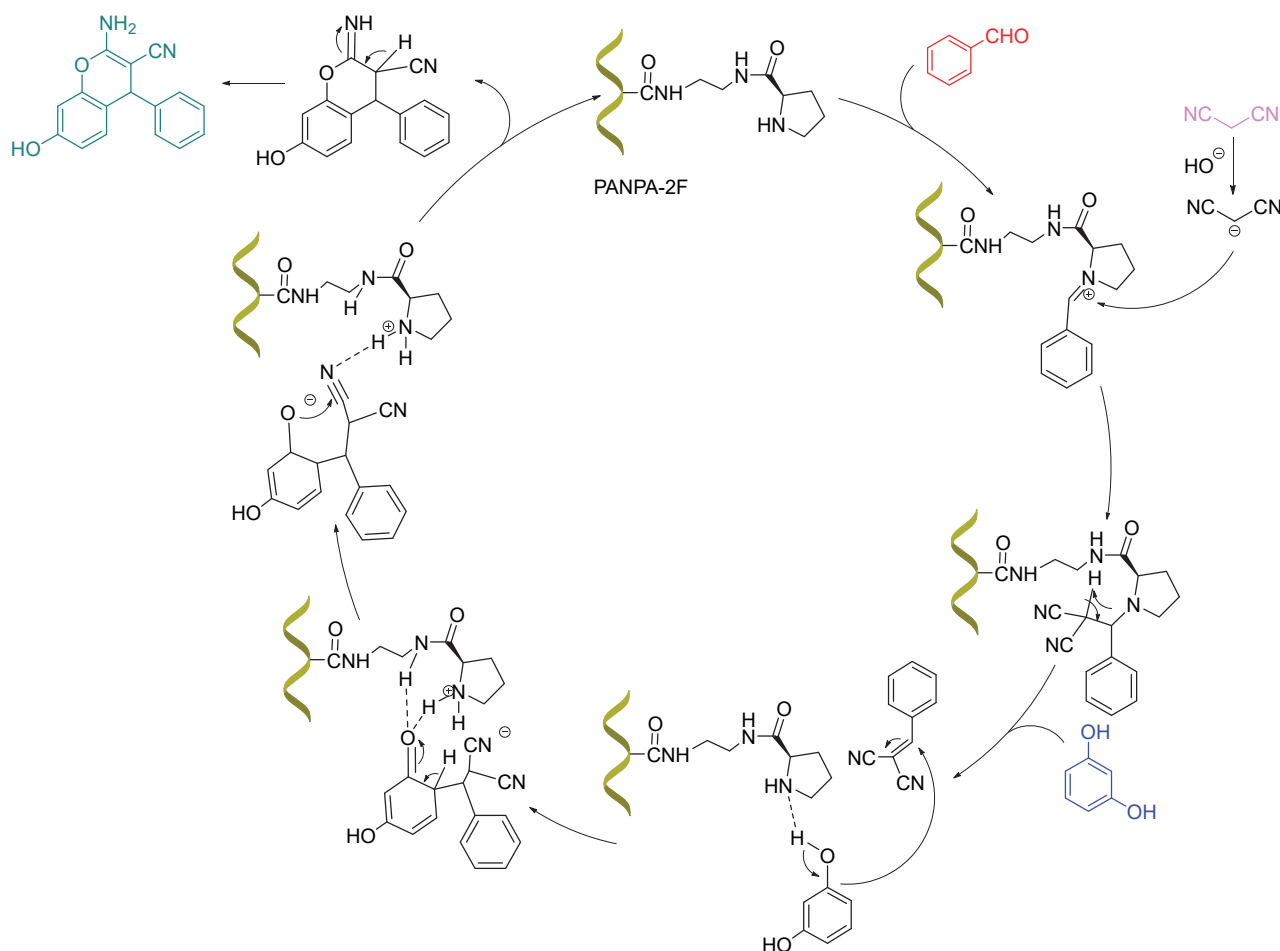


5.2 2-氨基色烯合成反应

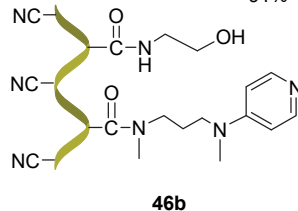
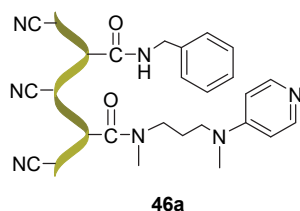
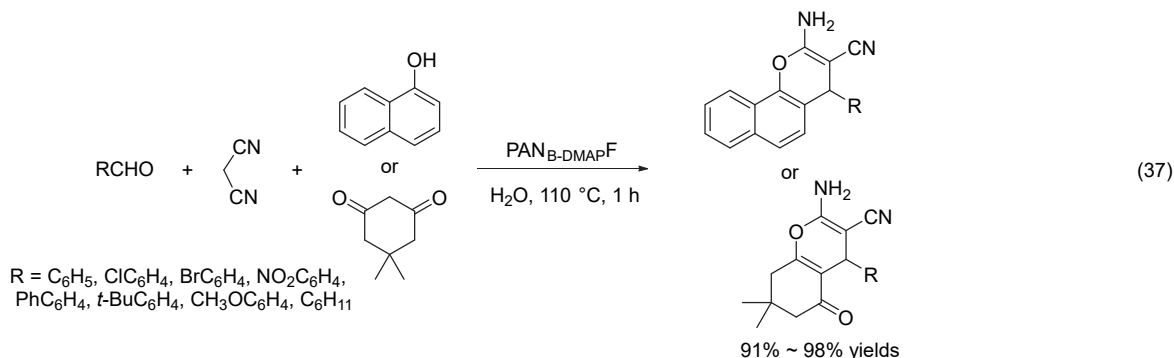
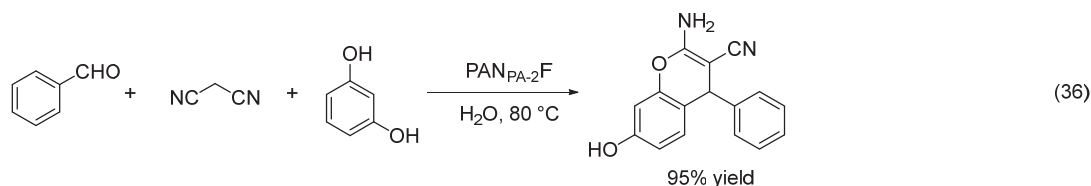
取代 2-氨基-色烯是一类重要的化学物质, 可由一锅三组分法合成, 被广泛应用于化妆品、颜料、光活性材料及农用化学品等领域^[106]. 马宁课题组^[30]通过共价

键合制备了脯氨酸功能化的 PANF 催化剂 **PAN_{PA-2}F (3)**, 并将其用于催化苯甲醛、丙二腈和间苯二酚三组分合成 2-氨基-4*H*-色烯(Eq. 36)的反应中. **PAN_{PA-2}F** 中灵活分散的活性位点和疏水微环境协同催化反应, 水被验证为是最好的溶剂. 带有吸电子和给电子基团的芳香醛都能顺利地反应, 而且收率很高, 杂芳族醛如糠醛和噻吩-2-甲醛反应也以 80% 以上的收率生成相应产物, 并且 1,3-环己酮等二酮类化合物也成功反应. 作者提出了反应可能的机理(Scheme 14), 苯甲醛的羰基与 **PAN_{PA-2}F** 的仲胺部分反应生成活性亚胺中间体, 然后再被丙二腈阴离子攻击生成 **Knovenagel** 产物. 间苯二酚的质子被仲胺部分的 N 位提取, 生成的烯醇通过 Michael 加成作用攻击 **Knovenagel** 产物. 最后, 经过分子内环化和互变异构化生成 2-氨基-4*H*-色烯.

