

引用格式: 王嗣昌, 王力婷, 袁铭, 等. 铜纳米粒子在有机合成中的应用[J]. 中国材料进展, 2024, 43(9): 839-849.
WANG S C, WANG L T, YUAN M, *et al.* Application of Copper Nanoparticles in Organic Synthesis[J]. Materials China, 2024, 43(9): 839-849.

铜纳米粒子在有机合成中的应用

王嗣昌¹, 王力婷¹, 袁 铭¹, 张 攀², 孙妩娟¹, 柯从玉¹

(1. 西安石油大学化学化工学院, 陕西 西安 710065)

(2. 上海优合贝德医药科技有限公司, 上海 201210)

摘 要: 随着纳米技术的飞速发展, 铜纳米粒子因其独特的物理化学性质, 如高活性、大比表面积和良好的选择性, 在有机合成中展现了广泛的应用前景。讨论了新型铜纳米材料在各种类型有机反应中的应用, 包括多组分“一锅法”反应合成药物活性分子、炔-叠氮化合物环加成反应合成三唑和四唑衍生物、醇的选择性氧化反应、硝基的还原反应、C—X (C, N, O) 偶联反应(其中 C—C 偶联包括 Mizoroki-Heck、Suzuki-Miyaura、Glaser-Hay 等偶联反应; C—N 及 C—O 偶联包括 Chan-Lam、Buchwald-Hartwig、Ullmann、Goldberg 等偶联反应)。大多数铜纳米粒子催化反应具有反应操作简单、反应条件温和、催化效率高、官能团耐受性好、成本低、反应体系干净且铜催化剂可重复使用等优点。铜纳米粒子在有机合成中的应用将对有机合成方法学产生重要影响, 并促进有机铜化学的进一步发展。

关键词: 纳米铜粒子; 有机合成; 三唑; 四唑; 氧化; 还原; 偶联

中图分类号: O621.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2024)09-0839-11

Application of Copper Nanoparticles in Organic Synthesis

WANG Sichang¹, WANG Liting¹, YUAN Ming¹, ZHANG Pan²,
SUN Wujuan¹, KE Congyu¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyu University, Xi'an 710065, China)

(2. Unibestpharma Technology Co., Ltd., Shanghai 201210, China)

Abstract: With the rapid development of nanotechnology, copper nanoparticles have shown a broad application prospect in organic synthesis due to their unique physical and chemical properties, such as high activity, large specific surface area and good selectivity. This review discusses the application of new copper nanomaterials in various types of organic reactions, including multi-component “one pot” reaction for the synthesis of drug active molecules, acetylene azide cycloaddition reaction for the synthesis of triazole and tetrazole derivatives, selective oxidation of alcohols, reduction of nitro groups, C—X (C, N, O) coupling reactions (C—C coupling includes Mizoroki-Heck, Suzuki-Miyaura, Glaser-Hay and other coupling reactions; C—N and C—O coupling reactions include Chan-Lam, Buchwald-Hartwig, Ullmann, Goldberg, *etc.*). Most copper nanoparticles catalytic reactions have the advantages of simple operation, mild reaction conditions, high catalytic efficiency, good tolerance of functional groups, low cost, clean reaction system and reusable copper catalyst. These applications of copper nanoparticles in organic synthesis will have an important impact on methodology of organic synthesis and promote the further development of organic copper chemistry.

Key words: copper nanoparticles; organic synthesis; triazoles; tetrazoles; oxidation; reduction; coupling

收稿日期: 2024-03-26 修回日期: 2024-04-17

基金项目: 西安市科学技术局高校院所人才服务企业项目
(2022JH-RYFW-0123, 2023JH-GXRC-0196); 陕西省
重点研发计划项目(2022ZDLSF07-04)

第一作者: 王嗣昌, 男, 1986 年生, 讲师, 硕士生导师

通讯作者: 柯从玉, 男, 1976 年生, 教授, 硕士生导师,

Email: key@xsyu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202403022

1 前 言

近几十年来, 纳米材料因其机械、电学和化学特性在材料科学和催化等领域得到了广泛的应用^[1, 2]。在金属纳米粒子中, 地球含量丰富且价格低廉的铜纳米粒子(copper nanoparticles, CuNPs)由于其独特的光学、电学和热力学性质受到了极大关注^[3-6]。此外, CuNPs 在许多经典化学反应中是贵金属(如 Pt, Pd, Au, Ag)的良好

替代品^[7]。铜和铜基纳米材料已应用于催化各种化学转化,如有机催化和光催化反应^[8,9]。由于在不同反应条件下的高活性、高选择性、大表面积和高稳定性,铜纳米材料被应用于很多有机转化反应^[10]。基于铜纳米催化剂的化学反应与其他报道的贵金属催化反应相比具有很大的优势,包括较低催化剂负载量、高原子效率、较短反应时间、易于回收和催化剂可循环^[11]。目前, CuNPs 作为催化剂在各种有机反应中有着广泛的应用,包括一锅法多组分反应、环加成反应合成三唑及四唑衍生物、氧化反应、还原反应以及 C—X(C, N, O)偶联反应(图 1)。

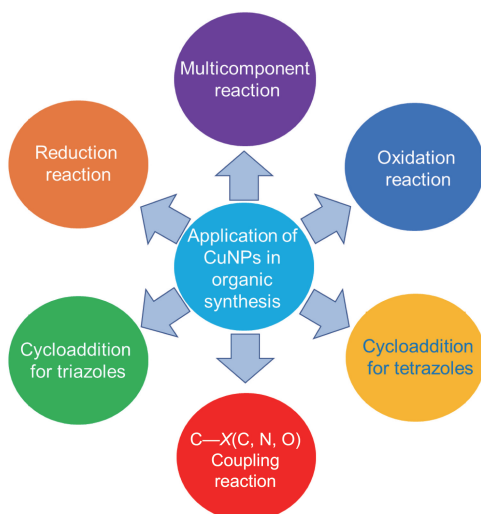
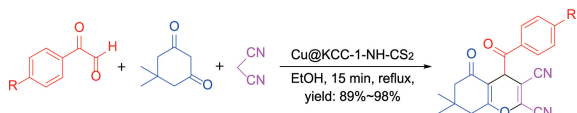


图 1 铜纳米粒子在有机合成中的应用

Fig. 1 Application of copper nanoparticles in organic synthesis

2 铜纳米材料在多步反应中的应用

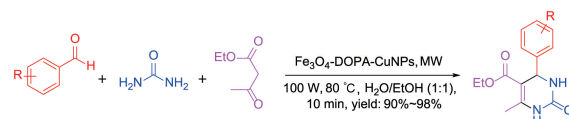
随着化学合成技术的不断发展,人们对于复杂分子的构建需求也日益增长。而 CuNPs 作为一种高效且高选择性的催化剂,为多步反应的实现提供了有力的支持。它能够在连续的化学反应中保持稳定的催化活性,使每一步反应都能够高效地进行,最终得到复杂而纯净的产物。这种多步反应的实现,不仅提高了化学合成的效率,更为化学工作者提供了一种全新的合成策略。2020 年, Gharabaghloou 等^[12]开发了首例基于树状纳米二氧化硅的二硫代氨基甲酸酯功能化绿色纳米催化剂 (Cu@KCC-1-NH-CS₂) ,该催化剂可用于乙醇回流条件下环状 1,3-二酮、芳基乙二醛和丙二腈之间的一锅法三组分合成 2-氨基-4H-色烯衍生物(式(1)):



