

精细化学品绿色合成中的纳米 Au 催化: 机遇与挑战

何 林, 倪 吉, 孙 浩, 曹 勇

复旦大学化学系上海市分子催化与功能材料重点实验室, 上海 200433

摘要: 采用高效的催化技术实现精细有机化学品的绿色合成是目前可持续化学研究中寻求资源节约、环境友好、条件温和及原子经济的一个重要研究方向. 本文综述了多相纳米 Au 催化剂在选择氧化、选择还原及其在“一步法”或“一锅法”有机串联反应及生物质综合利用等领域的研究进展, 探讨了影响纳米 Au 催化性能的各种因素, 评述了 Au 催化研究及应用的最新动态. 最后对纳米 Au 催化技术的发展方向及绿色应用前景进行了展望.

关键词: 精细化学品; 可持续化学; 绿色合成; 纳米金催化; 选择氧化; 选择还原; 有机串联反应; 生物质

中图分类号: O643

文献标识码: A

Gold Nanocatalysis for Green Synthesis of Fine Chemicals: Opportunities and Challenges

HE Lin, NI Ji, SUN Hao, CAO Yong*

*Department of Chemistry, Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials,
Fudan University, Shanghai 200433, China*

Abstract: One great challenge for the current sustainable chemistry is the development of new green catalytic technologies that can afford resource-saving, environmentally benign, mild and atom-economic synthesis of fine chemicals. The latest progress in the use of supported gold nanoparticles or as new efficient catalysts for selective oxidation, chemo-selective reduction, “one-step” or “one-pot” tandem reactions, and the biomass utilization has been reviewed. Factors affecting the catalytic performance of gold nanocatalysts as well as the prospects for green gold catalysis were also presented.

Key words: fine chemical; sustainable chemistry; green synthesis; gold nanocatalyst; selective oxidation; selective reduction; tandem reaction; biomass

长期以来, Au 被认为是一种不具备催化应用价值的“惰性”贵金属. 早在上世纪 70 年代, 英国化学家 Bond 等^[1]就揭示了小尺寸 Au 在加氢反应中的应用潜力, 但直到 1987 年 Haruta 等^[2]发现负载在氧化物载体上的纳米 Au 颗粒 (<5 nm) 对 CO 低温氧化反应具有极高的催化活性之后, Au 的催化潜力才逐渐受到重视. 随着化学与材料科学领域“淘金热”的进一步升温, 探究 Au 的催化特性已成为催化领域的一大研究热点^[3-5], 近十年来几乎每周都有新发现. 除了在 CO 低温氧化、丙烯直接环氧化及水煤气变换 (WGS) 等气相反应中表现优异外^[2,6], 多相纳米 Au

催化剂对精细化学品合成工艺中一些极其重要的反应, 如液相选择氧化和选择还原等, 同样表现出超乎寻常的催化能力^[7,8]. 与传统贵金属 (如 Pd 或 Pt 等) 相比, 纳米 Au 催化剂最突出的优点是反应条件温和, 目标产物选择性高. 尤其是纳米 Au 催化剂的制备化学及其在液相选择氧化还原等过程中的多样性为现代多相 Au 催化的基础理论研究提供了新的机遇和挑战.

本文主要对最近五年来多相纳米 Au 应用于液相精细有机合成领域, 尤其在选氧化及选择还原等方面的研究进展进行评述, 并对纳米 Au 催化技术

收稿日期: 2009-03-10.

联系人: 曹 勇. Tel: (021) 55665287; Fax: (021)65643774; E-mail: yongcao@fudan.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20633030, 20721063, 20873026); 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2003CB615807).

的绿色可持续应用前景进行了展望。

1 选择氧化反应

选择氧化在精细化学品和药物中间体合成等过程中占有重要地位。从环境友好和以产品为导向的精细化工过程发展趋势来看, 由传统计量氧化过程向可持续发展的绿色氧化过程发展成为必然。近年来大量研究表明, 纳米 Au 可成功应用于以分子氧为清洁氧源的醇、醛、糖、烃及胺类等化合物的液相选择氧化, 并在部分反应中显示出较 Pd 和 Pt 等传统贵金属远为优越的催化性能, 展现出巨大的研究潜力和广阔的应用前景。

