

常温常压下金纳米线催化芳基炔烃与 NaBH₄ 的还原氢化反应

孙满鑫 张卫 姬梦圆 张延华*

(南京工业大学 化学与分子工程学院 南京 211816)

摘要 本工作所报道的芳基炔烃在常温常压下的还原氢化反应, 关键在于使用了硼氢化钠(NaBH₄)作为还原剂和金纳米线(AuNWs)作为催化剂. 在 AuNWs 的用量仅为 0.76 mol% 的条件下, 芳基炔烃可成功被 NaBH₄ 还原, 反应 4 h 后总产率可达 92%, 其主要产物为半氢化烯烃产物. 这一方法推进了芳基炔烃在温和条件下的还原反应研究, 同时为 AuNWs 材料在有机合成领域的应用开辟了新的途径.

关键词 常温常压; 芳基炔烃; 还原氢化; 金纳米线; 硼氢化钠

Ambient Reductive Hydrogenation of Aryl Alkynes with NaBH₄ Catalyzed by Gold Nanowires

Sun, Manxin Zhang, Wei Ji, Mengyuan Zhang, Yanhua*

(School of Chemistry and Molecular Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract The traditional reductive hydrogenation of alkynes usually requires the use of suitable catalysts with high activity, sometimes under harsh reaction conditions like high temperature and high pressure. To improve the reaction efficiency, various catalysts have been developed, such as metallic, nonmetallic, metal-organic frameworks and porous materials, etc. Especially, the efficient catalysts that can catalyze the hydrogenation of alkynes under mild reaction conditions have attracted increasing attention. In recent years, with the rapid development of nanotechnology, more and more nanomaterials have been successfully applied in conventional organic reactions as catalysts, achieving exciting results. Gold nanomaterials are one of the typical metal nanomaterials. Their synthesis and application have always been a hot topic. Gold nanowires (AuNWs) are a unique class of one-dimensional nanostructures with large specific surface areas and multiple active sites, thus exhibiting excellent catalytic efficiency. In this work, AuNWs are applied to the hydrogenation of aryl alkynes with sodium borohydride (NaBH₄) at ambient conditions. The results indicate that C≡C bonds on alkynes are reduced to C=C and C—C smoothly. Here, AuNWs with different length are synthesized by using 1,3,5-triethynylbenzene as the ligand, which effectively reduces the adverse effects of competitive adsorption of ligand and substrate in subsequent catalytic reactions. The reductive hydrogenation was firstly investigated with 4-ethynylbiphenyl (17.8 mg, 0.1 mmol) as the model substrate. The results indicated that the reduction products, including olefins and alkanes, were successfully obtained with AuNWs (0.76 mol%) as the catalyst and NaBH₄ (2 equiv.) as the reducing agent in 1.5 mL of ethyl acetate solvent. By high performance liquid chromatography (HPLC) analysis, the overall yield of products is determined to be 92% after 4 h of reaction, and the molar ratio of olefins to alkanes is 72 : 28. Furthermore, it is noted that the proportion of alkanes increases with the reaction time and surpasses olefins after 12.5 h of reaction. It means that the selectivity of the hydrogenation of alkynes can be adjusted to a certain extent by reaction time. The reaction is applicable to various aryl alkyne substrates, including mono-alkynes, poly-alkynes, heteroaryl alkynes and internal alkynes. In conclusion, AuNWs exhibit high catalytic activity in the reductive hydrogenation of aryl alkynes, thus achieving the transformation under mild reaction conditions. It can be foreseen that AuNWs will have more excellent performances in organic catalysis due to their unique properties.

Keywords ambient condition; aryl alkyne; reductive hydrogenation; gold nanowires; sodium borohydride

1 引言

在传统的 C≡C 键还原氢化反应中, 氢气(H₂)通常被用作还原剂, 并需要金属催化剂在高温/高压的条件下才能进行^[1]. 例如, Li 课题组^[2]使用钨-锌(Pd-Zn)合金纳米催化剂在 100 °C、常压条件下实现了苯乙炔的选择性氢化. 而 Lindhardt 课题组^[3]开发的配体修饰的钌(Ru)

催化剂则需在 90 °C 和 689.5 kPa 条件下才能有效促进类似反应. 显然, 使炔烃还原氢化通常需要苛刻的反应条件, 例如高温和高压, 并且催化剂是必不可少的^[4].