陶敏莉课题组^[107]以 4-二甲氨基吡啶(DMAP)衍生物功能化的 PANF 为模板, 分别引入疏水苯基和亲水羟基来调节其表面性质, 制备了双功能化催化剂 **PA-N_B-DMAPF (46a)** 和 **PAN_E-DMAPF (46b)**. 催化剂用于催化一锅三组分合成 2-氨基-2-色烯的反应(Eq. 37), 表面极

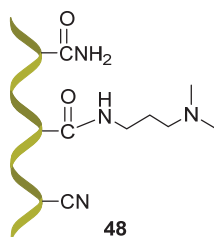
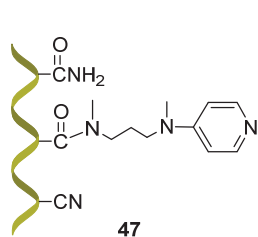


图式 14 制备 2-氨基-4*H*-色烯的可能机理
Scheme 14 Possible mechanism for the preparation of 2-amino-4*H*-chromene



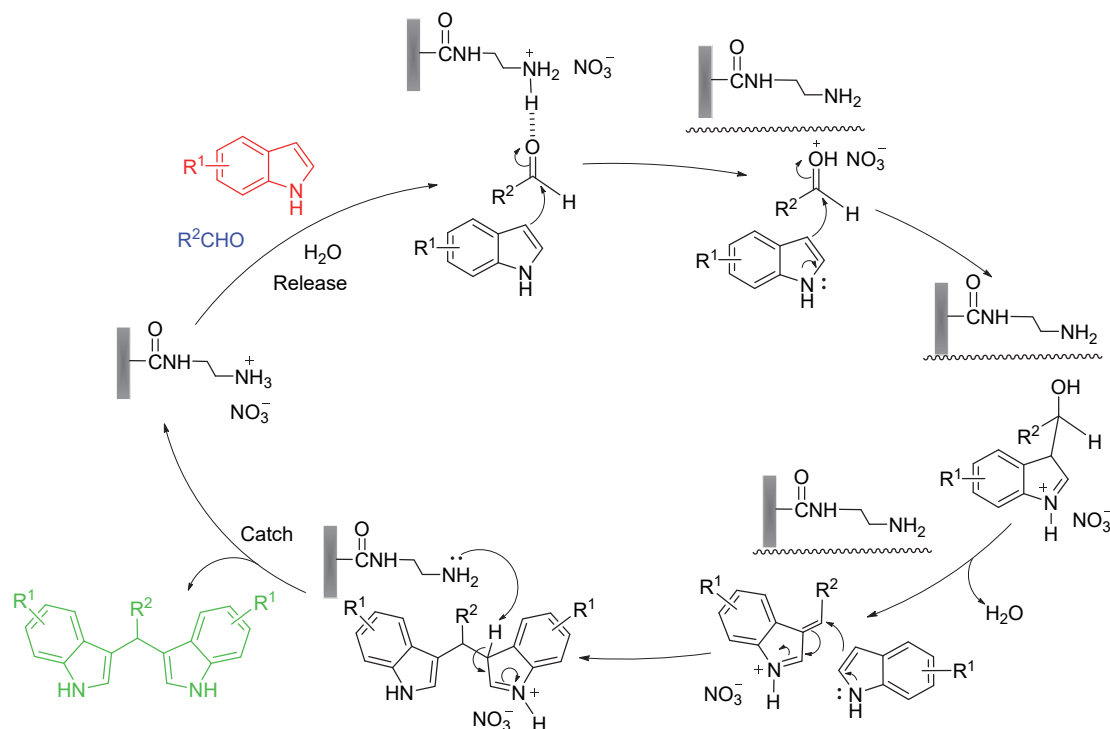
性较低的 $\text{PAN}_{\text{B-DMAF}}$ 具有最高的催化活性、产物选择性和溶剂适用性, 这可能是由于反应物和中间体更容易进入与溶剂极性差异较小的表面微环境, 进而与催化活性位接触, 促进反应. $\text{PAN}_{\text{B-DMAF}}$ 对反应也具有良好的底物适应性, 反应以 91%~98% 的收率得到了一系列产物. 此外, 催化剂可循环使用 8 次, 反应在固定床反应器中放大 50 倍, 产品收率仍高达 98%, 可满足进一步的工业化应用研究.

陶敏莉课题组^[106]制备了一种 DMAP 功能化的 PANF 催化剂 PAN_{DMAF} (**47**), 并将其用于催化醛、丙二腈和 α -萘酚三组分反应合成取代 2-氨基-2-色烯. PAN_{DMAF} 在水和甲醇中表现出良好的催化活性, 但在乙醇和低极性溶剂中未表现出任何催化活性, 水可以启动反应, 而乙醇则关闭反应. 该催化剂可用于催化多种芳香醛反应, 并以 80%~99% 的收率得到产物, 并且催化剂可循环使用 7 次. 他们还报道^[108]了一种简单的叔胺功能化的纤维催化剂 PAN_{Tf} (**48**), 并将其用于合成取代 2-氨基-2-色烯的反应, 以 86%~97% 的收率合成了几种不同的取代产物.

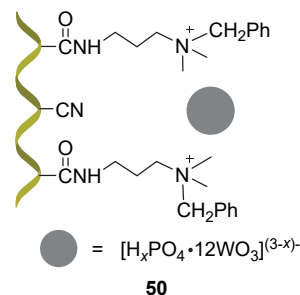
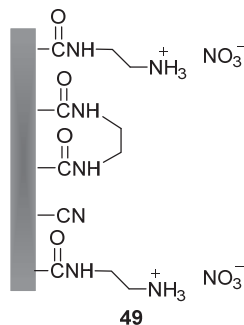
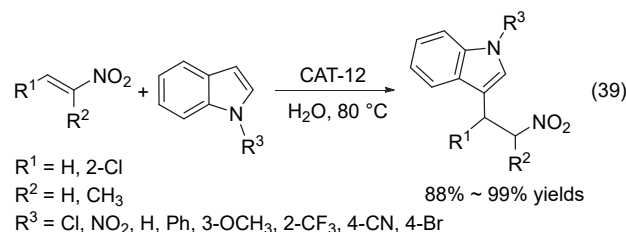
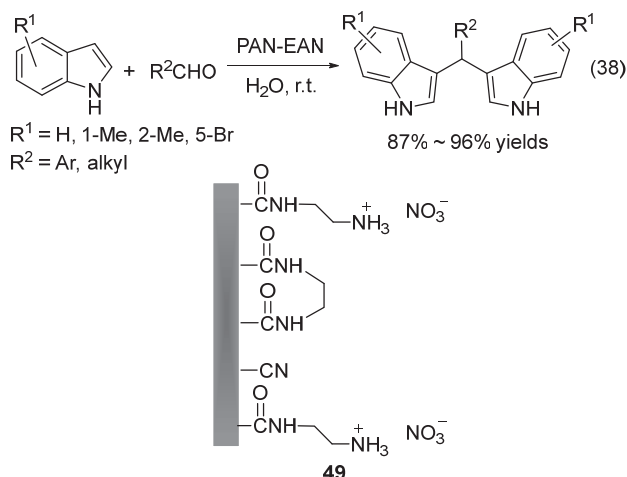