1.1 醇、醛的选择氧化

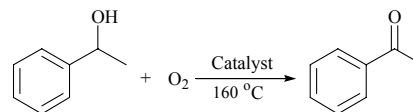
由醇氧化为相应的醛、酮或羧酸是有机合成中用途最广泛的官能团转换反应之一。世界上通过醇的计量氧化生产的羰基化合物每年超过一百万吨, 该过程绿色化的关键是开发环境友好、高选择性和高效的醇氧化方法。Au 催化应用于该领域的报道始于 1998 年 Parti 等^[7]在多元醇选择氧化方面的工作: Au/C 催化剂在大量 NaOH 存在下, 以空气为氧源, 在水相中可实现二元醇高选择性转化制单羟基羧酸盐。在此基础上 Porta 等^[9]进一步研究了甘油等多元醇以及氨基醇等^[10]的选择氧化, 发现 Au/C 催化剂对于端羟基可具有高达 90% 的氧化选择性, 远优于传统 Pt/C 和 Pd/C 催化剂。此外, 还发现在 Au/C 催化剂中添加适量的 Pd 可得到性能更为优越且稳定的 Au-Pd 合金催化剂^[11], 并确定合金相 Au₆Pd₄ 的性能最佳。最近, Zope 等^[12]在 Au/TiO₂ 催化剂上较系统地研究了 Au 的尺寸、反应体系的 pH 值、传质及连续/间歇等工艺条件对甘油选择氧化的影响, 发现采用固定床反应模式不利于提高甘油酸收率。这些研究推动了 Au 催化的醇选择氧化反应的发展, 但只适用于羧酸(盐)类化合物的合成。

2005 年, Tsunoyama 等^[13]与 Abad 等^[14-16]分别使用聚合物及纳米 CeO₂ 载 Au 体系, 成功地将芳香醇及二级脂肪醇等一元醇高选择性地氧化成醛和酮, 扩大了对醇的氧化范围。他们的工作最早揭示了 Au 催化剂中纳米 Au 颗粒粒径及氧化物载体的协同作用对于醇、醛等氧化转化的重要性。Enache 等^[17]报道了一种具有核-壳结构的双金属 Au-Pd/TiO₂ 催化剂, 在无溶剂条件下其对醇氧化的转换频率 (TOF)

高达 $2.7 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$, 但其适用范围较窄。Miyamura 等^[18,19]进一步研究了温和条件下的醇氧化行为, 发现在碱的促进下聚合物载 Au-Pt 合金催化剂能够在室温下高效地催化氧化醇。Christensen 等^[20]发现 Au/MgAl₂O₄ 体系可成功地以空气为氧化剂, 将乙醇水溶液选择氧化为乙酸, 为生物乙醇的高附加值利用找到了新出路。Haider 等^[21]研究了 Cu-Mg-Al 三元复合氧化物负载的纳米 Au 催化剂, 揭示了载体碱性对 Au 催化醇氧化的促进作用。我们研究组^[22]进一步研究了 Ga-Al 复合氧化物载体脱氢特性对醇氧化活性的促进作用, 发现具有高醇脱氢活性的 Au/Ga₃Al₃O₉ 催化剂对苯乙醇选择氧化制苯乙酮的 TOF 高达 $25\,000 \text{ h}^{-1}$ 。各种 Au 催化剂在 1-苯乙醇氧化制苯乙酮中活性的比较见表 1。

表 1 各种 Au 催化剂在 1-苯乙醇氧化制苯乙酮中的催化活性比较

Table 1 Comparison of catalytic activity of different Au catalysts in the oxidation of 1-phenylalcohol to acetophenone



Catalyst	TOF (h ⁻¹)	Reference
Au/CeO ₂	12500	[14]
PI-Au	20000	[18]
Au/MgAl ₂ O ₄	11748	[21]
Au/Ga ₃ Al ₃ O ₉	25000	[22]
Au@Pd/TiO ₂	269000	[17]

PI = Polymer-incarcerated.

1.2 糖及类似物的选择氧化

葡萄糖酸及其盐类是非常重要的化工产品, 用途广泛, 需求量大, 主要通过葡萄糖及其他含葡萄糖原料的氧化制得。Rossi 等^[23]最早发现 Au/C 催化剂能够在温和条件下以空气为氧化剂将葡萄糖催化转化为葡萄糖酸盐, 其催化活性、稳定性及反应适用的 pH 范围比 Pt 和 Pd 催化剂更具优势, 并发现纳米 Au (3~6 nm) 的催化活性与其表面 Au 原子数间有很好的顺变关系。在超高速釜式搅拌条件下, Au/C 催化剂表现出比目前工业上应用的葡糖氧化酶 (FAD) 生物催化剂更为优越的催化性能。对比 Au/C 催化剂与无配体保护的“裸金”溶胶 (“naked” gold colloids) 发现, 两者初始活性相当, 但前者由于载体的存在催

化性能更为稳定^[24]. 最近, Della Pina 等^[25]细致研究了 Au/C 在该反应中的失活行为, 发现在反应体系中添加具有 π 反馈键的亲核试剂会大大抑制其活性. 推测该类化合物的存在将使 Au 颗粒表面荷电减少, 降低 Au 对分子氧的还原能力, 从而使其迅速失活. Thielecke 等^[26]从反应工艺及降低催化剂中的 Au 含量入手, 开发出浸渍法制备的 Au/Al₂O₃ 催化剂, 在固定床反应条件下进行葡萄糖的选择氧化, 其使用寿命长达 110 d (反应模型见图 1), 向工业化方面迈出了重要一步.