(1)

该方法具有产率高、反应时间短、反应条件温和、催化剂可循环使用等优点。

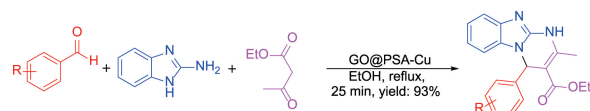
Kumari 等^[13]报道了一种新型可磁性分离的负载铜的左旋多巴 (L-DOPA) 功能化的磁铁矿纳米粒子 (Fe₃O₄-DOPA-CuNPs), 并成功地将它作为催化剂用于微波辅助下的 Biginelli 三组分反应合成 3,4-二氢嘧啶酮(式(2)):



(2)

Fe₃O₄-DOPA-CuNPs 在这一反应中可以轻松回收和重复使用,且催化活性没有显著下降。作为该反应的进一步优化, Rezayati 等^[14]开发了一种由新型磁性二氧化硅包覆的吡啶胺铜配合物 [Fe₃O₄@SiO₂@GP/Picolylamine-Cu(II)] 催化的 Biginelli 缩合反应,该反应可在无外加溶剂条件下由芳香醛、尿素和乙酰乙酸乙酯合成 3,4-二氢嘧啶酮。该方法具有后处理简单、可规模化合成、使用无毒溶剂、收率高、反应时间短、催化剂耐用性高等优点。

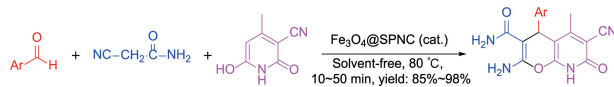
Shekarlab 等^[15]合成了固定在氧化石墨烯 (graphene oxide, GO) 上的铜聚磺酰胺 (Cu@PSA) 复合物,并研究了它作为一种新型酸性纳米催化剂在乙醇中从各种芳香醛、2-氨基苯并咪唑和乙酰乙酸乙酯中合成嘧啶并 [1,2-a] 苯并咪唑(式(3)):



(3)

该方法具有成本低、操作简单、反应时间短、收率高、催化剂连续使用 6 次后仍可重复使用等优点。

Azarifar 团队^[16]设计并合成了首例新型核壳磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子固定的 Cu(II) Schiff 碱配合物,这些新合成的纳米粒子已被用作高效的异相催化剂,用于一锅多组分合成新型吡喃 [2,3-b] 烟酰胺衍生物(式(4)):

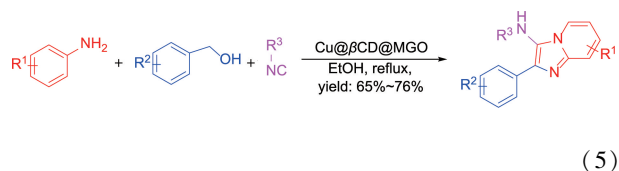


(4)

该催化剂可被外部磁铁轻松地反应混合物中分离出来,并可连续多次重复使用,不会有明显的活性损失或铜的浸出。

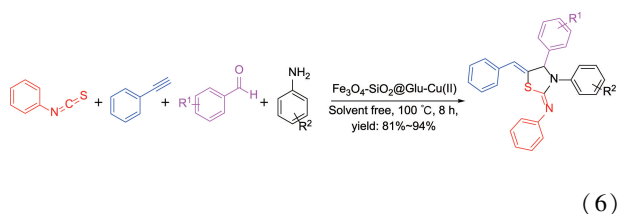
Bahadorikhalili 等^[17]开发了一种基于铜催化氧化环化

合成 N-(烷基)-2-苯基咪唑[1, 2-a]吡啶-3-胺衍生物的新型、绿色、高效和高原子经济的新方法(式(5)):



铜纳米催化剂(Cu@βCD@MGO)是通过在β-环糊精功能化的磁性氧化石墨烯纳米片上固定Cu制备的。该催化剂主要通过空气中的O₂将苄基醇氧化成醛,所得醛与吡啶-2-胺和异氰酸酯原位反应生成相应的N-(烷基)-2-苯基咪唑[1, 2-a]吡啶-3-胺衍生物。

CuNPs催化剂也可以应用于四组分一锅法反应中。2020年,Yielzoleh等^[18]报道了一种新型的纳米多层杂化材料,他们通过在二氧化硅磁铁矿核上嵌入谷氨酸并在外表面锚定Cu(II)阳离子制成纳米[Fe₃O₄-SiO₂@Glu-Cu(II)]。为考察其催化性能,在无外加溶剂条件下,于100℃将苯基异硫氰酸酯、苯基乙炔、各种醛和芳香/脂肪族胺以1:1:1:2的物质的量的比通过一锅法一步反应得到噻唑啉-2-亚胺异硫氰酸苯酯(式(6)):



该方法的优点在于,除可利用外置磁铁分离催化剂的简易程序外,产品收率高、反应过程绿色、无外加溶剂;

纳米Fe₃O₄-SiO₂@Glu-Cu(II)的回收和可重用性使它至少可进行3次反应而不丢失活性,该反应还具有一定的区域选择性。Taheri团队^[19]报道了在三氯化铝存在下,用2-羟基萘-1,4-二酮、醛、丙二腈和环酮通过Cu-MOF的催化一锅法四组分合成他克林衍生物的方法。该方法的显著优点包括广泛的底物范围、高达93%的收率、高原子经济性、使用易得的起始材料和可回收的纳米催化剂。

3 铜纳米材料在点击化学中的应用

3.1 铜纳米材料在合成三唑中的应用

含有1,2,3-三唑基团的化合物具有重要的生物活性和药物特性,是治疗不同疾病的有效药物。三唑具有高稳定性、无害性的特性,可广泛应用于药物开发领域。铜催化的叠氮-炔环加成反应是目前合成1,2,3-三唑最常用的方法。Cu(I)催化的“点击反应”允许从广泛的底物中简便地制备1,4-二取代-1,2,3-三唑,具有高选择性,这是传统的非催化方法无法实现的。近几年来,各种新型CuNPs被开发并应用于简单环加成合成三唑类化合物,这些反应操作简便,反应条件温和,反应时间短,均可以以极高产率得到目标产物,具体的应用总结如表1所示。

图2是在以上非均相条件下CuNPs催化合成1H-1,2,3-三唑的简单反应机理^[20]。首先,末端炔与CuNPs配位从而激活炔烃的C—H键,接下来在纳米复合材料表面形成了相应的铜烷基配合物,这是一个非常有利的步骤,因为铜金属对末端炔烃有着极强的亲和能力;紧接着,合成的芳基叠氮化合物攻击中间体铜烷基化合物,然后进行分子内环化,最终形成三唑的五元环作为产物。