6 Friedel-Craft 烷基化

芳环的 Friedel-Craft 烷基化反应是有机化学中最基本的反应之一, 该反应被广泛应用于合成芳香族化合物. 史显磊课题组^[109]开发了一种新型的 PANF 负载离子液体催化剂 PANF-EAN (**49**), 催化剂 **49** 是通过将胺化后的 PANF 在硝酸水溶液中酸化形成季铵基团得到的, PANF-EAN 被应用在吡啶化合物和醛的 Friedel-Craft 烷基化反应中 (Eq. 38). PANF-EAN 在催化吡啶与苯甲醛反应时, 只有水作为溶剂, 才能以 95% 的高收率得到产物. 作者就反应只能在水中进行这一现象, 提出了一种释放与捕获的机理 (Scheme 15). 纤维的乙基硝酸铵部分可能首先作为 Brønsted 酸来活化羰基, 接着吡啶亲核加成到醛上. 同时, 离解的硝酸盐会稳定阳离子中间体实现第一个“释放”过程. 随后, 另一分子吡啶再次发生亲核加成, 乙胺基捕获质子和硝酸盐完成“捕获”过程, 通过中间体的芳构化得到产物. 水作为极性质子溶剂, 有利于乙基硝酸铵的离子化, 进而促进“释放”过程, 使反应顺利进行, 催化过程把均相催化和多相催化的优点巧妙地结合在一起. 该催化体系具有优异的基团耐受性, 芳族醛、脂肪族醛以及不同取代的吡啶都能有效地反应, 以 87%~96% 的收率得到产物. 但具有较大空间位阻的底物收率较低, 并且脂肪族醛的反应性不如芳族醛. 反应过程可以有效地放大, 并且溶剂水可以回收和重复使用, 而不会造成污染, 这是该体系的一大亮点.



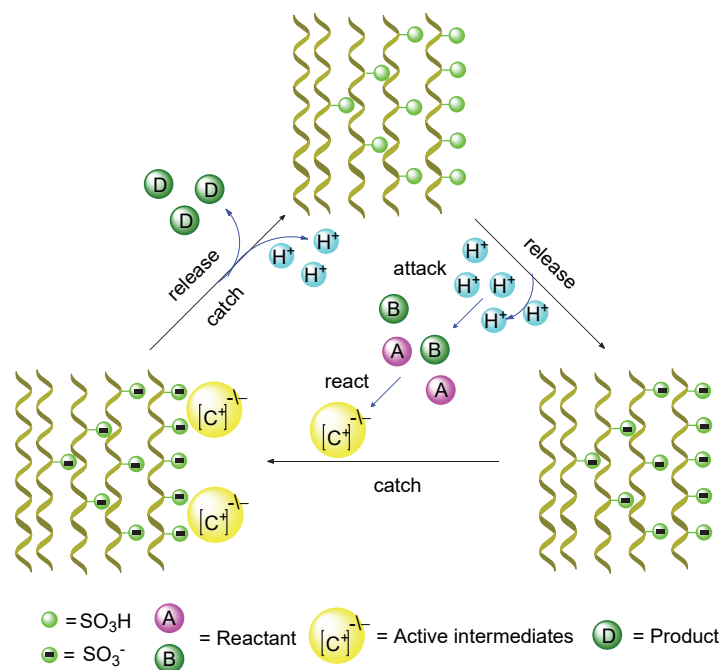
图式 15 可能的“释放和捕获”催化过程
Scheme 15 Possible “release and catch” catalytic process



马宁课题组^[110]设计并制备了季铵盐功能化的 PANF 负载磷钨酸(PTA)催化剂 CAT-12 (**50**), 其中 PTA 是通过离子交换法负载的. 催化剂用于催化吲哚与 β -硝基苯乙烯的 Friedel-Craft 烷基化反应, 合成了 3-(2-硝基烷基)吲哚类化合物(Eq. 39), CAT-12 催化的各种取代硝基乙烯化合物与吲哚的反应收率可达 89%~99%. 由于在反应的第一步形成的碳正离子中间体可以被给电子取代基稳定, 所以底物上的吸电子基团比给电子基团更利于反应.

马宁课题组^[24]将制备的磷酸功能化 PANF 催化剂 PAN_{EOsF} (**17**)用于催化 4-羟基香豆素与芳香醛的

Friedel-Craft 反应, 合成了 3,3'-亚芳基双(4-羟基香豆素)(Eq. 40). 各种取代苯甲醛反应收率都能达到 90%以上, 催化剂在水中疏水底物的富集度最高, 并且纤维表面的静电环境和溶剂效应也有助于提高收率. 作者提出了可能的催化模式(Scheme 16), 第一步, 质子从催化剂上释放并使底物质子化, 形成带正电的活性中间体, 纤维表面则形成带负电荷的静电微环境. 第二步, 由于静电的吸引, 活性中间体集中在纤维表面微环境中, 反应物和中间体的浓度大大增加, 使化学平衡正移. 第三

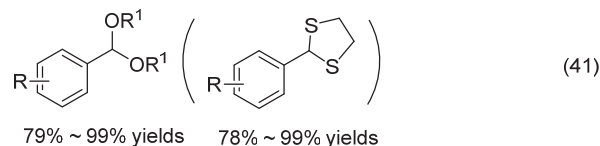
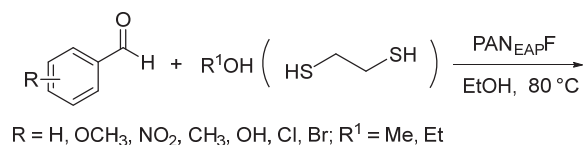
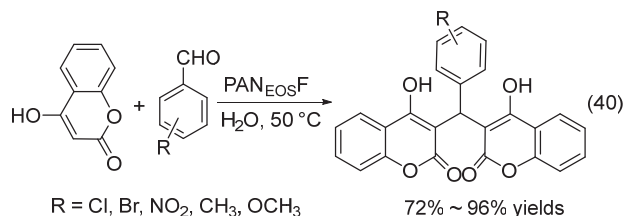


图式 16 基于 PANF 表面静电微环境可能的“释放-捕获-释放-捕获”催化模式

Scheme 16 Possible “release-catch-release-catch” catalytic pattern based on the electrostatic microenvironment of PANF surface

步, 中间体被转化为电子中和产物, 产物被释放出来, 降低了纤维表面产物的浓度, 并使化学平衡正向移动. 最后, 质子回到纤维表面, 实现催化剂的回收. 此外, 催化剂可重复使用 20 次以上, 在放大反应中仍能得到 90% 以上的收率, 表明其有潜在的实际应用价值.

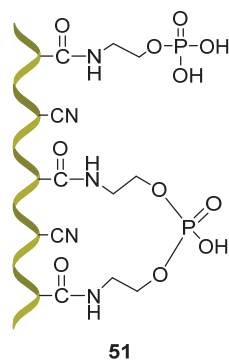
以上, 并且反应在连续流动工艺中达到了 98% 的收率.