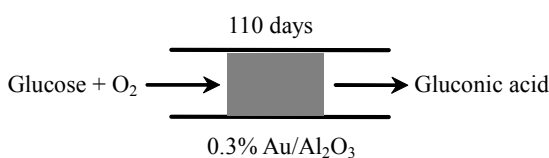


图 1 Au/Al₂O₃ 催化剂上葡萄糖氧化制葡萄糖酸

Fig. 1. Oxidation of glucose to gluconic acid over Au/Al₂O₃ catalyst.

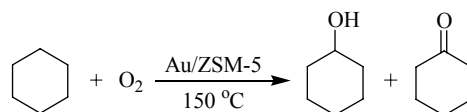
1.3 烯炔液相环氧化

环氧化物是精细化学品合成中重要的反应中间体, 以大分子烯炔为原料的催化环氧化过程一直是选择氧化领域的研究热点. 液相烯炔环氧化反应通常需要加入计量过氧化物作为氧化剂. 2004 年, Patil 等^[27-29]首次报道以叔丁基过氧化氢 (TBHP) 为氧源, 多种过渡金属及碱土金属氧化物负载的纳米 Au 催化剂对苯乙烯环氧化反应均有较好的活性, 其中 Au/Ti₂O₃ 的活性最高. Yin 等^[30]发现介孔氧化铝负载 Au 体系中 Au 颗粒尺寸和载体表面碱性与催化活性密切相关. 而 Hughes 等^[31]则发现, 使用活性炭负载纳米 Au 为催化剂, 在痕量有机过氧化物诱导下, 以 O₂ 为氧源, 可实现环己烯、顺式-二苯乙烯和环辛烯等高级烯炔的直接催化环氧化. Lignier 等^[32]在以 1,2-二苯乙烯为模型底物的研究中发现了甲基环己烷作为溶剂对反应的特殊促进作用, 据此认为 Au/TiO₂ 催化的烯炔直接环氧化依循选择性自由基氧化机理. 最近, Turner 等^[33]发现 SiO₂ 等惰性载体负载的由 55 个 Au 原子组成的纳米小簇 (~1.4 nm) 在无过氧化物添加的条件下, 可实现苯乙烯的分子氧选择氧化. 尽管反应的主产物为苯甲醛, 但是该研究结果揭示了纳米 Au 在颗粒尺寸极小的情况下对 O₂ 独特的活化作用, 为该领域带来了极大的探索

空间.

1.4 饱和烃的选择氧化

催化选择氧化 C-H 键是利用烃类化合物的重要途径之一. Zhao 等^[34]首次报道了纳米 Au 催化剂在环己烷选择氧化 (C-H 的活化) 中的应用 (见图式 1), 发现在 O₂ 压力为 1 MPa 和 150 °C 反应条件下, Au/ZSM-5 催化剂可高选择性催化环己烷氧化为环己醇/环己酮 (TON ≈ 3 096). 但上述催化剂在重复使用过程中由于反应条件苛刻存在催化剂显著流失及失活等问题. Xu 等^[35]研究发现, 在 70 °C 的温和反应条件下, 借助于过氧化物的引发, Au/TiO₂ 催化剂可有效催化环己烷液相分子氧选择氧化反应. Zhu 等^[36]在 SBA-15 纳米孔道限域的纳米 Au 催化剂上实现了约 30% 的环己烷转化率以及高达 94% 的醇、酮选择性. 最近, Chen 等^[37]进一步通过介孔材料表面配体的有效设计, 获得了高热稳定的纳米 Au 催化剂, 在以空气为氧源的无溶剂条件下, 成功实现了正十六烷选择氧化制醇、酮等含氧化合物, 且催化体系可多次重复使用. 揭示上述反应体系中配体与纳米 Au 间的协同作用以及降低反应所需氧气压力是今后研究的重点.