表1 铜纳米粒子在三唑合成中的应用总结

Table 1 Summary of application of copper nanoparticles in triazole synthesis

$R^1-N_3 + \equiv R^2 \xrightarrow{\text{CuNPs catalyst}} \text{Product}$					
Entry	Catalyst	Solvent & Reaction condition	Time	Yield/%	Ref.
1	CuNPs-HT	EG, RT	1 h	97	[20]
2	Cu ^I @cCMs	H ₂ O, 35 °C, under N ₂ atmosphere	24 h	99	[21]
3	CuNPs/MZN	V _{H₂O} /V _{EtOH} = 1 : 1, 50 °C	2 h	98	[22]
4	Cu/WO ₃	H ₂ O, 90 °C	12 h	82	[23]
5	Cu/Fib	V _{H₂O} /V _{TBAB} = 10 : 1, RT	3 h	90	[24]
6	Cu ^{III} @Cys-MGO	V _{H₂O} /V _{EtOH} = 1 : 1, 60 °C	2 h	90	[25]
7	Cu(II)/GQDs/NiFe ₂ O ₄	H ₂ O, 60 °C	1.5 h	98	[26]
8	Graphenit-Cu(I)	THF, 90 °C	6 h	99	[27]
9	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /EP. EN. EG. Cu	V _{EtOH} /V _{H₂O} = 1 : 1, 70 °C	1.3 h	98	[28]

续表

Entry	Catalyst	Solvent & Reaction condition	Time	Yield/%	Ref.
10	Cu@ HPP@ SiO ₂ @ SPION	V _{DMSO} /V _{H₂O} = 5 : 1, 100 °C	3 h	83	[29]
11	Cu ^{II} @ CMC/CaCO ₃	Sodium ascorbate (10mol%), 70 °C	1 h	93	[30]
12	Cu@ KCC-1-NH-CS ₂	Sodium ascorbate (0.17mol%), 50 °C	2 min	100	[31]
13	CuI@ TSC-β-CD	H ₂ O, RT	0.5 h	95	[32]
14	CuO-HMSS	H ₂ O, 80 °C	10 min	96	[33]
15	Fe ₃ O ₄ @ SiO ₂ /aza-crown ether-Cu(II)	H ₂ O, 100 °C	20 min	98	[34]
16	Fe ₃ O ₄ @ SiO ₂	H ₂ O, 50 °C	2 h	98	[35]
17	CuMOFs	V _{EIOH} /V _{H₂O} = 2 : 1, RT	12 h	95	[36]
18	Fe ₃ O ₄ @ DAS@ VB1@ CuCl nanocomposite	V _{H₂O} /V _{EIOH} = 2 : 1, 60 °C	15 min	100	[37]
19	Cu-IG@ Fe ₃ O ₄	H ₂ O, 70 °C	2.5 h	90	[38]
20	Cu-ZnO hollow spheres	Solvent-free, 100 °C	20 min	91	[39]
21	Fe ₃ O ₄ @ Pectin@ (CH ₂) ₃ -Acetamide-Cu(II)	H ₂ O, 65 °C	2 h	97	[40]
22	Cu(0)@ NDC-Sil	H ₂ O, RT	25 min	93	[41]
23	MnFe ₂ O ₄ @ GO@ CS/Cu	V _{H₂O} /V _{EIOH} = 1 : 1, 50 °C	15 min	98	[42]
24	Cu ^{III} @ HMPC	H ₂ O, 60 °C	45 min	94	[43]
25	(Cu ^{II} -NHCs) _n @ nSiO ₂	V _{EIOH} /V _{H₂O} = 2 : 1, RT	18 min	96	[44]
26	Cu(I)-polyaniline	V _{H₂O} /V _{EG} = 1 : 1, RT	1~6 h	95	[45]
27	Cu nanoparticle	H ₂ O, RT	2 h	75	[46]
28	NRGO/Cu ₂ O	THF, RT	48 h	100	[47]

Notes: HT represents hydrotalcite, EG represents ethylene glycol, RT represents room temperature, cCMs represents cross-linked cyclen micelles, MZN represents magnetic zeolite nanocomposite, Fib represents silk-fibroin, TBAB represents tetrabutylammonium bromide, Cys-MGO represents magnetic cysteine functionalized graphene oxide, GQDs represents graphene quantum dots, SPION represents superparamagnetic iron oxide nanoparticles, CMC represents carboxymethylcellulose, KCC-1 represents KAUST catalysis center, TSC-β-CD represents thiosemicarbazide-functionalized β-cyclodextrin, HMSS represents hollow mesoporous silica spheres, MOF represents metal-organic framework, DAS represents dialdehyde starch, VB1 represents thiamine hydrochloride, IG represents isinglass, NDC-Sil represents nitrogen doped carbon-silica, GO represents graphene oxide, CS represents chitosan, NHC represents N-heterocyclic carbene, NRGO represents nitrogen-doped reduced graphene oxide, HPMC represents hydroxypropyl methylcellulose

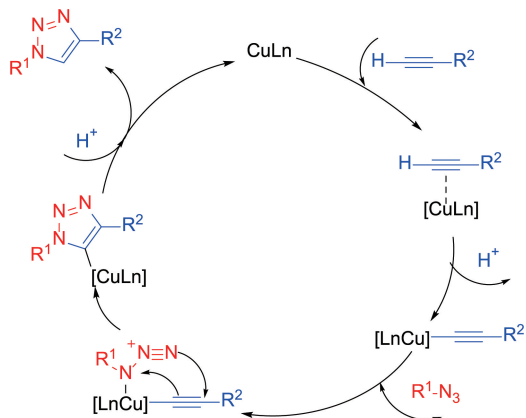
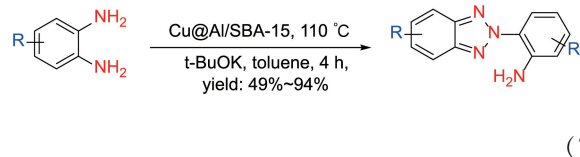


图2 铜纳米粒子催化的叠氮化合物与端炔环加成合成三唑的反应机理^[20]

Fig.2 Mechanism of synthesis of triazole from azide compound with terminal alkyne cycloaddition catalyzed by copper nanoparticles^[20]

其他合成1,2,3-三唑的方法也被开发出来。最近, Luo团队^[48]报道了一种新的、高效催化剂可回收的环化反应, 该反应以取代的邻苯二胺为原料, Cu@ Al/SBA-15纳米复合物为催化剂, 成功地合成出功能化的苯并三唑(式(7)):



用该方法合成出了一系列高收率且具有优异荧光性能的新型含氨基苯并三唑。值得注意的是, Cu@ Al/SBA-15纳米复合物不仅能使反应在短时间内以高收率完成, 而且可以多次回收利用, 且活性下降不明显, 反应体系中铜和铝物种的流失可以忽略不计。

3.2 铜纳米材料在合成四唑中的应用

四唑及其衍生物是最常用的 N-杂环化合物之一, 由于其独特的生物学性质, 如抗生素、抗过敏和抗真菌, 在过去几年中应用迅速增加^[49]。用于四唑衍生物合成的不同铜纳米催化剂已经被开发出来, 它们的起始原料包括醛、腈和胺^[49-51]。四唑类化合物主要有 5-取代-1H-和 1-取代-1H-1,2,3,4-四唑类化合物。已开发的用于制备 1-取代-1H-1,2,3,4-四唑的主要途径有 2 种, 包括腈基或醛与叠氮化钠之间的环加成反应和在叠氮盐存在下胺与原甲酸酯或正羧酸酯之间的环加成反应。

2020 年, Khorramabadi 等^[50]开发了一种以 3-氯丙基三甲氧基硅烷和 3-巯基-1,2,4-三唑配体为功能化试剂, 同时络合氯化铜、四乙基正硅酸和 Fe_3O_4 的新型磁性纳米粒子。该 CuNPs 作为非均相纳米催化剂以较高收率在无外加溶剂条件下促进不同芳胺、叠氮化钠和原甲酸三乙酯之间的环加成, 合成出相应的四唑类化合物(式(8)):