近年来, 越来越多的金属纳米材料因其高活性和高选择性而被应用于催化炔烃的还原氢化反应中^[5]. 其中, 金纳米材料以其高比表面积、良好的催化性能和低毒性而备受关注. 例如, Jin 等^[6]利用纳米多孔金(AuNPore)在

* E-mail: ias_yhzhang@njtech.edu.cn

Received March 31, 2025; published May 9, 2025.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the Start-up Fund from Nanjing Tech University (No. 39837126).

项目受南京工业大学科研启动基金(No. 39837126)资助.

80 °C、常压条件下实现了炔烃与水 and 有机硅烷的高选择性氢化. Xu 课题组^[7]以二氧化钛负载的金纳米粒子(0.5 mol%)为催化剂、甲酸铵为还原剂, 高效完成了炔烃的氢化. 另外, Dupont 课题组^[8]将较小尺寸的金纳米粒子(约 6.6 nm)成功应用于炔烃的还原反应. 这些研究表明, 金纳米材料不仅表现出高催化活性, 而且具有良好的选择性, 这使其在催化炔烃的还原反应中具有显著优势. 然而, 尽管金纳米材料在催化性能上表现出色, 但反应中通常仍需施加高温和高压, 这在某些情况下可能给操作带来不便.

金纳米线(AuNWs)是一种独特的金纳米形貌, 可以通过巯基配体(例如 3-巯基苯甲酸(3-MBA))的参与成功合成^[9]. 得益于其一维结构, AuNWs 相较于其他纳米形貌拥有更高的比表面积和更多的活性位点, 这使得其在有机合成中具有极大的催化潜力. 此外, 常见的炔烃(如 1,3,5-三乙炔基苯)也被成功用于合成超细 AuNWs, 从而进一步简化了 AuNWs 的制备过程, 并提高了其形貌可控性^[10].

本工作报道了在常温常压条件下, 利用 AuNWs 作为催化剂、硼氢化钠(NaBH_4)作为还原剂, 对芳基炔烃进行还原氢化反应的研究. 在合适的溶剂中, 芳基炔烃被成功还原为相应的烯烃和烷烃, 且总产率较高. 该反应对多种底物展现出了良好的官能团耐受性. 同时, 本工作也对催化剂 AuNWs 和还原剂 NaBH_4 的用量以及金纳米材料的不同形貌对反应的影响进行了探讨. 文中所述方法成功实现了在温和条件下 AuNWs 催化芳基炔烃的还原氢化反应, 推进了金纳米材料在有机合成中的潜在应用.

2 结果与讨论

2.1 金纳米形貌对反应的影响

首先, 实验比较了不同形貌的金纳米材料在芳基炔烃还原氢化反应中的催化效率. 以 4-乙炔基-1,1'-联苯(**1a**)作为模型底物, 在 NaBH_4 作为氢源、乙酸乙酯(EtOAc)作为溶剂的反应体系中, 我们探究了不同长度的 AuNWs(以 1,3,5-三乙炔基苯为配体合成)的催化性能(见图 1h, a~c). 研究结果显示, 长度为 452 ± 12 nm(直径 10.4 ± 4.7 nm)的 AuNWs(见图 1a)在反应中的表现最为出色, 总产率高达 92%; 相比之下, 长度为 1338 ± 34 nm(直径 8.0 ± 3.6 nm)(见图 1b, 总产率 82%)和 2446 ± 63 nm(直径 9.1 ± 2.1 nm)(见图 1c, 总产率 68%)的 AuNWs 催化效率较低. 这可能是由于较长的 AuNWs 在反应过程中更易发生聚集, 从而降低了其催化活性.