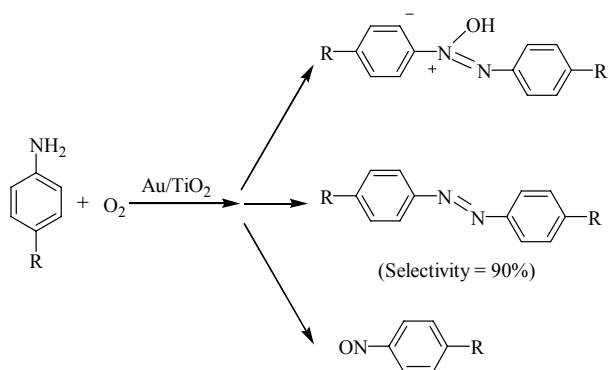
图式 1 Au/ZSM-5 催化剂上环己烷选择氧化制环己醇和环己酮

Scheme 1. Oxidation of cyclohexane to cyclohexanol and cyclohexanone over Au/ZSM-5^[34].

1.5 胺类的选择氧化

胺类化合物的选择氧化同样是精细化学品及医药中间体合成领域中极为重要的反应. 目前工业上主要采用有机过氧化物或金属有机化合物为催化剂的均相胺氧化, 效率低且目标产物常被痕量重金属污染. 该反应体系绿色化的关键是开发以分子氧为氧源的多相选择氧化技术. 与醇、醛及糖类其它化合物的绿色选择氧化研究相比, 纳米 Au 催化剂用于胺类化合物催化氧化的相关研究目前处于起步阶段. 2008 年, Klitgaard 等^[38]首次报道了 Au/TiO₂ 催化剂用于空气气氛下环己胺的催化选择氧化, 得到了极具工业用途的 ϵ -己内酰胺. 同年, Grrirane 等^[39]报

道了 Au/TiO₂ 催化体系可高效催化氧化苯胺合成在染料及生物制药中极为重要的偶氮苯类化合物(见图式 2)。最近 Zhu 等^[40]意外发现, 块状 Au (1 μm) 及 Al₂O₃ 担载的大颗粒 Au (50~150 nm) 对胺类同样具有很好的选择氧化活性, 打破了在选择氧化反应中只有小颗粒 (<5 nm) 纳米 Au 才具有高催化活性的传统认知。至少对于胺类化合物的催化氧化而言, 氧化物载 Au 催化剂中 Au 颗粒的形态及大小、载体的作用以及 Au-载体的相互作用值得人们重新认识。



图式 2 Au/TiO₂ 催化剂上苯胺选择氧化制偶氮苯
Scheme 2. Oxidation of anilines to azobenzenes over Au/TiO₂^[39].

2 选择还原反应

与选择氧化相对应, 选择还原同样广泛应用于香料及制药等精细化学品的合成中。尽管使用氢气作为还原剂在反应的原子经济性方面较选择氧化更具优越性, 但由于 H₂ 的活化较难, 反应条件通常较为苛刻。Corma 等^[8]的系列研究表明, 氧化物载 Au 催化剂在芳硝基化合物选择还原制芳胺及脒类等反应中独具优势。而我们最近的研究发现纳米 Au 可实现温和条件下的氢转移催化还原 (CTH)^[41]。这些工作进一步拓展了该领域的研究。

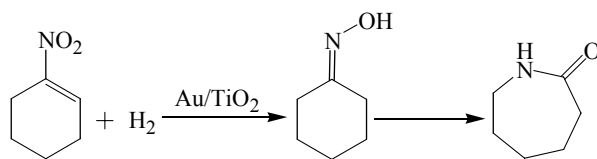
2.1 不饱和醛酮的选择加氢

α,β -不饱和醛酮还原生成 α,β -不饱和醇是精细化学品合成过程中的关键步骤, 纳米 Au 催化剂以其优异的羰基选择性备受关注。Mohr 等^[42-44]将纳米 Au 用于丙烯醛的催化加氢, 发现烯丙醇选择性随 Au 颗粒尺寸 (1~6 nm) 的增加而提高, 并且 C=O 键的活化和选择加氢与球形 Au 颗粒所特有的高密度边角缺陷活性位密切相关。Bailie 小组^[45,46]也将 2-丁烯醛选择还原活性位归结为大尺寸 Au 的存在, 并发现噻