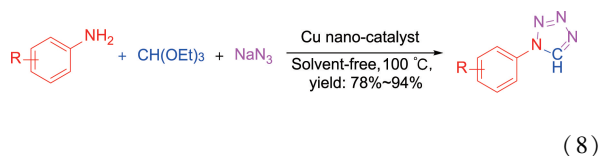
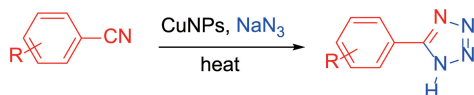


表 2 铜纳米粒子催化腈基与叠氮钠合成四唑的总结

Table 2 Summary of synthesis of tetrazoles catalyzed by copper nanoparticles from cyanide and sodium azide



Entry	Substrate	Catalyst	Solvent & Reaction condition	Time	Yield/%	Ref.
1	Nitriles	Cu-Cytosine@ MCM-41	PEG, 120 °C	0.5 h	96	[52]
2	Nitriles	Cu-TBA@ biochar	PEG, 130 °C	7 h	98	[53]
3	Nitriles	CuNPs@ Fe_3O_4 -chitosana	H_2O , RT	5.5 h	88	[54]
4	Nitriles	SBA-15@ Glycine-Cu	EtOH , 80 °C	150 min	94	[55]
5	Nitriles	Cu-SB-APT@ MCM-41	H_2O_2 , 120 °C	13 min	94	[56]

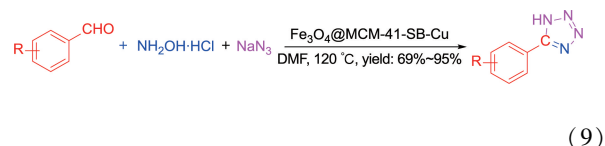
Notes: MCM-41 represents mesoporous silica materials, PEG represents poly ethylene glycol, TBA represents 2-(thiophen-2-yl)-1H-benzo[d]imidazole, SBA-15 represents mesoporous silica, SB-APT represents Schiff-base compound

4 铜纳米材料在氧化反应中的应用

最近, 新型 CuNPs 催化醇类选择性氧化为相应的羰基化合物吸引了化学界的广泛关注。有报道了芳香醇部分氧化为相应的醛和酮的反应(表 3)。该类反应通过自由基氧化来实现氧化过程, 所使用氧化剂来自于商业易得、生态友好和环境友好的氧化剂, 如分子氧^[57, 58]、过氧化氢水溶液^[59]和空气^[60]。

该反应的优点在于纳米复合物不仅能使反应在短时间内以高收率完成, 而且还可以多次回收利用。

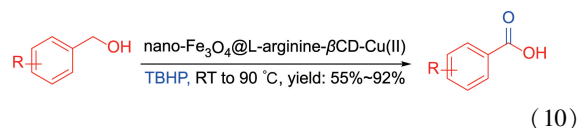
Ahmadi 等^[51]开发了一种 Cu(II)-Schiff 碱配合物负载于磁性介孔二氧化硅纳米颗粒上的新型铜纳米粒子 Fe_3O_4 @ MCM-41-SB-Cu。该催化剂可用于醛、盐酸羟胺和叠氮化钠的三组分一锅法合成 5-取代 1H-四唑衍生物(式(9)):



该催化剂可以通过外加磁体从反应混合物中轻易分离, 并且可以重复使用至少 5 次, 且催化活性不会有明显的损失。此外, 该纳米复合材料具有一定的抑菌活性和固化酶能力。

新型 CuNPs 催化腈基与叠氮钠合成 1-取代-1H-1,2,3,4-四唑的反应也得到了快速发展, 表 2 总结了近 5 年文献中应用于四唑合成的 CuNPs 催化剂。这类反应均可以在较短时间内以高收率得到四唑衍生物, 且反应条件温和、操作简单、原子经济性高。

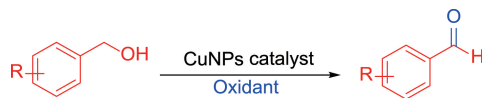
2020 年, Heydari 及其同事^[61]合成了一种铜(II)固定在 L-精氨酸-β-环糊精功能化的磁铁矿上的纳米粒子(nano- Fe_3O_4 @ L-arginine-βCD-Cu(II))。该催化剂在无外加溶剂条件下以较高产率将一级醇直接氧化为羧酸(式(10)):



该催化剂重复使用至少 5 次后, 活性并没有明显下降。

表 3 铜纳米粒子催化的苄醇氧化反应

Table 3 Oxidation of benzyl alcohols catalyzed by copper nanoparticle



Entry	Catalyst	Solvent & Reaction condition	Time/h	Yield/%	Ref.
1	Cu/Cu@ UiO-66	Acetonitrile, O ₂ , RT	3	99	[57]
2	CuNi/MIL-101	THF, O ₂ , 100 °C	4	47	[58]
3	Fe ₃ O ₄ @ MAPTMS@ PAA@ Triazole@ Cu (I)	H ₂ O ₂ , CH ₃ CN, 60 °C	5	85	[59]
4	Cu _{0.9} Fe _{0.1} @ RCAC	PhMe, air, 120 °C	2	98	[60]

Notes: UiO-66 represents metal-organic framework, MIL-101 represents chromium(III) terephthalate metal organic framework, MAPTMS represents 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate, PAA represents poly(acrylic acid), RCAC represents biomass RHs converted chemically activated carbon

Siva 团队^[62]报道了一种新型铜的负载在含氮三嗪聚合物上的纳米粒子(Cu/TCOP)。所制备的 Cu/TCOP 多相催化剂具有较高的催化活性,以 H₂O₂ 为氧化剂,常温下在乙醇/水(体积比为 1:1)溶液中将芳基硼酸氧化 25 min 左右得到相应的酚类衍生物(式(11)):



(11)

该反应以水为溶剂,在相对温和的反应条件下,使用少量

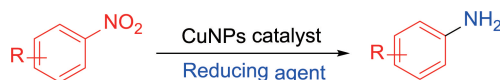
的无磷催化剂可以在较短的反应时间以较高转化率获得高产率的酚类化合物(高达 96%)。这种良性反应体系不需外加其他添加剂、配体或辅助催化剂。

5 铜纳米材料在还原反应中的应用

近 5 年来, CuNPs 催化的选择性高效加氢反应受到越来越多的关注。表 4 为最近一些关于新型 CuNPs 催化剂催化硝基还原为胺的研究报道。CuNPs 催化还原硝基苯通常使用的还原剂包括: H₂^[63]、NaBH₄^[64-67]、NH₃·BH₃^[68, 69]、甘油^[70]和水合肼^[71]。

表 4 铜纳米粒子催化的硝基苯氢化反应总结

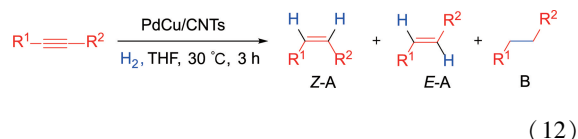
Table 4 Summary of nitrobenzene hydrogenation catalyzed by copper nanoparticles