另外, 我们尝试使用 3-巯基苯甲酸(3-MBA)作为配体, 采用与 1,3,5-三乙炔基苯相同的方法合成 AuNWs,

成功合成了长度在 1000 nm(直径 6.5 ± 3.5 nm)左右的 AuNWs(见图 1d), 但使用这些 AuNWs 进行催化时, 总产率只有 74%, 甚至低于以 1,3,5-三乙炔基苯为配体制备的长度为 1338 ± 34 nm 的 AuNWs(见图 1b, 产率 82%). 我们推测, 这一现象可能是由于残留的 3-MBA 配体具有较强的配位能力, 占据了 AuNWs 表面的部分活性位点, 从而阻碍了炔烃底物的吸附和反应的进行. 相比之下, 使用炔基配体合成 AuNWs 时, 由于底物与配体结构相似且与 AuNWs 表面配位方式相近, 有效避免了上述问题, 从而确保了反应的高效进行.

除了研究一维 AuNWs 外, 我们还对零维金纳米颗粒(AuNPs, 60 nm)(见图 1e)、二维金纳米薄片(AuNFs)(见图 1f)以及三维金纳米棒(AuNRs)(见图 1g)的催化性能进行了探讨. 实验结果表明, 这三种金纳米材料在常温常压下的炔烃还原氢化反应中的催化效率极低(见图 1h, e~g), 这可能是由于其在有机溶剂中易聚集, 因此并不适用于此类反应. 另外, 不易聚集的更小尺寸的金纳米颗粒(15 nm 和 40 nm)也被尝试, 但催化效果仍然很差, 反应几乎不发生. 我们推测, AuNWs 与其他金纳米材料在催化能力上的显著差异, 很可能归因于 AuNWs 所特有的结构特征, 这些特征赋予了它们独特的催化优势.

2.2 反应条件的优化

经过筛选, 我们确定了以长度为 452 ± 12 nm 的 AuNWs 催化 4-乙炔基-1,1'-联苯(**1a**)与 NaBH_4 还原氢化反应的最优条件, 即在常温常压下, 以乙酸乙酯为溶剂, 仅使用 0.76 mol% 的 AuNWs 催化剂和 2 equiv. 的 NaBH_4 , 原料 **1a** 即可被转化为半氢化产物 4-乙炔基联苯(**2a**)和全氢化产物 4-乙基联苯(**3a**), 总产率在 4 h 内可达 92%, 且 **2a** 与 **3a** 的物质的量比为 72 : 28(见表 1, Entry 1). NaBH_4 的用量对反应效率有显著影响, 过多或过少都会导致产率有所下降(见表 1, Entries 2 和 3). AuNWs 催化剂在此反应中起着至关重要的作用, 若无 AuNWs 催化剂, 反应将无法进行(见表 1, Entry 4). 此外, 催化剂用量对反应效率也有影响, 适度减少或增加 AuNWs 催化剂用量(见表 1, Entries 5 和 6), 产率会略有下降. 然而, 当 AuNWs 用量过多(2.28 mol%)时, 反应产率急剧下降至 49%(见表 1, Entry 7), 这可能是由于 AuNWs 的严重聚集所致. 在溶剂筛选方面, 除了乙酸乙酯外, 我们还尝试了乙醇、二甲基亚砜(DMSO)、二氯甲烷和四氢呋喃(THF)(见表 1, Entries 8~11), 结果显示乙酸乙酯的性能明显优于其他溶剂. 值得注意的是, 若在此常温常压条件下使用 H_2 代替 NaBH_4 作为还原剂(见表 1, Entry 12), 反应将无法进行. 在所有实验中, 烯烃产物(**2a**)始终为主要产物, 这说明 AuNWs 在催化炔烃还原氢化反应中除了具有较高的催化效率, 还具有一定的选择性.