吩修饰 Au 催化剂能提高巴豆醛和 2-丁烯醛羰基的还原选择性。但 Zanella 等^[47]则发现 Au/TiO₂ 催化剂上纳米 Au 在 1.7~8.7 nm 范围内, 巴豆醛加氢活性不受影响。从目前研究来看, 纳米 Au 尺寸对 α,β -不饱和醛选择还原的具体影响尚无定论。Milone 等^[48,49]通过对不同 Fe 氧化物载 Au 还原苯亚甲基丙酮与巴豆醛的比较研究发现, 针铁矿 FeOOH 显示出最高的活性与选择性。随着载体可还原性的提高, 反应活性及选择性均上升, 表明反应活性很大程度上源于荷负电的纳米 Au 粒子 (由还原态载体到金属间的电荷转移所致)。Campo 等^[50,51]发现, 以 CeO₂ 为载体时只有高比表面 CeO₂ (HSA-CeO₂) 载 Au 才能高选择性催化还原巴豆醛。随着反应机理研究的不断深入, 除了进一步设计新型纳米 Au 催化剂外, 催化剂使用量的降低和催化剂回收以及反应所需氢气压力的降低是当今研究的重点, 以使反应具有工业化的前景。

2.2 硝基类化合物的选择还原

通过芳硝基类化合物还原可得到芳香胺, 但当其它可还原官能团共存时, 硝基的选择性还原极具挑战。传统贵金属催化剂如 Pt/C 等往往需要其它组分 (如 H₃PO₄) 的修饰才能实现硝基的选择还原。Corma 等^[8,52]报道了 Au/TiO₂ 催化剂可对多官能团的芳硝基化合物实现高效的选择性还原, 特别是 1-硝基-1-环己烯等不饱和化合物选择还原为尼龙-66 的关键原料 ϵ -己内酰胺, 这为它的大规模合成提供了绿色新途径 (见图式 3)。Chen 等^[53]采用表面原位还原法制备出了负载量为 1% 的 Au/SiO₂ 催化剂, 该催化剂可直接实现高纯度卤代芳胺的高效催化加氢合成。He 等^[54]则利用 Au/ZrO₂ 实现了氯代硝基苯选择还原生成氯代苯胺。Cardenas-Lizana 等^[55,56]利用 Pd 促进的 Au/Al₂O₃ 实现了氯硝基苯气相选择加氢, 以 Al₂O₃ 负载 Au, Ni 或 Au-Ni 合金成功实现了间二硝基苯的气相选择还原, 其中 Ni 等过渡金属对 Au 加氢的促进作用值得关注。最近, Liu 等^[57]采用共沉淀法



图式 3 Au/TiO₂ 催化剂上 1-硝基-1-环己烯的选择还原
Scheme 3. Selective hydrogenation of 1-nitro-1-cyclohexene over Au/TiO₂^[8].

得到一种具有高加氢活性的 Au/Fe(OH)_x 催化剂, 该体系在以 $\text{CO/H}_2\text{O}$ 为供氢体时对硝基还原的 TOF 高达 $2.6 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$.

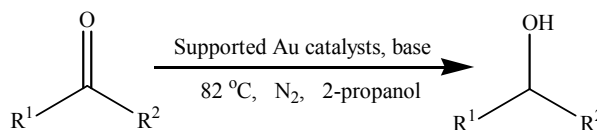
2.3 生物质氢解制化学品或中间体

日益严重的全球能源危机和环境问题促进了生物质资源转化制化学品的研究与工业开发. 随着生物炼制业的兴起和发展, 生物质催化酶解制琥珀酸及甘油等平台化合物进而制取各种高附加值化学品或化学中间体近来受到了高度重视. γ -丁内酯不仅是一种重要的溶剂, 也是合成甲基吡咯烷酮和乙烯基吡咯烷酮等具有优异性能和广泛用途的吡咯烷酮类中间体的重要原料, 目前工业上主要以丁烷等石化原料通过选择氧化及选择加氢等多步工艺获得. 2008 年, Budroni 等^[58]在 Au/TiO_2 催化剂上首次实现了琥珀酸酐选择催化加氢制 γ -丁内酯. 他们还发现添加少量 (0.01%) Pt 等贵金属可大幅度提高 Au 催化剂的加氢反应速率, 对新一代选择加氢金属催化剂的设计有一定的指导意义. 与以往研究相比, 该反应在目标产物的选择性及收率方面更具优势, 但反应条件不够温和, 需要 6 MPa 压力和 250 °C 高温. 在此基础上, 该小组巧妙地以 Au/TiO_2 为催化剂实现了琥珀酸酐制吡咯烷酮^[58]的“一锅法”高效转化 (见图式 4), 为生物基平台化合物琥珀酸的高附加值利用提供了新的路径.