7 其它类型反应

7.1 缩醛化反应

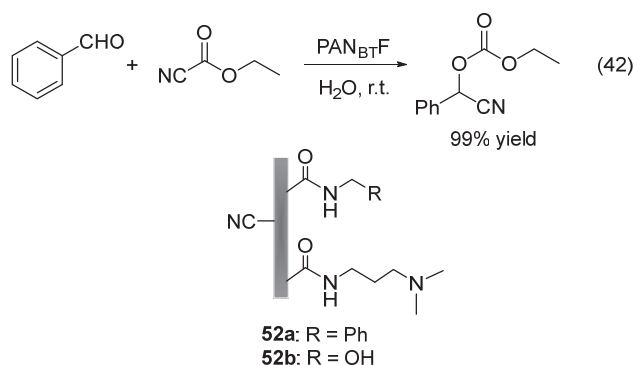
张文勤课题组^[111]报道了一种磷酸官能化的纤维催化剂 PAN_{EAPF} (**51**), 通过改变 POCl₃ 的浓度、反应时间和温度等, 可以把酸的负载量调节到一个很高的水平. PAN_{EAPF} 用于促进醛与不同亲核试剂(如甲醇、乙二醇和 1,2-乙二硫醇)的缩醛化反应(Eq. 41). 各种芳香醛、 α,β -不饱和醛以及脂肪醛都能以高收率生成各种缩醛. 取代基的电子性质和溶剂的极性对反应活性有着重要影响, 带有给电子基团和卤素基团的醛类活性最高, 水是最佳溶剂. 催化剂至少可以重复使用 20 次, 纤维的机械强度仍能达到原纤维的 89%, 催化活性也能保持原始的 93%



7.2 氰基化反应

张文勤课题组^[112]报道了两种叔胺功能化的 PANF 催化剂 PAN_{BTf} (**52a**) 和 PAN_{ETf} (**52b**). 通过苯甲醛与氰基甲酸乙酯在水中的氰基化反应(Eq. 42), 探索了不同胺官能化的 PANF 的催化活性以及表面极性对催化活性的影响. 疏水性较强的苯胺改性的纤维 PAN_{BTf} 比亲水

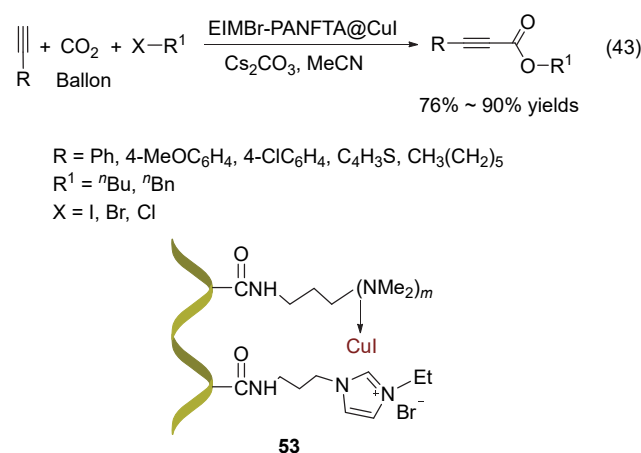
性乙醇胺改性的 PAN_{ET}F 有着更高的催化活性. 催化剂中叔胺基团的含量会影响表面微环境, 当苄基和叔胺基团物质的量之比为 1.5 时, PAN_{BT}F 显示出最高的催化活性, 反应收率达到 99%. 作者提出了氰基化反应可能的两种“微环境促进”机理(Scheme 17), 途径 a 是反应过程中叔胺基氮原子与苯甲醛反应生成中间体 A, 而途径 b 是叔胺基团与氰基甲酸乙酯反应生成中间体 B. 为了确定反应进行的途径, 使用 *N,N*-二甲基丁胺作为 PAN_{BT}F 的替代物在 DMSO-*d*₆ 中催化氰基化反应, 并用 HNMR 监测反应, 观测到属于中间体 B 的新峰, 这表明氰基化反应是通过途径 b 进行的. 此外, 通过 FeSO₄ 检测到了氰阴离子也证明了反应的途径是 b.



7.3 羧基化反应

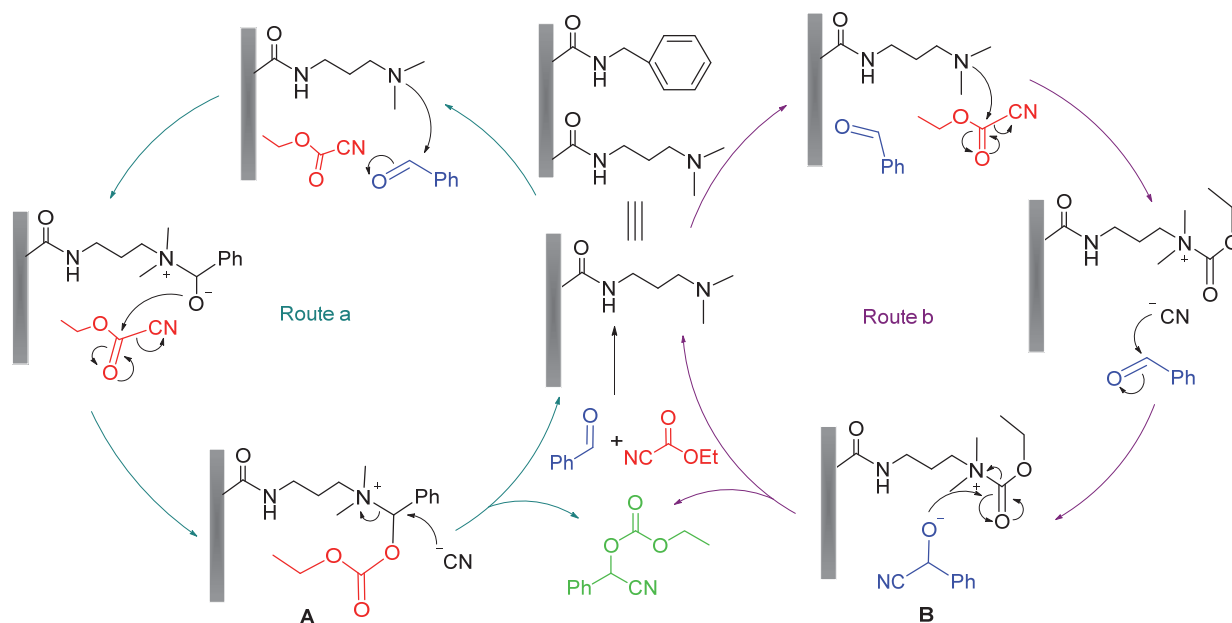
刘宝忠课题组^[113]采用 *N*-(3-氨基丙基)咪唑胺化 PANF, 后与溴乙烷反应形成 PANF 负载的咪唑盐离子液体, 最后叔胺基团与 CuI 进行螯合, 得到 PANF 负载的氮杂环

卡宾(NHC)前体和 Cu(I)复合物的催化剂 EIMBr-PANF_{TA}@CuI (**53**), 催化剂中 NHC 含量为 0.86 mmol·g⁻¹, Cu 负载量为 1.14 mmol·g⁻¹. 催化剂用于催化 CO₂ 与末端炔烃的羧基化反应(Eq. 43), 各种末端炔烃和有机卤化物(除氯化物外)反应都能以 76%~90% 的收率顺利得到产物. 作者提出了反应的可能机理(Scheme 18), NHC 和 Cu(I)有着协同催化的效应, NHC 会捕获和活化 CO₂ 形成 NHC 羧酸盐; 而 Cu(I)会活化末端炔烃形成炔基铜中间体. 二者共同诱导炔烃的亲核碳负离子攻击羧基碳, 形成的新的丙炔酸铜会被卤代炔烃原位酯化, 最后生成 2-炔酸烷基酯产物.