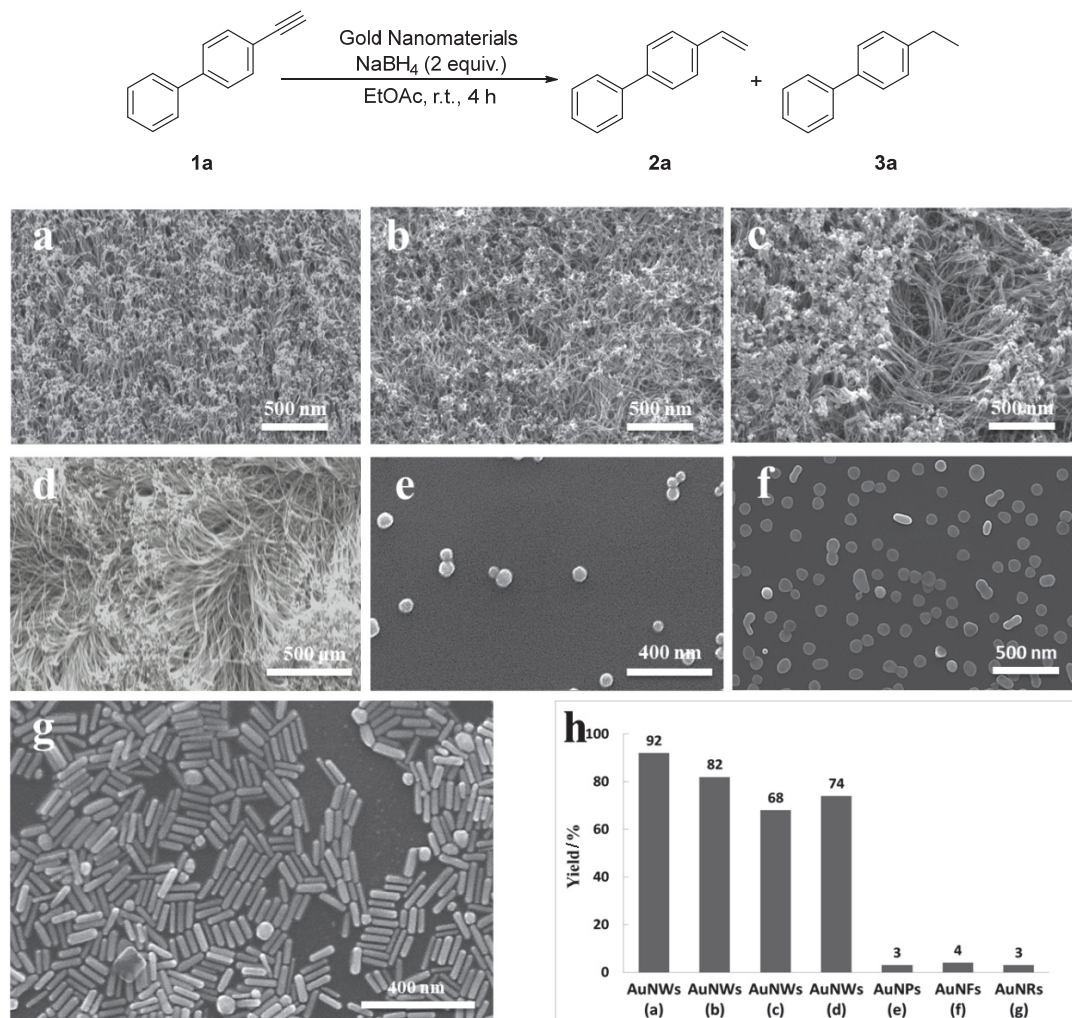


图 1 使用 1,3,5-三乙炔基苯配体制备的长度为(a) 452 ± 12 nm、(b) 1338 ± 34 nm 和(c) 2446 ± 63 nm 的 AuNWs 的扫描电子显微镜(SEM)图; (d)使用 3-巯基苯甲酸(3-MBA)配体制备的长度为 1000 ± 23 nm 的 AuNWs 的 SEM 图; (e) 60 nm 的 AuNPs 的 SEM 图; (f) 长度为 100 nm 的 AuNFs 的 SEM 图; (g) 长度为 115 nm 的 AuNRs 的 SEM 图; (h) 金纳米材料的催化效率(催化剂量约为 0.76 mol%), 总产率为烯烃(**2a**)和烷烃(**3a**)的 HPLC 产率之和(测量 3 次取平均值)

Figure 1 SEM images of AuNWs with (a) 452 ± 12 nm length, (b) 1338 ± 34 nm length, and (c) 2446 ± 63 nm length using 1,3,5-triethynylbenzene ligand, and (d) 1000 ± 23 nm length using 3-mercaptopbenzoic acid (3-MBA) ligand; SEM images of (e) 60 nm AuNPs, (f) 100 nm (length) AuNFs, and (g) 115 nm (length) AuNRs; (h) catalytic efficiency of gold nanomaterials (catalyst loading of 0.76 mol%). The yield is overall HPLC yield of alkenes (**2a**) and alkanes (**3a**) (average value of 3 times)