Entry	Catalyst	Solvent & Reaction condition	Time	Yield/%	Ref.
1	Cu@ NPC	MeOH, 2 MPa H ₂ , 100 °C	24 h	98	[63]
2	Cu/Al ₂ O ₃ NPs	NaBH ₄ , RT	30 s	90	[64]
3	PdCu@ MWCNT	V _{H₂O} /V _{CH₃OH} = 7 : 3, NaBH ₄ , RT	10 min	99	[65]
4	DFNS/PEI/Cu	H ₂ O, NaBH ₄ , 60 °C	6 min	98	[66]
5	Fe ₃ O ₄ @ CS@ L1-stabilized-CuNPs	NaBH ₄ , H ₂ O, 25 °C	10 min	97	[67]
6	Cu(0) NPs	V _{H₂O} /V _{CH₃OH} = 9 : 1, NH ₃ ·BH ₃ , RT	1 h	99	[68]
7	NP-Cu@ Cu ₂ O	MeOH, NH ₃ ·BH ₃ , 30 °C	5 min	96	[69]
8	Cu(0) NPs	KOH, glycerol, 130 °C	60~90 min	91	[70]
9	LCuO _n ·mCuO _m , S-2	N ₂ H ₄ ·H ₂ O, MeCN, LED, RT	14 h	94	[71]

Notes: NPC represents N-doped porous carbon, PdCu@ MWCNT represents multi-wall carbon nanotube supported palladium/copper nanoparticles, DFNS represents dendritic silica fibers structures, PEI represents polyethylenimine, L1 represents pyren-1-yl-CH₂-NH-CH₂-CH₂-SePh, [LCuO_n, S-2] represents photoactive nanoscale copper

2020年, Lomeli-Rosales 等^[72]开发了一种以碳纳米管为载体的双金属 PdCu 纳米粒子 (PdCu/CNTs), 并将该纳米粒子用作炔烃和炔醇选择性加氢制 (Z)-烯炔的催化剂 (式 (12)):



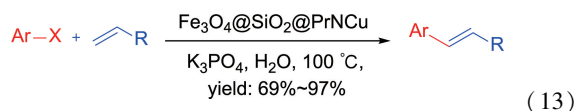
在底物范围方面, 该催化剂对含有烷基取代基的末端炔烃和内炔都表现出良好的烯炔选择性。目前, 这种催化系统已成功应用于工业催化加氢生产中。作为该反应的改进, Moran 等^[73]于2021年开发了一种铜(0)纳米粒子催化的高度立体选择性氢化内炔为相应 (Z)-烯炔的反应, 且反应产率优异 (平均 86%)。这种非贵金属 CuNPs 催化的绿色和可持续氢迁移过程适用于还原富电子或缺电子、脂肪取代或芳香取代的内炔。该反应可以将乙二醇和甘油作为氢源, 具有很好的立体和化学选择性, 且在微波和超声波辅助下反应时间可以从几小时减少到几分钟。

6 铜纳米材料在 C—X (C, N, O) 偶联中的应用

6.1 铜纳米材料在 C—C 偶联中的应用

C—C 键形成是有机合成中非常重要的一步, 它是许多生物活性分子和天然产物的重要组成部分。最近报道了一些基于 CuNPs 异相催化系统构建 C—C 键的案例, 如 CuNPs 催化的芳卤与烯炔的 Mizoroki-Heck 反应^[74-76]、芳香硼酸与芳卤的 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应^[77, 78]、用于末端炔烃的自身或交叉氧化偶联的 Glaser-Hay 偶联反应^[79, 80]。

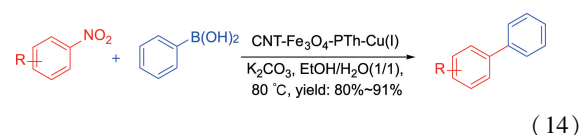
2019年, Yavari 等^[74]通过共沉淀和溶胶-凝胶法制备了一种新型磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{PrNCu}$ 纳米粒子催化剂, 并将它用于 C—C 偶联反应 (式 (13)):



该方法可用于各种卤代芳烃的自身偶联或卤代芳烃与烯炔的 C—C 偶联反应, 该催化剂可循环使用 6 次。2020年, Tamoradi 等^[75]合成了一种新型的固定在亚氨基二乙酸配体上的磁性铜纳米粒子 $\text{CoFe}_2\text{O}_4 @ \text{IDA—Cu}$, 该催化剂可用于芳香卤化物与丁基丙烯酸酯的偶联工作, 且该方法具有操作简单、催化剂易分离、催化活性高、化学和物理稳定性好、产品收率高等优点。Elazab 团队^[76]将 Pd/CuO 纳米粒子作为无配体 Heck-Sonogashira 交叉偶联反应的高效催化剂。这一反应的主要优点是在温和的反

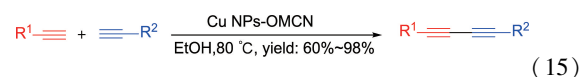
应条件下使用乙醇/水作为环境友好的绿色溶剂。

Chen 等^[77]开发了一种新型、可回收、“茶包”式异相催化剂 $\text{Cu} @ \text{Al}$, 并将它用于芳卤与苯硼酸的 Suzuki 偶联反应, 产物收率高达 97%。反应后催化剂易于用镊子去除, 可重复使用且不失活。与以往报道的 Pd @ Al 催化剂相比, 这种材料是由廉价且储量丰富的金属铜通过非常简单的浸渍工艺制成, 因此在工业应用方面具有很大的潜力。Koukabi 团队^[78]报道了一种新型可回收的聚噻吩功能化磁性碳纳米催化剂 $\text{CNT—Fe}_3\text{O}_4\text{—PTh—Cu}$ (I), 并将该催化剂用于芳卤和苯硼酸之间的无膦和无钯 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应以合成双芳基化合物 (式 (14)):



该反应方法简单、操作方便、反应时间短、不含挥发性和毒性溶剂、生物相容性好、产率高。此外, 由于具有磁性, 该催化剂可轻松回收并重复使用多次而催化效率不变。

Xu 等^[79]开发了一种基于有序介孔氮化碳的新型纳米复合催化剂 (Cu NPs—OMCN), 并将该催化剂在无碱条件下于乙醇中催化 Glaser-Hay 偶联来实现末端炔烃的自身和交叉偶联 (式 (15)):



该方法可以以较高的产率得到各种对称和非对称的 1,3-二炔。在此基础上, 提出了由末端炔烃合成 2,5-二取代噻吩和呋喃的一锅法新方法。此外, 该多相催化剂可以方便地进行多次回收利用。Chakraborty 等^[80]也报道了首例固载于苯酚-吡啶共价有机框架上的新型 $\text{Cu} @ \text{COF}$ 纳米粒子, 作为选择性进行 Glaser-Hay 偶联合成不对称二炔的多相催化剂。Beyou 团队^[81]制备了一种新型的基于氧化石墨烯片的磁性纳米粒子 ($[\text{GO—EDA—CAC} @ \text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}]\text{—BPED—Cu(II)}$), 该催化剂适用于苯乙炔衍生物自身偶联合成 1,4-二苯基丁基-1,3-二炔的 Glaser-Hay 偶联反应, 产率高达 99%。

6.2 铜纳米材料在 C—N 偶联中的应用

C—N 键的构筑因其在有机化合物合成中的重要性而备受关注。C—N 键是一系列化合物的组成部分之一, 这些化合物可参与农药、染料、药物、材料和天然产物的合成。过渡金属参与的 C—N 键的构筑已被深入研究。图 3 列举了其中一些含有 C—N 键且具有优异药用性能的选定药物。在这 3 种药物中, 阿哌沙班是一种新型抗