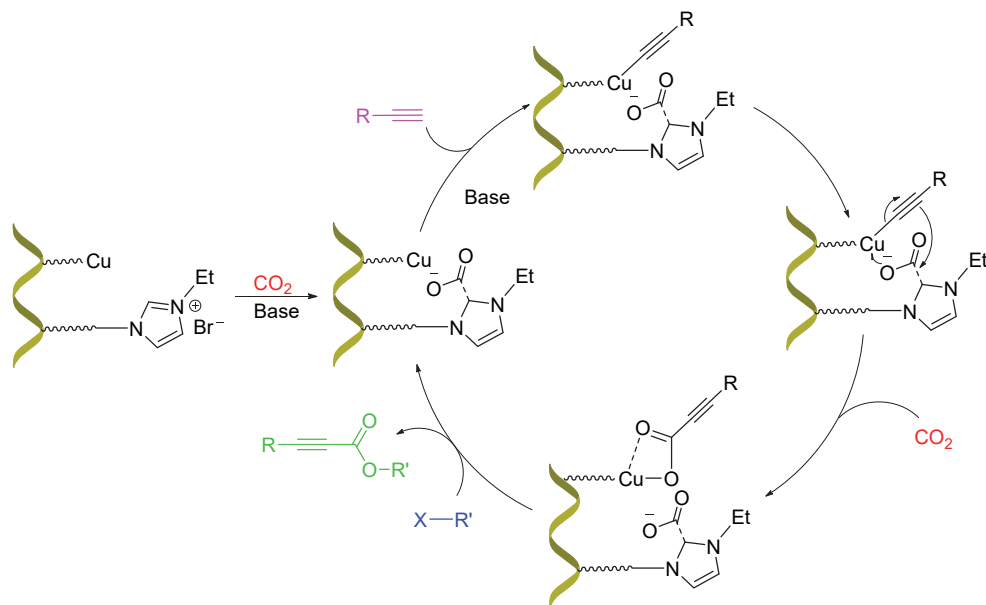


7.4 开环反应

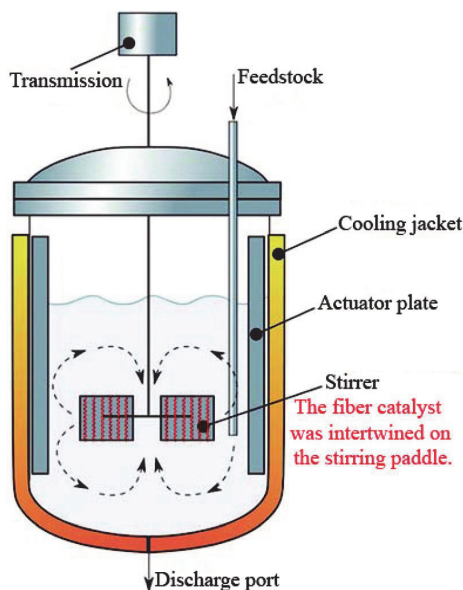
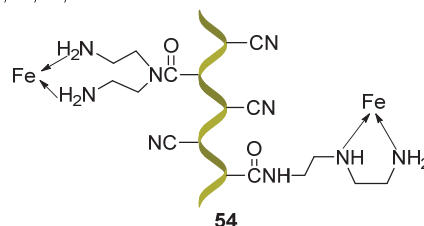
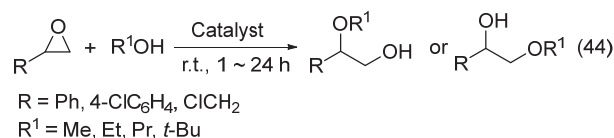
史显磊研究小组^[114]通过二胺胺化 PANF, 再与



图式 17 可能的“微环境促进”催化过程
Scheme 17 Possible “micro-environment promote” catalytic process

图式 18 EIMBr-PANF_{TA}@CuI 催化羧化反应的可能机理Scheme 18 Possible mechanism for the carboxylation catalyzed by EIMBr-PANF_{TA}@CuI

FeCl₃ 反应以固定 Fe(III) 离子, 最后得到 PANF 负载的 Fe(III) 络合物催化剂 PANF_{DTA}@Fe(III) (54), Fe(III) 含量为 0.794 mmol·g⁻¹. PANF_{DTA}@Fe(III) 被用于催化旋转篮式反应器(图 2)介导的各种环氧化物与醇开环反应, 生成了相应的 β-烷氧基醇(Eq. 44). 在环氧苯乙烷与不同类型醇的反应中, 乙醇和甲醇有最高的反应活性, 反应收率为 99%; 而其他醇类(如丙醇和环己醇等)则需要提高反应温度才能获得较高收率. 由于空间位阻不同, 伯醇的反应速度快于仲醇或叔醇. 4-氯苯乙烯氧化物比

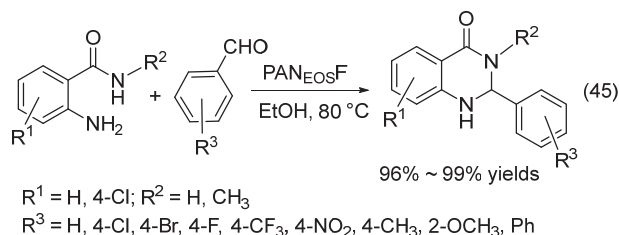
图 2 叶轮中带有纤维催化剂的旋转篮式反应器的示意图^[114]Figure 2 A diagrammatic sketch of the spinning basket reactor with the fiber catalyst in the impellers^[114]

苯乙烯氧化物的收率略低, 表明分子的大小对开环反应的反应性也有影响. 催化剂在 20 个循环后几乎没有明显的活性损失, 并且至少可存储三个月, 催化剂也能有效地应用到克级反应中.

7.5 喹唑啉酮衍生物合成反应

作为喹唑啉酮的衍生物, 2,3-二氢喹唑啉-4(1H)酮类化合物具有很高的生物活性和药用价值^[115-116]. 马宁课题组^[24]将制备的磺酸功能化的 PANF 催化剂 PAN_{EosF} (17)用于催化 2-氨基苯甲酰胺与芳香醛反应, 合成了 2,3-二氢喹唑啉-4(1H)-酮类化合物(Eq. 45). 2-氨基苯甲酰胺和各种取代芳香醛反应时收率为 96%~99%, 含吸电子基团的芳香醛的反应活性略高于含给电子基团的芳香醛. 当 PAN_{EosF} 循环使用 20 次时, 反应收率仍高达 98%, 表明催化剂非常稳定, 并且反应成功地实现了克级生产.

他们^[110]又将制备的季铵盐功能化的 PANF 负载磷酸钨酸催化剂 CAT-12 (50)用于催化合成 2,3-二氢喹唑啉-



4(1*H*)酮. CAT-12 中合适的疏水微环境对底物具有平衡的吸附能力,而具有高相对介电常数的溶剂水由于有助于质子的离解和反应中碳阳离子中间体的稳定,有着最好的反应效果,收率高达 99%. 具有不同取代基的芳香醛和 2-氨基苯甲酰胺反应的收率为 92%~99%,具有吸电子基团的芳香醛比具有给电子的芳香醛更具反应性,因为吸电子基团可以增加醛基对 2-氨基苯甲酰胺亲核攻击的活性. 当底物用量扩大 20 倍时,反应收率仍保持在 98%以上,表明催化剂有潜在的工业价值.

8 功能化聚丙烯腈纤维催化剂中所含催化活性中心的种类

聚丙烯腈纤维功能化材料被用作催化活性中心的载体,催化活性中心主要包含胺、有机碱、酸、季铵基团、咪唑基离子液体和金属催化剂等. 本文提到的具体催化活性中心总结在表 5 中.