2.4 氢转移条件下的选择还原

虽然 Au 催化剂在加氢还原方面表现出很好的选择性, 但由于其解离 H_2 的能力较弱, 其加氢速率低于其它贵金属催化剂. 采用催化氢转移策略^[59]不但可以避开 Au 催化剂上 H_2 解离相对困难的问题, 而

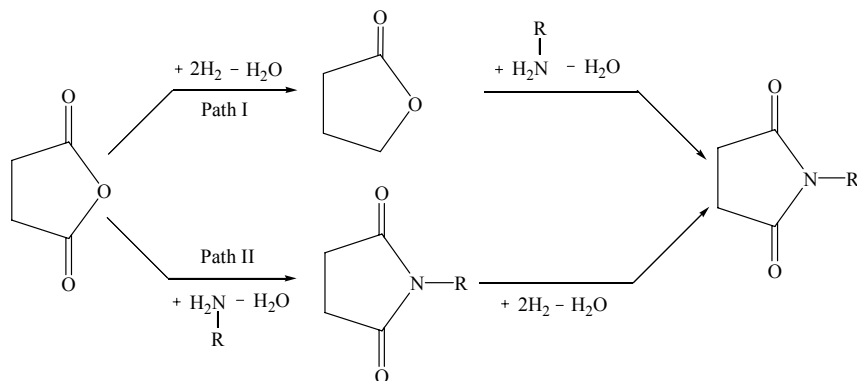
且有望在常压甚至接近室温的条件下实现高选择性催化还原. 依据这一设想, 最近我们^[41]以异丙醇为供氢体, 首次成功实现了温和条件 (常压、82 °C) 下纳米 Au 对一系列羰基化合物的高效氢转移催化还原 (见图式 5). 与传统 Pd/C 催化剂相比, 空气中稳定的 Au/TiO_2 催化剂表现出极大的优越性. 另外, 这一新型催化体系还能在 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 等其它不饱和基团存在下选择还原硝基制取胺类化合物, 这在合成上具有很大的应用价值. 另外, 异丙醇作为供氢体与高度易燃的 H_2 相比具有反应条件温和、操作简单、安全等优点, 使得 Au 促进的氢转移还原过程有望取代传统的高压催化加氢过程, 从而在制药及香料等精细化学品合成领域获得较广泛的应用.



图式 5 氢转移条件下负载型 Au 催化羰基化合物选择还原
Scheme 5. Chemoselective reduction of carbonyl compounds with supported gold catalysts under transfer hydrogenation conditions^[41].

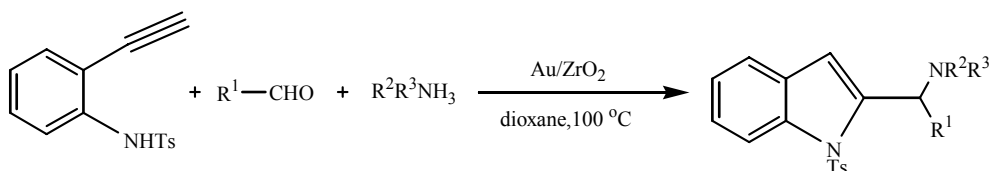
3 多组分串联反应

许多复杂分子的合成经常需要多步反应, 涉及繁琐的分离和提纯. 从经济和环保角度来看, 应尽可能减少反应步骤, 在最大程度上避免中间体的分离与提纯, 这种策略体现在“原位的一锅合成法”中, 即通常所说的串联反应 (tandem reactions, domino or cascade reactions). 它不是在一个反应瓶内简单地接连进行多步独立反应, 而是第一反应生成的活泼中



图式 4 Au/TiO_2 上琥珀酸酐一锅法制吡咯烷酮及其衍生物两种反应途径

Scheme 4. Two possible reaction pathways for the preparation of pyrrolidone and pyrrolidone derivate from succinic anhydride over Au/TiO_2 ^[58].

图式 6 Au/ZrO₂ 应用于“一锅法”三组分偶联反应制吲哚类化合物Scheme 6. Selective synthesis of functionalized indoles by coupling of an aldehyde, alkyne, and amine over Au/ZrO₂^[60].

间体接着进行第二、第三步反应。目前,串联反应已成功应用于不对称合成及杂环化合物等复杂分子的合成中,充分显示了较传统方法的优越性。2008年,Zhang等^[60]创新性地将ZrO₂或CeO₂担载的纳米Au应用于“一锅法”三组分偶联反应中,在温和条件下即可实现端基炔、胺基及醛类的活化、偶联及脱氢闭环等多步串联反应,“一步”制得具有生理活性的吲哚类化合物(见图式6)。该体系由于载体对离子态Au(III)的特殊稳定作用,表现出较以往均相Au催化剂高得多的活性。另外,该反应可在空气气氛中进行,并可多次循环使用,因而被认为是一种简便的绿色新工艺。在充分考虑到纳米Au的氧化/还原特性及载体Lewis酸性的基础上,最近我们^[61]设计了一类具有“双功能”特性的Au/β-Ga₂O₃催化体系,成功实现了醇、醛及缩醛等化合物经由选择氧化-脱水缩合-选择氧化等多步反应串联,可高效“一步”选择氧化制取酯类化合物。当然,目前多相Au催化在多组分串联反应方面的研究还有很大的探索空间。