2.3 反应随时间的演变趋势

通过高效液相色谱(HPLC)分析,我们研究了 4-乙炔基-1,1'-联苯在标准条件下发生的还原氢化反应随时间的演变过程(见图 2)。分析结果显示,在反应进行 3 h 后,4-乙烯基联苯(**2a**)和 4-乙基联苯(**3a**)的总产率就达到了 91%,其中 **2a** 与 **3a** 的物质的量比为 76:24。随着反应的继续进行,4-乙烯基联苯(**2a**)的比例逐渐下降,而 4-乙基联苯(**3a**)的比例相应增加。经过 18 h 后,全氢化产物 **3a** 成为主要产物,此时 **2a** 与 **3a** 的物质的量比为 39:61。由此可见,通过简单地调节反应时间,即可在一定程度上控制烯烃产物和烷烃产物的比例。

2.4 反应适用底物的探究

在确定了最佳反应条件后,我们进一步探究了多种芳基炔烃底物的反应效果(见表 2)。实验结果表明,单、

二和三乙炔基取代的芳基底物(**1a**、**1b** 和 **1c**)表现出优异的反应活性,其还原氢化产物的总产率分别达 92%、82%和 99%。然而,多取代基底物(**1b** 和 **1c**)的产物复杂性明显高于单取代基底物(**1a**)。此外,含有吡啶取代基的苯乙炔(**1d**)也适用于该反应,总产率为 65%。相比之下,其他带有吸电子和供电子基团(如 R=H、-OCH₃、-CH₃、-Br 和 -t-Bu)的底物(**1e**)反应性较差。我们还尝试了较大共轭体系的底物,如乙炔基取代的茚(**1f**)和菲(**1g**),但反应效果并不理想。另外,杂环芳基炔烃 4-乙炔基吡啶(**1h**)也能进行该反应,虽然产率只有 27%,但其烷基产物选择性较高,这与其他底物有所不同。然而,当吡啶环上存在其他吸电子基团(如 F 和 Cl, **1i**)时,反应则无法进行。此外,我们还筛选了非末端芳基炔烃底物(**1j** 和 **1k**),结果显示含有酯基的结构(**1j**)比苯基结构(**1k**)具有更好的反应效果,产率可达 92%。这些结果为深入了解

不同芳基炔底物在该反应体系中的反应性能提供了参考。

表 1 反应条件的优化^a

Table 1 Optimization of reaction conditions^a

Entry	与标准条件的差异	产率 ^b /%	2a 与 3a 的物质的量比 ^b
1	无	92	72/28
2	NaBH ₄ (1 equiv.)	88	84/16
3	NaBH ₄ (3 equiv.)	90	80/20
4	无 AuNWs	无反应	—
5	AuNWs (0.38 mol%)	90	88/12
6	AuNWs (1.52 mol%)	89	74/26
7	AuNWs (2.28 mol%)	49	95/5
8	EtOH 替代 EtOAc	9	—
9	DMSO 替代 EtOAc	6	—
10	CH ₂ Cl ₂ 替代 EtOAc	微量	—
11	THF 替代 EtOAc	65	65/35
12	H ₂ 替代 NaBH ₄	无反应	—

^a Reaction conditions: 4-ethynyl-1,1'-biphenyl (17.8 mg, 0.1 mmol), NaBH₄ (7.56 mg, 2 equiv.) and AuNWs with 452±12 nm length (0.15 mg, 0.76 mol%) were mixed in EtOAc (1.5 mL) and stirred at room temperature for 4 h.

^b By HPLC analysis.