表 5 催化活性中心的种类
Table 5 Types of catalytic active centers

Entry	Active center species	Catalyst
1	Tertiary amine group	1a~1b, 5, 8, 16, 48, 52a~52b
2	Secondary amine group	6
3	Proline amides	3, 12
4	Aminopyridine group	7, 10, 33, 38b~38d, 46a~46b, 47
5	Chiral pyrrolidine	34
6	Phosphoric acid group	45, 51
7	Proline group	4, 11
8	<i>L</i> -Lysine	9
9	Sulfonic acid group	17
10	Phosphotungstic acid	4, 50
11	Quaternary ammonium group	13, 14, 35, 37, 41, 49
12	Imidazole ionic liquid	36a~36e
13	Supported metal Cu	21, 28, 30, 31, 39, 53
14	Pd nanoparticles	19, 23
15	Pd complex	20, 22
16	Doping Pd	25
17	Ag complex	26
18	Ag nanoparticles	32
19	Supported metal Au	27, 42
20	Ni complex	29
21	Fe complex	44, 54

9 总结

综上所述,功能化 PANF 具有载体和均相催化剂的双重功能,构建的特殊表面微环境对反应有很强的促进作用,其作为非均相催化剂在有机反应中已得到充分的应用,包括缩合反应、偶联反应、加成反应、氧化还原反应、多组分一锅法反应、开环反应、Friedel-Craft 烷基化反应以及一些特定有机物合成反应等,催化体系大多取得了令人满意的结果,反应收率高,产物选择性高,反应条件温和,功能化 PANF 的分离和回收非常方便,并具有优异的可循环使用性能. 然而,功能化 PANF 仍存在强度会随着改性进行而下降、活性位点会在应用后部分流失、材料比表面积较小以及催化剂用量较多等问题. 因此,设计出更稳定、更高效且更经济的 PANF 催化剂有待研究,可以通过扩大改性的范围,改进改性的方法来制备出更多种类的功能化 PANF,进一步拓宽 PANF 在有机合成领域的应用. 目前,一些功能化 PANF 催化的克级反应已成功应用在连续流式和板式反应器中,但研究大多数还停留在实验室阶段,真正应用于工业化生产的例子少之又少. 充分发挥 PANF 易于缠绕到叶轮或搅拌器上等优势,相信功能化 PANF 在绿色有机合成以及潜在的工业化生产中将得到更好地应用.

References

- [1] Xu, G.; Wang, L.; Li, M. M.; Tao, M. L.; Zhang, W. Q. *Green Chem.* **2017**, *19*, 5818.
- [2] Cole-Hamilton, D. J. *Science* **2003**, *299*, 1702.
- [3] Wang, X. L.; Yang, M.; Zhu, L. J.; Zhu, X. N.; Wang, S. R. *J. Fuel Chem. Technol.* **2020**, *48*, 456.
- [4] Gogoi, P.; Dutta, A. K.; Saikia, S.; Borah, R. *Appl. Catal., A* **2016**, *523*, 321.
- [5] Schulze, J. S.; Migenda, J.; Becker, M.; Schuler, S. M.; Wende, R. C.; Schreiner, P. R.; Smarsly, B. M. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 4107.
- [6] Liu, G. H.; Zong, Z. M.; Liu, Z. Q.; Liu, F. J.; Zhang, Y. Y.; Wei, X. Y. *Fuel Process Technol.* **2018**, *179*, 114.
- [7] Pan, S.; Yan, S.; Osako, T.; Uozumi, Y. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *5*, 10722.
- [8] Baran, T. *J. Mol. Struct.* **2017**, *1141*, 535.
- [9] Lu, X. T.; Li, S. N.; Wang, L. M.; Huang, S. J.; Liu, Z. Q.; Liu, Y. J.; Ying, A. G. *Fuel* **2022**, *310*, 122318.
- [10] Badoga, S.; Sohani, K.; Zheng, Y.; Dalai, A. K. *Fuel Process. Technol.* **2017**, *168*, 140.
- [11] McNamara, C. A.; Dixon, M. J.; Bradley, M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3275.
- [12] Zheng, Y. W.; Zhao, W.; Jia, D.; Cui, L.; Liu, J. Q. *Chem. Eng. J.* **2019**, *364*, 70.
- [13] Zhang, Y. Y.; Sun, Y. L.; Peng, L. F.; Yang, J. Q.; Jia, H. H.; Zhang, Z. R.; Shan, B.; Xie, J. *Energy Storage Mater.* **2019**, *21*, 287.
- [14] Xiao, J.; Wang, L.; Ran, J. R.; Zhao, J. Y.; Tao, M. L.; Zhang, W. Q. *React. Funct. Polym.* **2020**, *146*, 104394.
- [15] Xu, G.; Xu, W. S.; Tian, S.; Zheng, W. J.; Yang, T.; Wu, Y. X.; Xiong, Q. Z.; Kalkhaje, Y. K.; Gao, H. J. *Chem. Eng. J.* **2021**, *416*, 127889.
- [16] Xing, X. L.; Yang, H. X.; Tao, M. L.; Zhang, W. Q. *J. Hazard. Mater.* **2015**, *297*, 207.
- [17] Li, Y.; Abedalwafa, M. A.; Ni, C. F.; Sanbhal, N.; Wang, L. *React. Funct. Polym.* **2019**, *138*, 18.
- [18] Hong, P.; Wang, L. M.; Bai, L. S.; Liu, Z. Q.; Liu, Y. J.; Yang, J. G.; Ying, A. G. *Dyes Pigm.* **2022**, *197*, 109902.
- [19] Liu, X. M.; Li, M. Y.; Han, G. Y.; Dong, J. H. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 2983.
- [20] Shi, X. L.; Xing, X. L.; Lin, H. K.; Zhang, W. Q. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 2349.
- [21] Xu, C. Z.; Du, J. G.; Ma, L. C.; Li, G. W.; Tao, M. L.; Zhang, W. Q. *Tetrahedron* **2013**, *69*, 4749.
- [22] Liu, R. X.; Zhang, B. W.; Tang, H. X. *React. Funct. Polym.* **1999**, *39*, 71.
- [23] Moroi, G.; Bilba, D.; Bilba, N. *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, *84*, 207.
- [24] Xiao, J.; Xu, G.; Wang, L.; Li, P. Y.; Zhang, W. Q.; Ma, N.; Tao, M. L. *J. Ind. Eng. Chem.* **2019**, *77*, 65.
- [25] Li, G. W.; Xiao, J.; Zhang, W. Q. *Dyes Pigm.* **2012**, *92*, 1091.
- [26] Zheng, L. S.; Li, P. Y.; Tao, M. L.; Zhang, W. Q. *Catal. Commun.* **2019**, *118*, 19.
- [27] Polander, L. E.; Barlow, S.; Seifried, B. M.; Marder, S. R. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 9426.
- [28] Kudirka, R. A.; Barfield, R. M.; McFarland, J. M.; Drake, P. M.; Carlson, A.; Bañas, S.; Zmolek, W.; Garofalo, A. W.; Rabuka, D. *ACS Med. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 994.
- [29] Liang, F. S.; Pu, Y. J.; Kurata, T.; Kido, J. J.; Nishide, H. *Polymer* **2005**, *46*, 3767.
- [30] Zhu, H.; Xu, G.; Du, H. M.; Zhang, C. L.; Ma, N.; Zhang, W. Q. *J. Catal.* **2019**, *374*, 217.