凝剂,其疗效和凝血功能优于黄金标准华法林^[82]。第 2 种化合物, c-jun N-terminal kinase (JNK-3) 抑制剂可用于

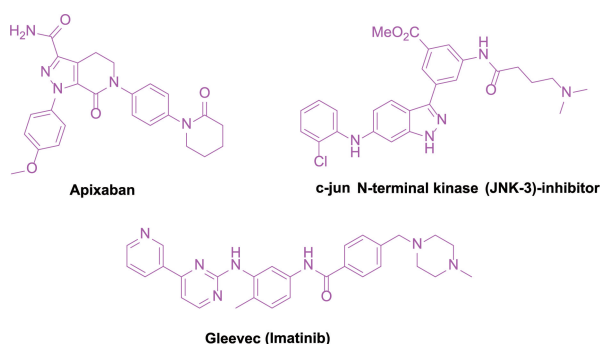


图 3 3 种含 C—N 键的选定药物分子^[82-84]

Fig. 3 Three selected drug molecules containing C—N bonds^[82-84]

治疗和控制阿尔茨海默症^[83]。第 3 种化合物是伊马替尼,它是一种众所周知的抗癌物质^[84]。因此,发展构筑 C—N 键的新方法在有机化学中至关重要。

近年来, CuNPs 催化的 C—N 偶联反应得到了迅速的发展。构建 C—N 键的一般方法包括: CuNPs 催化的芳基硼酸与胺的 Chan-Lam 偶联反应^[84-88]、芳卤与芳胺之间的 Buchwald-Hartwig 胺化^[89]、芳基碘化物与酰胺的 Goldberg 反应^[90]、芳基碘化物与含氮亲核试剂的 Ullmann C—N 偶联反应^[91]。表 5 总结了最近报道的几例新型 CuNPs 催化剂催化芳基硼酸与芳胺之间的 Chan-Lam 偶联反应的研究^[84-88]。这些新的催化剂都具有很好的催化活性,且具有反应操作简单、反应条件温和、无需外加配体、催化剂易分离、产物收率高等优点。

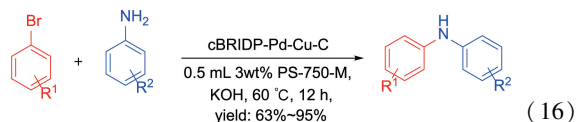
表 5 铜纳米粒子催化的 Chan-Lam 偶联反应总结

Table 5 Summary of Chan-Lam coupling reactions catalyzed by copper nanoparticles

Entry	Catalyst	Solvent & Reaction condition	Time/h	Yield/%	Ref.
1	GO@ AF-SB-Cu	CH ₃ CN, 80 °C	12	88	[84]
2	Cu@ Ag-TiO ₂ -NGO	H ₂ O, 80 °C	3	75	[85]
3	GO@ AP/L-Cu	H ₂ O/MeOH, 80 °C	10	90	[86]
4	Cu/P-CN	K ₂ CO ₃ , RT	6	92	[87]
5	Cu@ KF-C/CoFe ₂ O ₄	EtOH, 90 °C	2	85	[88]

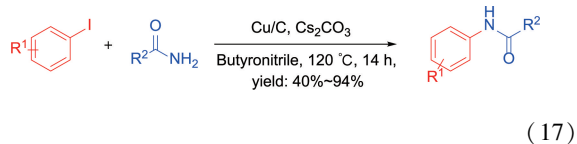
Notes: GO@ AF-SB-Cu represents graphene oxide immobilized Cu(II) Schiff base complex, NGO represents dicyandiamide, GO@ AP/L-Cu represents graphene oxide supported Cu(II) ligand complex, Cu/P-CN represents copper modified phosphorus doped g-C₃N₄

Handa 团队^[89]报道了一种双金属胶束纳米催化剂 (Cbridp-Pd-Cu-C), 并将该催化剂用于芳溴与芳胺之间的 Buchwald-Hartwig 胺化反应(式(16)):



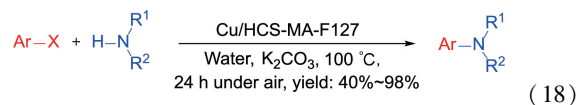
该研究最大的优点在于反应可在水相中进行,且催化剂具有长期稳定性(在室温条件下至少稳定 6 个月)。

Zhao 等^[90]开发了一种新型炭基 Cu(0) 纳米粒子用于芳基碘化物与一级酰胺的 N-芳基化反应(式(17)):



该催化剂用于 Goldberg 偶联反应具有价格低廉、非均相、无配体、高效等优点。

Liu 团队^[91]报道了一种基于天然、廉价、可再生的壳聚糖氢化物的新型铜纳米粒子 Cu/HCS-MA-F127, 该纳米粒子可用作芳卤与胺之间的 Ullmann C—N 偶联反应的催化剂(式(18)):



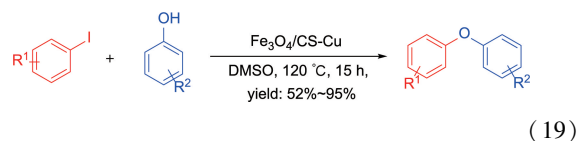
该反应的优点是以水作为溶剂,且催化剂可以重复使用。

6.3 铜纳米材料在 C—O 偶联中的应用

双芳基醚衍生物作为许多天然和合成药物中常见的结构模块,已经引起了科研人员和制药行业的广泛关注^[92]。由于具有的重要药理作用和化学结构的独特性,双芳基醚衍生物的合成方法一直是研究的热点。其中,苯酚和卤代芳烃之间的 Ullmann 交叉偶联反应被认为是双芳基醚衍生物最重要的合成方法之一。近期, CuNPs 催化的 C—O 偶联反应也受到了广泛关注^[93, 94]。这种反

应具有高效、环保、可操作性强等优点,成为合成双芳基醚衍生物的一种重要替代方法。此外,还可以通过调节 CuNPs 催化剂的尺寸、形貌和组成等参数来优化其性能,提高产物的质量和产量。

Ali 等^[93]报道了一种磁性可循环的纳米铜/壳聚糖($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS-Cu}$),该纳米粒子可用于芳卤和苯酚之间的 Ullmann 交叉偶联反应,最终合成双芳基醚(式(19)):



该催化剂可以通过外部磁铁从反应混合物中完全回收,并可重复使用 4 次。

Taherinia 团队^[94]报道了一例类似的研究,他们合成出了一种有机纳米催化剂 Cu(I)-PNF,将该催化剂用于酚和芳卤之间的 Ullmann 交叉偶联以生成相应的双芳基醚。该催化剂具有水溶性好、效率高、成本低等独特优点,是一种高效、优异的交叉偶联反应催化剂。

7 结 语

本文重点介绍了近年来在有机合成中新型铜纳米粒子催化剂的研究进展。讨论了新型铜纳米催化剂在不同有机反应中的应用,如多组分“一锅法”合成反应、点击化学反应、氧化反应、还原反应、C—C 偶联反应(包括 Mizoroki-Heck、Suzuki-Miyaura、Glaser-Hay 等偶联反应)、C—N 偶联反应(包括 Chan-Lam、Buchwald-Hartwig、Ullmann、Goldberg 等偶联反应)、C—O 偶联反应等。大多数铜纳米粒子(copper nanoparticles, CuNPs)催化反应具有反应条件温和、催化效率高、官能团耐受性好、反应成本低、铜催化剂可重复使用等优点。