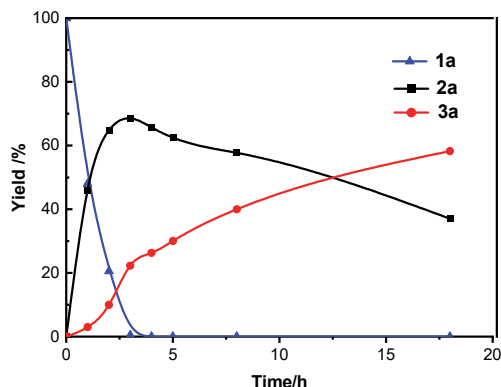


图 2 AuNWs 催化 4-乙炔基-1,1'-联苯氢化反应随时间的演变

Figure 2 Temporal evolution of the hydrogenation of 4-ethynyl-1,1'-biphenyl catalyzed by AuNWs

2.5 可能的反应机理

基于上述实验结果,可以推测芳基炔的催化氢化主要发生在 AuNWs 的表面,这是因为炔烃在金纳米材料表面具有良好的吸附能力.此外,在 AuNWs 的制备过程中残留的炔基配体与引入的炔基底物之间并未表现出明显的吸附竞争,这使得芳基炔能够较为容易地

表 2 AuNWs 催化不同芳基炔与 NaBH₄ 的还原氢化反应^{a,b}

Table 2 Hydrogenation of aryl alkynes with NaBH₄ catalyzed by AuNWs^{a,b}

a, 92%, 8 h 2a:3a = 60:40	b, 82% ^c , 24 h	c, > 99% ^c , 62 h	
d, 65%, 12 h 2d:3d = 55:45	e, R = -H/-OCH ₃ /-CH ₃ /-Br/ - ^t Bu, N.D., 12 h	f, N.D., 12 h	
g, N.D., 12 h	h, 27%, 48 h 2h:3h = 1:99	i, X = F/Cl N.D., 8 h	
j, 92%, 12 h 2j:3j = 78:22	k, N.D., 12 h		

^a Reaction conditions: aryl alkynes (0.1 mmol), AuNWs with 452±12 nm length (0.15 mg, 0.76 mol%) and NaBH₄ (7.56 mg, 2 equiv.) were mixed in EtOAc (1.5 mL) and stirred at room temperature. ^b Overall yields and product ratios were determined by HPLC analysis. ^c A mixture of various hydrogenation products. N.D. = not detected.

附着在 AuNWs 表面,在 AuNWs 独特的催化作用下,顺利进行还原氢化反应.另外,根据文献报道,NaBH₄ 也可能吸附在 AuNWs 的表面,产生[Au-H]⁺和[Au-BH₃]⁻.随后,[Au-H]⁺与吸附的炔烃底物的 C≡C 键发生亲核加成,形成金-烯炔中间体,该中间体可从 AuNWs 表面脱附生成烯炔产物.另一方面,金-烯炔中间体还可能与 AuNWs 表面上的另一[Au-H]⁺进一步发生亲核加成反应,生成金-烷炔中间体,然后通过解吸附过程获得烷炔产物.这一可能的反应机理如图 3 所示.

3 结论

综上所述,在常温常压的条件下,以 NaBH₄ 作为还原剂、AuNWs 作为催化剂,我们成功实现了芳基炔的还原氢化.得益于 AuNWs 独特的物理和化学性质,即使在 0.76 mol% 的催化剂量下,反应也能顺利进行,总产率可达 92%. 所获得的产物为半氢化(烯炔)和全氢