- [31] Li, G. W.; Xiao, J.; Zhang, W. Q. *Chin. Chem. Lett.* **2013**, *24*, 52.
- [32] Li, G. W.; Xiao, J.; Zhang, W. Q. *Green Chem.* **2011**, *13*, 1828.
- [33] Li, G. W.; Xiao, J.; Zhang, W. Q. *Green Chem.* **2012**, *14*, 2234.
- [34] Xu, G.; Jin, M. C.; Kalkhaje, Y. K.; Wang, L.; Tao, M. L.; Zhang, W. Q. *J. Cleaner Prod.* **2019**, *231*, 77.
- [35] Hu, Q. Q.; Shi, X. L.; Chen, Y. J.; Han, X. F.; Duan, P. G.; Zhang, W. Q. *J. Ind. Eng. Chem.* **2017**, *54*, 75.
- [36] Li, P. Y.; Liu, Y. Y.; Ma, N.; Zhang, W. Q. *Catal. Lett.* **2018**, *148*, 813.
- [37] Li, P. Y.; Mi, L. W.; Liu, Y. Y.; Zhang, W. Q.; Shi, X. L. *J. Ind. Eng. Chem.* **2020**, *81*, 323.
- [38] Masamune, S.; Choy, W.; Petersen, J. S.; Sita, L. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1985**, *24*, 1.
- [39] Liu, B. Y.; Zhao, D. S.; Xu, D. Q.; Xu, Z. Y. *Chem. Res. Chin. Univ.* **2007**, *23*, 549.
- [40] Xiao, J.; Li, G. W.; Zhang, W. Q. *Chem. Res. Chin. Univ.* **2013**, *29*, 256.
- [41] Zhu, H.; Zhang, C. L.; Ma, N.; Tao, M. L.; Zhang, W. Q. *Appl. Catal., A* **2020**, *608*, 117842.
- [42] Wang, L.; Xu, G.; Xiao, J.; Tao, M. L.; Zhang, W. Q. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58*, 12401.
- [43] Li, P. Y.; Liu, Y. Y.; Wang, L.; Tao, M. L.; Zhang, W. Q. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135*, 45992.
- [44] Zhang, Z.; Wang, M.; Zhang, C. F.; Zhang, Z. X.; Lu, J. M.; Wang, F. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9205.
- [45] Zhou, J. G.; Fang, J. J. *Org. Chem.* **2011**, *76*, 7730.
- [46] Modi, A.; Ali, W.; Mohanta, P. R.; Khatun, N.; Patel, B. K. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2015**, *3*, 2582.
- [47] Laha, J. K.; Patel, K. V.; Tummalapalli, K. S.; Dayal, N. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 10245.
- [48] De Vries, J. G. *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 1086.
- [49] Madasu, S. B.; Vekariya, N. A.; Kiran, M. H.; Gupta, B.; Islam, A.; Douglas, P. S.; Babu, K. R. *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 1400.
- [50] Biffis, A.; Centomo, P.; Del Zotto, A.; Zecca, M. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 2249.
- [51] Jagtap, S. *Catalysts* **2017**, *7*, 267.
- [52] Mpungose, P. P.; Vundla, Z. P.; Maguire, G. E.; Friedrich, H. B. *Molecules* **2018**, *23*, 1676.
- [53] Xiao, J.; Wang, L.; Zhang, H. N.; Ma, N.; Tao, M. L.; Zhang, W. Q. *Chem. Eng. Sci.* **2022**, *247*, 117053.
- [54] Xiao, J.; Zhang, H. N.; Ejike, A. C.; Wang, L.; Tao, M. L.; Zhang, W. Q. *React. Funct. Polym.* **2021**, *161*, 104843.
- [55] Sruthi, P. R.; Anjali, S.; Varghese, N.; Anas, S. J. *Organomet. Chem.* **2020**, *921*, 121354.
- [56] Sruthi, P. R.; Sarika, V.; Suku, A.; Krishnan, A.; Anas, S. *Inorg. Chim. Acta* **2020**, *502*, 119305.
- [57] Xing, G. Y. *Fibers Polym.* **2016**, *17*, 194.
- [58] Shao, L. J.; Liu, J.; Ye, Y. H.; Zhang, X. M.; Qi, C. Z. *Appl. Organomet. Chem.* **2011**, *25*, 699.
- [59] Shao, L. J.; Qi, C. Z. *Appl. Catal., A* **2013**, *468*, 26.
- [60] Shao, L. J.; Qi, C. Z. *Fibers Polym.* **2014**, *15*, 2233.
- [61] Guo, L. P.; Bai, J.; Wang, J. Z.; Liang, H. O.; Li, C. P.; Sun, W. Y.; Meng, Q. R. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2015**, *400*, 95.
- [62] Han, F. S. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5270.
- [63] Zhong, L.; Chokkalingam, A.; Chai, W. S.; Lakhi, K. S.; Su, X. Y.; Lawrence, G.; Vinu, A. *Catal. Today* **2015**, *243*, 195.
- [64] Kundu, D.; Patra, A. K.; Sakamoto, J.; Uyama, H. *React. Funct. Polym.* **2014**, *79*, 8.
- [65] Marziale, A. N.; Jantke, D.; Faul, S. H.; Reiner, T.; Herdtweck, E.; Eppinger, J. *Green Chem.* **2011**, *13*, 169.
- [66] Yu, D. D.; Bai, J.; Wang, J. Z.; Li, C. P. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2016**, *26*, 914.
- [67] Peshkov, V. A.; Pereshivko, O. P.; Van der Eycken, E. V. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3790.
- [68] Huo, X.; Liu, J.; Wang, B. D.; Zhang, H. L.; Yang, Z. Y.; She, X. G.; Xi, P. X. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 651.
- [69] Hashmi, A. S. K. *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 657.
- [70] Jaimes, M. C. B.; Rominger, F.; Pereira, M. M.; Carrilho, R. M. B.; Carabineiro, S. A. C.; Hashmi, A. S. K. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4937.
- [71] Cao, J.; Xu, G.; Li, P. Y.; Tao, M. L.; Zhang, W. Q. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *5*, 3438.
- [72] Cao, J.; Li, P. Y.; Xu, G.; Tao, M. L.; Ma, N.; Zhang, W. Q. *Chem. Eng. J.* **2018**, *349*, 456.
- [73] Hu, Q. Q.; Shi, X. L.; Chen, Y. J.; Wang, F.; Weng, Y. J.; Duan, P. G.