尽管近年来 CuNPs 催化取得了一系列重要成果,但对其催化机理的认识仍不够深入。为了更好地设计和优化催化剂,需要加强对反应机理的探究,揭示催化剂活性中心的结构与性质,阐明反应物与催化剂之间的相互作用机制。这将为催化剂的理性设计提供有力的理论支持,推动 CuNPs 催化剂在可持续转化领域的应用迈向更高水平。未来, CuNPs 催化剂有望在更温和的条件下实现有机转化。希望这篇综述能引发更深入的思考和探索,推动有机合成领域的进一步发展。

参考文献 References

- [1] ZAERA F. Chemical Society Reviews[J], 2013, 42: 2746–2762.
- [2] 曹俊涛, 高子惠, 王玉玲, 等. 信阳师范学院学报(自然科学版)[J], 2023, 36(4): 535–539.
- CAO J T, GAO Z H, WANG Y L, *et al.* Journal of Xinyang Normal

- University(Natural Science Edition)[J], 2023, 36(4): 535–539.
- [3] 方林霞, 兰梦迪, 刘冰, 等. 信阳师范学院学报(自然科学版)[J], 2022, 35(4): 615–620.
- FANG L X, LAN M D, LIU B, *et al.* Journal of Xinyang Normal University(Natural Science Edition)[J], 2022, 35(4): 615–620.
- [4] KUTE A, GAIKWAD R, WARKAD I, *et al.* Green Chemistry[J], 2022, 24: 3502–3573.
- [5] 喻莉, 梁钦. 信阳师范学院学报(自然科学版)[J], 2022, 35(1): 122–127.
- YU L, LIANG Q. Journal of Xinyang Normal University(Natural Science Edition)[J], 2022, 35(1): 122–127.
- [6] 袁斌霞, 孙永军, 李敏, 等. 中国材料进展[J], 2023, 42(1): 74–82.
- YUAN B X, SUN Y J, LI M, *et al.* Materials China[J], 2023, 42(1): 74–82.
- [7] SINGH P, KATYAL A, KALRA R, *et al.* Tetrahedron Letters[J], 2008, 49: 727–730.
- [8] GAWANDE M, GOSWAMI A, FELPIN F, *et al.* Chemical Reviews[J], 2016, 116: 3722–3811.
- [9] REINA A, DANG-BAO T, GUERRERO-RÍOS I, *et al.* Nanomaterials[J], 2021, 11: 1891.
- [10] MALI S, NARWADE S, NAVALE Y, *et al.* RSC Advances[J], 2019, 9: 5742–5747.
- [11] OJHA N, ZYRYANOV G, MAJEE A, *et al.* Coordination Chemistry Reviews[J], 2017, 353: 1–57.
- [12] GHARABAGHLOU M, SHADJOU N, MARJANI A. Applied Organometallic Chemistry[J], 2020, 34: e5868.
- [13] KUMARI M, JAIN Y, YADAV P, *et al.* Catalysis Letters[J], 2019, 149: 2180–2194.
- [14] REZAYATI S, KALANTARI F, AGHAHOSSEINI H, *et al.* Inorganic Chemistry[J], 2022, 61: 992–1010.
- [15] SHEKARLAB N, GHORBANI-VAGHEI R, ALAVINIA S. Applied Organometallic Chemistry[J], 2020, 34: e5918.
- [16] MAHMOUDI-GOMYK S, AZARIFAR D, GHAEMI M, *et al.* Applied Organometallic Chemistry[J], 2019, 33: e4918.
- [17] BAHADORIKHALILI S, MALEK K, MAHDAVI M. Applied Organometallic Chemistry[J], 2020, 34: e5913.
- [18] YIELZOLEH F, NIKOOFAR K. Applied Organometallic Chemistry[J], 2020, 34: e6043.
- [19] MOLLABAGHER H, TAHERI S, MOJTAHEDI M, *et al.* Royal Society of Chemistry[J], 2020, 10: 1995–2003.
- [20] CHETIA M, GEHLOT P S, KUMAR A, *et al.* Tetrahedron Letters[J], 2018, 59: 397–401.
- [21] XIANG F, LI B, ZHAO P, *et al.* Advanced Synthesis & Catalysis[J], 2019, 361: 5057–5062.
- [22] SIUKI M, BAKAVOLI M, ESHGHI H, *et al.* Applied Organometallic Chemistry[J], 2019, 33: e4774.
- [23] AMINI M, HAJIPOUR E, AKBARI A, *et al.* Applied Organometallic Chemistry[J], 2020, 34: e5959.