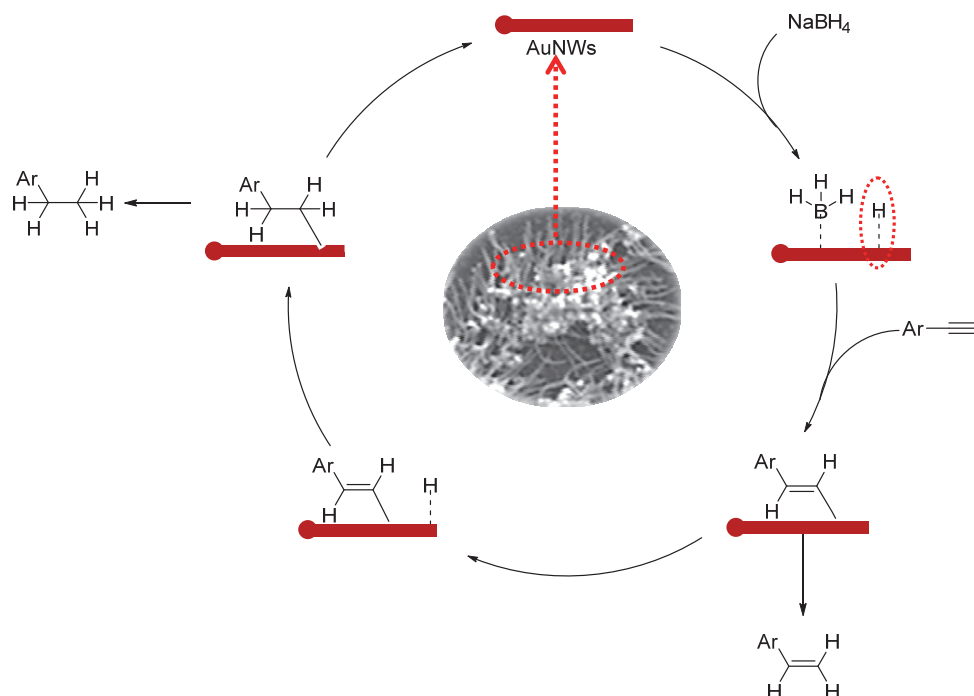


图3 AuNWs催化芳基炔烃氢化的可能机理

Figure 3 Possible mechanism for the hydrogenation of the aryl alkynes catalyzed by AuNWs

化(烷烃)产物的混合物, 且以烯烃产物为主. 但随着反应的进行, 这两种产物的比例呈现出动态变化, 最终可以达到烷烃产物为主. 因此, 通过调节反应时间, 可以在一定程度上调控主要产物的占比. 从适用底物的反应结果来看, AuNWs 在温和条件下作为此类还原氢化反应的催化剂表现出了较好的性能. 这些结果可为金及其他金属纳米材料在有机合成中的进一步应用提供参考.

4 实验部分

4.1 金种子(15 nm)溶液的合成

首先, 将 1 mL 的 HAuCl_4 水溶液(浓度 10 mg/mL)和 99 mL 的纯水加入到配备有冷凝器的 250 mL 三颈烧瓶中. 将反应混合物加热至回流状态, 随后加入 3 mL 的柠檬酸(CA)水溶液(质量分数 1%). 持续回流 30 min 后, 将溶液冷却至室温, 即获得 15 nm 的金纳米颗粒作为种子溶液.

4.2 AuNWs(长度 452 ± 12 nm)的合成

首先, 使用等离子体清洁器对硅片(约 1 cm^2)处理 10 min, 以获得亲水性表面. 随后, 将硅片放入 1.5 mL 的 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)溶液中(浓度为 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的 $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ 混合溶液, 体积比 1:1), 浸泡 30 min, 以实现表面的氨基官能化. 接着, 将硅片转移至 1.5 mL 的金种子(15 nm)溶液中, 浸泡 1 h 以吸附金种子. 之后, 用水冲洗硅片三次, 以去除多余的金种子. 随后, 将硅片放入 1.5 mL 的生长溶液中, 该溶液包含炔基配体 1,3,5-三乙炔基苯(浓度 $5.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)、金前体

HAuCl_4 (浓度 $1.7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$)和还原剂 *L*-抗坏血酸(浓度 $4.1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$), 溶剂为 $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ 混合溶液(体积比 1:1). 生长 0.5 h 后, 硅片表面覆盖大量 AuNWs(长度 $452 \pm 12 \text{ nm}$). 最后, 用水清洗并在空气中干燥后, 将硅片在 EtOAc 中超声处理, 获得单分散的 AuNWs(长度 $452 \pm 12 \text{ nm}$).

4.3 AuNWs催化芳基炔烃还原氢化的实验步骤

将 0.1 mmol 的芳基炔烃、7.56 mg 的 NaBH_4 (2.0 equiv.)以及 17.8 mg 的 AuNWs (0.76 mol%)在 1.5 mL 的乙酸乙酯中混合, 并在室温下持续搅拌, 以薄层色谱(TLC)检测反应进程. 反应完成后, 加入 5 mL 的水淬灭反应. 随后, 使用饱和食盐水(5 mL $\times$ 3)对有机相进行洗涤, 并用无水 MgSO_4 进行干燥处理. 经过真空浓缩后, 通过柱色谱法(以正己烷和乙酸乙酯为洗脱剂)对所得粗产物进行纯化, 即可得目标烯烃产物(2)和烷烃产物(3)的混合物.