4 结语

近年来,纳米Au催化剂在一系列精细有机合成反应中所取得的显著进展不但开辟了Au的工业新用途,而且也极大地拓展了人们对Au催化作用的认识,为进一步实现精细化学品的绿色合成及社会可持续发展提供了新途径。但从实用化的严格要求来看,指导催化剂设计和改进的Au催化本质及相关反应机理等许多重要问题仍有待探索和解决。在基础研究领域,寻求并实现“双功能”甚至“多功能”纳米Au催化剂的设计制备,进一步开拓其催化应用范围并深入研究其催化本质;在应用研究领域,进一步提高Au催化剂的活性及稳定性,同时加强相关反应过程及工艺将成为纳米Au催化剂的研究重点。

参 考 文 献

- Bond G C, Sermon P A. *Gold Bull*, 1973, **6**: 102
- Haruta M, Kobayashi T, Sano H, Yamada N. *Chem Lett*, 1987, **16**: 405
- Hashmi A S K, Hutchings G J. *Angew Chem, Int Ed*, 2006, **45**: 7896
- 马宇春, 石峰, 邓友全. 化学进展(Ma Y Ch, Shi F, Deng Y Q. *Progr Chem*), 2003, **15**: 385
- 王路存, 苏方正, 黄新松, 曹勇. 石油化工(Wang L C, Su F Zh, Huang X S, Cao Y. *Petrochem Technol*), 2007, **36**: 869
- Andreeva D. *Gold Bull*, 2002, **35**: 82
- Prati L, Rossi M. *J Catal*, 1998, **176**: 552
- Corma A, Serna P. *Science*, 2006, **313**: 332
- Porta F, Prati L. *J Catal*, 2004, **224**: 397
- Biella S, Castiglioni G L, Fumagalli C, Prati L, Rossi M. *Catal Today*, 2002, **72**: 43
- Wang D, Villa A, Porta F, Su D Sh, Prati L. *Chem Commun*, 2006: 1956
- Zope B N, Davis R J. *Top Catal*, 2009, **52**: 269
- Tsunoyama H, Sakurai H, Negishi Y, Tsukuda T. *J Am Chem Soc*, 2005, **127**: 9374
- Abad A, Concepcion P, Corma A, Garcia H. *Angew Chem, Int Ed*, 2005, **44**: 4066
- Abad A, Almela C, Corma A, Garica H. *Chem Commun*, 2006: 3178
- Corma A, Domine M E. *Chem Commun*, 2005: 4042
- Enache D I, Edwards J K, Landon P, Solsona-Espriu B, Carley A F, Herzing A A, Watanabe M, Kiely C J, Knight D W, Hutchings G J. *Science*, 2006, **311**: 362
- Miyamura H, Matsubara R, Miyazaki Y, Kobayashi S. *Angew Chem, Int Ed*, 2007, **46**: 4151
- Miyamura H, Matsubara R, Kobayashi S. *Chem Commun*, 2008: 2031
- Christensen C H, Jorgensen B, Rass-Hansen J, Egeblad K, Madsen R, Klitgaard S K, Hansen S M, Hansen M R, Andersen H C, Riisager A. *Angew Chem, Int Ed*, 2006, **45**: 4648
- Haider P, Baiker A. *J Catal*, 2007, **248**: 175
- Su F Zh, Liu Y M, Wang L C, Cao Y, He H Y, Fan K N. *Angew Chem, Int Ed*, 2008, **47**: 334
- Rossi M, Prati L, Biella S. *J Catal*, 2002, **206**: 242
- Comotti M, Matarrese R, Della Pina C, Rossi M. *Angew Chem, Int Ed*, 2004, **43**: 5812
- Della Pina C, Falletta E, Rossi M, Sacco A. *J Catal*, 2009,