- [24] MIRZAEI H, ESHGHI H, SEYEDI S, *et al.* Applied Organometallic Chemistry[J], 2021, 35: e6019.
- [25] RAFIEE F, KHAVARI P. Applied Organometallic Chemistry[J], 2020, 34: e5789.
- [26] DEILAM R, MOEINPOUR F, FATEMEH S, *et al.* Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly[J], 2020, 151: 1153–1162.
- [27] ANGELIS S D, FRANCO M, TRIMIN A, *et al.* Chemistry-An Asian Journal[J], 2019, 14: 3011–3018.
- [28] EBADI A, RAJABZADEH M, KHALIFEH R. ChemistrySelect[J], 2019, 4: 7211–7218.
- [29] ASGARI M, BAHADORIKHALILI S, RAHIMI R, *et al.* ChemistrySelect[J], 2021, 6: 1385–1392.
- [30] ZHANG M, XU J, ZHANG T, *et al.* Research on Chemical Intermediates[J], 2021, 47: 3883–3898.
- [31] ANVARI M, SHADJOU N. Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly[J], 2021, 152: 1277–1284.
- [32] TAJBAKHS M, NAIMI-JAMAL M. Scientific Reports[J], 2022, 12: 4948.
- [33] RAJABZADEH M, KHALIFEH R, ESHGHI H, *et al.* Catalysis Letters[J], 2019, 149: 1125–1134.
- [34] REZAEI F, AMROLLAHI M, KHALIFEH R. Inorganica Chimica Acta[J], 2019, 489: 8–18.
- [35] MOGHADDAM H, TAJBAKHS M. Scientific Reports[J], 2021, 11: 2073.
- [36] MURUGAN R, REDDY M, PANDURANGAN P, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2020, 12: 56004–56016.
- [37] RAFIEE F, ABBASPOUR M, ZIARANI G. Reactive and Functional Polymers[J], 2022, 170: 105106.
- [38] DOLATKHAH Z, JAVANSHIR S, BAZGIR A, *et al.* ChemistrySelect[J], 2018, 3: 5486–5493.
- [39] MALEKI B, NEJAT R, ALINEZHAD H, *et al.* Organic Preparations and Procedures International[J], 2020, 52: 328–339.
- [40] SIUKI H, KARGAR P, BAGHERZADE G. Scientific Reports[J], 2022, 12: 3771.
- [41] SHARMA C, KAURI M, CHOUDHARY A, *et al.* Catalysis Letters[J], 2020, 150: 82–94.
- [42] MAHDAVINASAB M, HAMZEHLIOUEIAN M, SARRAFI Y. International Journal of Biological Macromolecules[J], 2019, 138: 764–772.
- [43] SHARMA S, JASINSKI J, HANDA S, *et al.* ChemSusChem[J], 2023, 16: e202201826.
- [44] KHAJEZHADAHA M, MOGHADAMB M, JAMEHBOZORGIC S. Inorganica Chimica Acta[J], 2019, 485: 173–189.
- [45] CHETIA M, KONWAR M, PEGU B, *et al.* Journal of Molecular Structure[J], 2021, 1233: 130019.
- [46] ESMAEILI-SHAHRI H, ESHGHI H, LARI J, *et al.* Research on Chemical Intermediates[J], 2019, 45: 2963–2979.
- [47] SANKA R, LETERRIER Y, PANDEY S, *et al.* Chemical Communications[J], 2019, 55: 6249–6252.
- [48] LUO X, TIAN A, PEI M, *et al.* European Journal of Chemistry[J], 2022, 28: e202103361.
- [49] DHAYANITHI V, SUBAN S, RAMASAMY V, *et al.* Organizations Communications[J], 2010, 3: 45–56.
- [50] KHORRAMABADI V, HABIBI D, HEYDARI S. Green Chemistry Letters and Reviews[J], 2020, 13(1): 50–59.
- [51] AHMADI A, SEDAGHAT T, MOTAMED H, *et al.* Applied Organometallic Chemistry[J], 2020, 34: e5572.
- [52] NIKOORAZM M, TAHMASBI B, GHOLAMI S, *et al.* Applied Organometallic Chemistry[J], 2020, 34: e5919.
- [53] MORADI P, HAJJAMI M, TAHMASBI B. Polyhedron[J], 2020, 175: 114169–114179.
- [54] MOTAHARIFARA N, NASROLLAHZADEHA M, TAHERI-KAFRANIB A, *et al.* Carbohydrate Polymers[J], 2020, 232: 115819–115829.
- [55] TAMORADI T, GHORBANI-CHOGHAMARANI A, GHADERMAZI M, *et al.* Solid State Sciences[J], 2019, 91: 96–107.
- [56] NIKOORAZM M, REZAEI Z, TAHMASBI B. Journal of Porous Materials[J], 2020, 27: 671–689.
- [57] XIAO L, ZHANG Q, CHEN P, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2019, 248: 380–387.
- [58] LIU L, ZHOU X, LIU L, *et al.* Catalysts[J], 2019, 9: 538.
- [59] GHALAVAND N, HERAVI M, REZA N M, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 799: 279–287.
- [60] RAJ P A, PATEL G, BANERJEE S. ACS Omega[J], 2019, 4: 22445–22455.
- [61] JADIDI N M, SALAMATMANESH A, HEYDARI A. Journal of Organometallic Chemistry[J], 2020, 911: 121128.
- [62] SADHASIVAM V, HARIKRISHNAN M, ELAMATHI G, *et al.* New Journal of Chemistry[J], 2020, 44: 6222–6231.
- [63] XU W, LIN C, LIU S, *et al.* Inorganic Chemistry Communications[J], 2020, 115: 107859.
- [64] NASROLLAHZADEH M, ISSAABADI Z, SAJADI S M. Composites Part B: Engineering[J], 2018, 166: 112–119.
- [65] GOKSU H, ZENGİN N, BURHAN H, *et al.* Scientific Reports[J], 2020, 10: 8043–8051.
- [66] MORADI M, RASTAKHIZ N, GHAEDI M, *et al.* Catalysis Letters[J], 2020, 151: 1653–1662.
- [67] ARORA A, OSWAL P, SINGH S, *et al.* Inorganica Chimica Acta[J], 2021, 522: 120267.
- [68] KINIK F P, NGUGEN T, MENSI M, *et al.* ChemCatChem[J], 2020, 12: 2833–2839.
- [69] DU J, HOU J, LI B, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 815: 152372.
- [70] JESUS M M, MARTINA K, BARICCO F, *et al.* Advanced Synthesis & Catalysis[J], 2020, 362: 2689–2700.
- [71] SHELTE A R, SARMAH K, GUHA A, *et al.* European Journal of Chemistry[J], 2022, 28: e202103383.
- [72] LOMELI-ROSALES D A, DELGADO J A, MIRIAM S D, *et al.* European Journal of Chemistry[J], 2019, 25: 8321–8331.

- [73] MORAN M J, MARTINA K, BIELIUNAS V, *et al.* *Advanced Synthesis & Catalysis*[J], 2021, 363: 2850–2860.
- [74] YAVARI I, MOBARAKI A, HOSSEINZADEH Z, *et al.* *Journal of Organometallic Chemistry*[J], 2019, 897: 236–246.
- [75] TAMORADI T, MASOUMEH M S, MOHAMMADI M. *ChemistrySelect*[J], 2020, 5: 5077–5081.
- [76] ELAZAB H, RADWAN M A, TAMER T. *International Journal of Nanoscience*[J], 2019, 18: 1850032.
- [77] CHEN C, CAO K, WEI Z, *et al.* *Materials Letters*[J], 2018, 226: 63–66.
- [78] AKBARZADEH P, KOUKABI N, KOLVARI E. *Molecular Diversity* [J], 2020, 24: 1125–1137.
- [79] XU H, WU L, TIAN J, *et al.* *European Journal of Chemistry* [J], 2019, 39: 6690–6696.
- [80] CHAKRABORTY D, NANDI S, VINOD C P, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2019, 17: 15670–15679.
- [81] CHAABANE L, BEYOU E, LUNEAUC D, *et al.* *Journal of Catalysis* [J], 2020, 388: 91–103.
- [82] PINTO D, ORWAT J, KOCH S, *et al.* *Journal of Medicinal Chemistry* [J], 2007, 50: 5339–5356.
- [83] ZHENG K, IQBAL S, HARNANDEZ P, *et al.* *Journal of Medicinal Chemistry*[J], 2014, 57: 10013–10030.
- [84] KUMAR A, LAYEK S, AGRAHARI B, *et al.* *ChemistrySelect* [J], 2019, 4: 1337–1345.
- [85] SHARMA N, CHOUDHARY A, KAUR M, *et al.* *RSC Advances*[J], 2020, 10: 30048.
- [86] MITTAL A, KUMARI S, PARMANAND, *et al.* *Applied Organometallic Chemistry*[J], 2020, 34: e5362.
- [87] DI J, ZHANG M, CHEN Y, *et al.* *Green Chemistry*[J], 2021, 23: 1041–1049.
- [88] SHARMA S, KAUR M, SHARMA C, *et al.* *ACS Omega*[J], 2021, 6: 19529–19545.
- [89] ANSARI T, TAUSSAT A, CLARK A, *et al.* *ACS Catalysis*[J], 2019, 9: 10389–10397.
- [90] ZHAO R, DONG W, TENG J, *et al.* *Tetrahedron* [J], 2021, 79: 131858.
- [91] GEA X, GEA M, CHENB X, *et al.* *Molecular Catalysis*[J], 2020, 484: 110726.
- [92] NEJATI K, AHMADI S, NIKPASSAND M, *et al.* *RSC Advances*[J], 2018, 8: 19125.
- [93] ALI M M S, KASSAEI M, EIDI E. *Applied Organometallic Chemistry* [J], 2019, 33: e5042.
- [94] TAHERINIA Z, GHORBANI-CHOGHAMARANI A. *Canadian Journal of Chemistry*[J], 2019, 97: 46–52.

(编辑 费蒙飞)