References

- [1] (a) Mitsudome, T.; Yamamoto, M.; Maeno, Z.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13452. (b) Urayama, T.; Mitsudome, T.; Maeno, Z.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17962. (c) Yu, W. Z.; Xin, Z. L.; Niu, S.; Lin, T. W.; Guo, W. Y.; Xie, Y. N.; Wu, Y. F.; Ji, X. B.; Shao, L. D. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 4934. (d) Verho, O.; Zheng, H. Q.; Gustafson, K. P. J.; Nagendiran, A.; Zou, X. D.; Bäckvall, J. E. *ChemCatChem* **2016**, *8*, 773.
- [2] Li, Z. X.; Hu, M. L.; Liu, B. W.; Liu, J. H.; Wang, P.; Yao, J. S.; Zhang, X.; He, M.; Song, W. Y. *ChemCatChem* **2021**, *13*, 868.
- [3] Neumann, K. T.; Klimczyk, S.; Burhardt, M. N.; Bang-Andersen, B.; Skrydstrup, T.; Lindhardt, A. T. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 4710.
- [4] (a) Wienhöfer, G.; Westerhaus, F. A.; Jagadeesh, R. V.; Junge, K.; Junge, H.; Beller, M. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4827. (b) Rich-

- mond, E.; Moran, J. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 6922. (c) Musa, S.; Ghosh, A.; Vaccaro, L.; Ackermann, L.; Gelman, D. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 2351. (d) Li, K. K.; Khan, R.; Zhang, X. X.; Gao, Y.; Zhou, Y. Y.; Tan, H.; Chen, J. C.; Fan, B. M. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 5663.
- [5] (a) Wagh, Y. S.; Asao, N. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 847. (b) Takale, B. S.; Feng, X. J.; Lu, Y.; Bao, M.; Jin, T. A.; Minato, T.; Yamamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10356. (c) Lu, Y.; Fong, X. J.; Takale, B. S.; Yamamoto, Y.; Zhang, W.; Bao, M. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 8296. (d) Liu, M. H. *Acta Phys. Chim. Sin.* **2018**, *34*, 553. (e) Lian, J. H.; Chai, Y. C.; Qi, Y.; Guo, X. Y.; Guan, N. J.; Li, L. D.; Zhang, F. X. *Chin. J. Catal.* **2020**, *41*, 598. (f) Zhuo, H. Y.; Yu, X. H.; Yu, Q.; Xiao, H.; Zhang, X.; Li, J. *Sci. China Mater.* **2020**, *63*, 1741. (g) Zhang, L.; Lin, J.; Liu, Z. P.; Zhang, J. *Sci. China Chem.* **2023**, *66*, 1963. (h) Li, Y. Y.; Xue, C.; Jia, W. J.; Li, X. P.; Xiao, Q. *Chem. Ind. Eng.* **2024**, *41*, 164.
- [6] Yan, M.; Jin, T.; Ishikawa, Y.; Minato, T.; Fujita, T.; Chen, L. Y.; Bao, M.; Asao, N.; Chen, M. W.; Yamamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17536.
- [7] Liang, S. Z.; Hammond, G. B.; Xu, B. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 6013.
- [8] Luza, L.; Rambor, C. P.; Gual, A.; Fernandes, J. A.; Eberhardt, D.; Dupont, J. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 2791.
- [9] He, J. T.; Wang, Y. W.; Feng, Y. H.; Qi, X. Y.; Zeng, Z.; Liu, Q.; Teo, W. S.; Gan, C. L.; Zhang, H.; Chen, H. Y. *ACS Nano* **2013**, *7*, 2733.
- [10] Wang, X.; Moula, M. G.; He, G. Y.; Jin, H.; Su, D. M.; Zong, J. P.; Zhang, Y. H.; Chen, H. Y.; Wang, Y. W. *J. Colloid Interf. Sci.* **2022**, *627*, 640.

(Cheng, B.)