- J. Ind. Eng. Chem.* **2019**, *69*, 387.
- [74] Shi, X. L.; Sun, B. Y.; Chen, Y. J.; Hu, Q. Q.; Li, P. Y.; Meng, Y. L.; Duan, P. G. *J. Catal.* **2019**, *372*, 321.
- [75] Trost, B. M.; Masters, J. T. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 2212.
- [76] Zhang, B.; Wang, Y.; Yang, S. P.; Zhou, Y.; Wu, W. B.; Tang, W.; Zuo, J. P.; Li, Y.; Yue, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20605.
- [77] Gholami, M.; Tykwinski, R. R. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4997.
- [78] Eisler, S.; Slepko, A. D.; Elliott, E.; Luu, T.; McDonald, R.; Hegmann, F. A.; Tykwinski, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2666.
- [79] Shi, X. L.; Hu, Q. Q.; Wang, F.; Zhang, W. Q.; Duan, P. G. *J. Catal.* **2016**, *337*, 233.
- [80] Zhang, C. L.; Zhu, H.; Gang, K. Y.; Tao, M. L.; Ma, N.; Zhang, W. Q. *React. Funct. Polym.* **2021**, *160*, 104831.
- [81] Cao, J.; Tian, H. Q. *Chem.-Asian J.* **2018**, *13*, 1561.
- [82] Sonogashira, K. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 46.
- [83] Paterson, I.; Davies, R. D. M.; Marquez, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *113*, 623.
- [84] Toyota, M.; Komori, C.; Ihara, M. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7110.
- [85] Li, J. Z.; Ambroise, A.; Yang, S. I.; Diers, J. R.; Seth, J.; Wack, C. R.; Bocian, D. F.; Holten, D.; Lindsey, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8927.
- [86] Strachan, J. P.; Gentemann, S.; Seth, J.; Kalsbeck, W. A.; Lindsey, J. S.; Holten, D.; Bocian, D. F. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1191.
- [87] Wang, W. S.; Shanguan, S. H.; Qiu, N.; Hu, C. Q.; Zhang, L.; Hu, Y. Z. *Bioorg. Med. Chem.* **2013**, *21*, 2879.
- [88] Fu, T. L.; Wang, I. J. *Dyes Pigm.* **2008**, *76*, 590.
- [89] Puterová, Z.; Romiszewski, J.; Mieczkowski, J.; Gorecka, E. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 8172.
- [90] Narlawar, R.; Lane, J. R.; Doddareddy, M.; Lin, J.; Brussee, J.; Ilzerman, A. P. *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 3028.
- [91] Li, P. Y.; Du, J. G.; Xie, Y. J.; Tao, M. L.; Zhang, W. Q. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, *4*, 1139.
- [92] Du, J. G.; Shuai, B.; Tao, M. L.; Wang, G. W.; Zhang, W. Q. *Green Chem.* **2016**, *18*, 2625.
- [93] Yuan, X. Y.; Du, H. M.; Zhao, J. Y.; Chima, A. E.; Ma, N.; Tao, M. L.; Zhang, W. Q. *Catal. Lett.* **2021**, *151*, 832.
- [94] Song, Q. W.; Zhou, Z. H.; He, L. N. *Green Chem.* **2017**, *19*, 3707.
- [95] Lang, X. D.; He, L. N. *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 1337.
- [96] Shi, X. L.; Chen, Y. J.; Duan, P. G.; Zhang, W. Q.; Hu, Q. Q. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, *6*, 7119.
- [97] Geng, H.; Zhang, C. L.; Tao, M. L.; Ma, N.; Zhang, W. Q. *J. CO₂ Util.* **2021**, *49*, 101559.
- [98] Li, P. Y.; Liu, Y. Y.; Mi, L. W.; Shi, X. L.; Duan, P. G.; Cao, J. L.; Zhang, W. Q. *Catal. Today* **2020**, *355*, 162.
- [99] Shi, X. L.; Chen, Y. J.; Hu, Q. Q.; Zhang, W. Q.; Luo, C. X.; Duan, P. G. *J. Ind. Eng. Chem.* **2017**, *53*, 134.
- [100] Liu, H.; Bai, J.; Wang, S.; Li, C. P.; Guo, L. P.; Liang, H. O.; Xu, T.; Sun, W. Y.; Li, H. Q. *Colloids Surf., A* **2014**, *448*, 154.
- [101] Du, J. G.; Xu, G.; Lin, H.; Wang, G. W.; Tao, M. L.; Zhang, W. Q. *Green Chem.* **2016**, *18*, 2726.
- [102] Arslan, O.; Eren, H.; Biyikli, N.; Uyar, T. *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 8790.
- [103] Wang, M. L.; Jiang, T. T.; Lu, Y.; Liu, H. J.; Chen, Y. J. *Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 5923.
- [104] Xiao, J.; Wu, Z. Y.; Li, K. L.; Zhao, Z. B.; Liu, C. Y. *RSC Adv.* **2022**, *12*, 1051.
- [105] Shi, X. L.; Chen, Y. J.; Hu, Q. Q.; Wang, F.; Duan, P. G. *J. Ind. Eng. Chem.* **2018**, *60*, 333.
- [106] Zhen, Y. Z.; Lin, H. K.; Wang, S. Y.; Tao, M. L. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 26122.
- [107] Li, P. Y.; Yang, Y.; Mi, L. W.; Gao, K.; Tao, M. L.; Chen, W. H. *Catal. Lett.* **2021**, *151*, 2056.
- [108] Xie, Y. J.; Liu, X. X.; Tao, M. L. *J. Chem. Educ.* **2016**, *93*, 2074.
- [109] Shi, X. L.; Lin, H. K.; Li, P. Y.; Zhang, W. Q. *ChemCatChem* **2014**, *6*, 2947.
- [110] Xiao, J.; Wang, L.; Ran, J. R.; Zhao, J. Y.; Ma, N.; Tao, M. L.; Zhang, W. Q. *J. Cleaner Prod.* **2020**, *274*, 122473.
- [111] Xu, G.; Cao, J.; Zhao, Y. L.; Zheng, L. S.; Tao, M. L.; Zhang, W. Q. *Chem.-Asian J.* **2017**, *12*, 2565.
- [112] Li, P. Y.; Liu, Y. Y.; Cao, J.; Tao, M. L.; Zhang, W. Q. *Chem.-CatChem* **2017**, *9*, 3725.
- [113] Shi, X. L.; Sun, B. Y.; Hu, Q. Q.; Liu, K.; Li, P. Y.; Liu, B. Z. *Chem. Eng. J.* **2020**, *395*, 125084.
- [114] Shi, X. L.; Sun, B. Y.; Hu, Q. Q.; Chen, Y. J.; Duan, P. G. *Green Chem.* **2019**, *21*, 3573.
- [115] Wu, J.; Du, X. L.; Ma, J.; Zhang, Y. P.; Shi, Q. C.; Luo, L. J.; Song, B. A.; Yang, S.; Hu, D. Y. *Green Chem.* **2014**, *16*, 3210.
- [116] Chen, J. X.; Su, W. K.; Wu, H. Y.; Liu, M. C.; Jin, C. *Green Chem.* **2007**, *9*, 972.
- [117] Wu, Z. C.; Wu, Q.; Chen, M.; Tao, T. X. *Asian J. Chem.* **2013**, *25*, 5783.
- [118] Bergbreiter, D. E.; Osburn, P. L.; Frels, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5783.
- [119] Hwang, Y. K.; Hong, D. Y.; Chang, J. S.; Jhung, S. H.; Seo, Y. K.; Kim, J.; Vimont, A.; Daturi, M.; Serre, C.; Férey, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *120*, 4212.
- [120] Tabatabaei Rezaei, S. J.; Shamseddin, A.; Ramazani, A.; Mashhadi Malekzadeh, A.; Azimzadeh Asiabi, P. *Appl. Organomet. Chem.* **2017**, *31*, e3707.
- [121] Kaneko, T.; Tanaka, S.; Asao, N.; Yamamoto, Y.; Chen, M. W.; Zhang, W.; Inoue, A. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 2927.
- [122] Modak, A.; Mondal, J.; Sasidharan, M.; Bhaumik, A. *Green Chem.* **2011**, *13*, 1317.
- [123] Ju, P. Y.; Wu, S. J.; Su, Q.; Li, X. D.; Liu, Z. Q.; Li, G. H.; Wu, Q. L. *J. Mater. Chem.* **2019**, *7*, 2660.
- [124] Zhan, K.; You, H. H.; Liu, W. Y.; Lu, J.; Lu, P.; Dong, J. *React. Funct. Polym.* **2011**, *71*, 756.
- [125] Liu, P.; Li, P. H.; Wang, L. *Synth. Commun.* **2012**, *42*, 2595.
- [126] Islam, S. M.; Salam, N.; Mondal, P.; Roy, A. S.; Ghosh, K.; Tuhina, K. *J. Mol. Catal.* **2014**, *387*, 7.
- [127] Altman, R. A.; Koval, E. D.; Buchwald, S. L. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6190.
- [128] Devarajan, N.; Suresh, P. *ChemCatChem* **2016**, *8*, 2953.
- [129] Anbu, N.; Dhakshinamoorthy, A. *J. Ind. Eng.* **2018**, *65*, 120.
- [130] Dutta, M. M.; Phukan, P. *Catal. Commun.* **2018**, *109*, 38.
- [131] Muñoz, A.; Leo, P.; Orcajo, G.; Martínez, F.; Calleja, G. *Chem.-CatChem* **2019**, *11*, 3376.
- [132] Borah, R. K.; Raul, P. K.; Mahanta, A.; Shchukarev, A.; Mikkola, J. P.; Thakur, A. J. *Synlett* **2017**, *28*, 1177.

(Zhao, C.)