- 263: 92
- 26 Thielecke N, Vorlop K D, Prusse U. *Catal Today*, 2007, **122**: 266
- 27 Patil N S, Uphade B S, Jana P, Bharagava S K, Choudhary V R. *J Catal*, 2004, **223**: 236
- 28 Patil N S, Jha R, Uphade B S, Bhargava S K, Choudhary V R. *Appl Catal A*, 2004, **275**: 87
- 29 Patil N S, Uphade B S, McCulloh D G, Bhargava S K, Choudhary V R. *Catal Commun*, 2004, **5**: 681
- 30 Yin D H, Qin L S, Liu J F, Li C Y, Jin Y. *J Mol Catal A*, 2005, **240**: 40
- 31 Hughes M D, Xu Y J, Jenkins P, McMorn P, Landon P, Enache D I, Carley A F, Attard G A, Hutchings G J, King F, Stitt E H, Johnston P, Griffin K, Kiely C J. *Nature*, 2005, **437**: 1132
- 32 Lignier P, Morfin F, Mangematin S, Massin L, Rousset J L, Caps V. *Chem Commun*, 2007: 186
- 33 Turner M, Golovko V B, Vaughan O P H, Abdulkin P, Berenguer-Murcia A, Tikhov M S, Johnson B F G, Lambert R M. *Nature*, 2008, **454**: 981
- 34 Zhao R, Ji D, Lv G M, Qian G, Yan L, Wang X L, Suo J S. *Chem Commun*, 2004: 904
- 35 Xu Y J, Landon P, Enache D, Carley A F, Roberts M W, Hutchings G J. *Catal Lett*, 2005, **101**: 175
- 36 Zhu K K, Hu J C, Richards R. *Catal Lett*, 2005, **100**: 195
- 37 Chen L F, Hu J C, Richards R. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**: 914
- 38 Klitgaard S K, Egeblad K, Mentzel U V, Popov A G, Jensen T, Taarning E, Nielsen I S, Christensen C H. *Green Chem*, 2008, **10**: 419
- 39 Grirrane A, Corma A, Garcia H. *Science*, 2008, **322**: 1661
- 40 Zhu B, Lazar M, Trewyna B G, Angelici R J. *J Catal*, 2008, **260**: 1
- 41 Su F Zh, He L, Ni J, Cao Y, He H Y, Fan K N. *Chem Commun*, 2008: 3531
- 42 Mohr C, Hofmeister H, Claus P. *J Catal*, 2003, **213**: 86
- 43 Mohr C, Hofmeister H, Radnik J, Claus P. *J Am Chem Soc*, 2009, **125**: 1905
- 44 Claus P, Hofmeister H, Mohr C. *Gold Bull*, 2004, **37**: 181
- 45 Bailie J E, Hutchings G J. *Chem Commun*, 1999: 2151
- 46 Bailie J E, Abdullah H A, Anderson J A, Rochester C H, Richardson N V, Hodge N, Zhang J G, Burrows A, Kiely C J, Hutchings G J. *Phys Chem Chem Phys*, 2001, **3**: 4113
- 47 Zanella R, Louis C, Giorgio S, Touroude R. *J Catal*, 2004, **223**: 328
- 48 Milone C, Ingoglia R, Galvagno S. *Gold Bull*, 2006, **39**: 54
- 49 Milone C, Ingoglia R, Pistone A, Neri G, Frusteri F, Galvagno S. *J Catal*, 2004, **222**: 348
- 50 Campo B, Petit C, Volpe M A. *J Catal*, 2008, **254**: 71
- 51 Campo B, Petit C, Volpe M A, Ivanova S, Touroude R. *J Catal*, 2008, **242**: 162
- 52 Corma A, Serna P, Garcia H. *J Am Chem Soc*, 2007, **129**: 6358
- 53 Chen Y Y, Qiu J S, Wang X K, Xiu J H. *J Catal*, 2006, **242**: 227
- 54 He D P, Shi H, Wu Y, Xu B Q. *Green Chem*, 2007, **9**: 849
- 55 Cardenas-Lizana F, Gomez-Quero S, Hugon A, Delannoy L, Louis C, Keane M A. *J Catal*, 2009, **262**: 235
- 56 Cardenas-Lizana F, Gomez-Quero S, Keane M A. *Catal Lett*, 2009, **127**: 25
- 57 Liu L Q, Qiao B T, Chen Z J, Zhang J, Deng Y Q. *Chem Commun*, 2009: 653
- 58 Budroni G, Corma A. *J Catal*, 2008, **257**: 403
- 59 Hashiguichi S, Fujii A, Takehara J, Ikariya T, Noyori R. *J Am Chem Soc*, 1995, **117**: 7562
- 60 Zhang X, Corma A. *Angew Chem, Int Ed*, 2008, **47**: 4358
- 61 Su F Zh, Ni J, Sun H, Cao Y, He H Y, Fan K N. *Chem Eur J*, 2008, **14**: 7131