

5-羟甲基糠醛加氢制备 1-羟基-2,5-己二酮的研究进展

许占威 颜佩芳 张宗超*

(中国科学院大连化学物理研究所 清洁能源国家实验室 催化基础国家重点实验室 大连 116023)

摘要 生物质基平台化合物 5-羟甲基糠醛的转化研究是近年来的研究热点之一, 1-羟基-2,5-己二酮是一种具有广泛应用前景的化合物. 由 5-羟甲基糠醛加氢制备 1-羟基-2,5-己二酮是一种重要的合成策略, 具有绿色、原子经济性高等优势, 取得了一些重要的研究进展. 从非均相催化和均相催化两方面对 1-羟基-2,5-己二酮的制备进行了综述, 讨论了催化体系的优劣和催化机理的研究.

关键词 生物质; 呋喃; 氢化作用; 酮

Advance in the Hydrogenation of 5-Hydroxymethylfurfural to Produce 1-Hydroxyhexane-2,5-dione

Xu, Zhanwei Yan, Peifang Zhang, Zongconrad*

(Dalian National Laboratory for Clean Energy, State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

Abstract Recently, catalytic transformation of biobased 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) has been paid much more attentions. 1-Hydroxyhexane-2,5-dione (HHD) is a potential feedstock to synthesize valuable chemicals. The recent remarkable progress of HHD preparation, which utilized 5-HMF as a starting material, is a green and atom economic method. In this review, the approaches of HHD preparation from 5-HMF are summarized based on the homogeneous and heterogeneous catalysis.

Keywords biomass; furan; hydrogenation; ketones

5-羟甲基糠醛(5-HMF)是近年来备受关注的化学品之一, 可由来源于木质纤维素^[1,2]的果糖^[3]或葡萄糖^[4]经脱水或异构化/脱水反应制得. 以 5-HMF 为平台化合物, 经氧化、还原、缩合等反应可制备多种高附加值的化工产品(图 1)^[5-13]. 5-HMF 的加氢产物 2,5-二羟甲基呋喃(DHMF)和 2,5-二羟甲基四氢呋喃(DHMHF)可作为聚合物单体, 5-HMF 的氧化产物 2,5-呋喃二甲酸(FDCA)被认为是对苯二甲酸的替代物之一, 2,5-呋喃二甲醛(FDA)可用来制备聚亚胺类材料, 2,5-二甲基呋喃(DMF)可作为燃油添加剂, 5-HMF 的还原胺化产物二[(5-羟甲基呋喃基-2-)-甲基]胺(BHMFA)可作为聚合物单体, 5-HMF 水解产物乙酰丙酸(LA)是一种应用前景广泛的平台化合

物, 可以用来合成聚合物、燃料添加剂、药物分子等. 由此可见, 开发基于 5-HMF 为原料的新型化学品对资源化利用生物质显得尤为重要.

近年来, 有国内外研究组陆续报道了 5-HMF 加氢水解制备 1-羟基-2,5-己二酮(HHD)的反应. HHD 是一种 2,5-己二酮类化合物, HHD 可能成为一种新型平台化合物, 合成高附加值的化学品. 5-HMF 加氢水解制 HHD 采用了甲酸或氢气作为还原剂, 均相催化剂如 Ir、Ru 等配合物表现出了高催化活性; 非均相催化剂如 Pd、Au 等也可高效催化该反应; 本文分别从非均相催化和均相催化两个体系综述 HHD 合成方法, 并对 HHD 潜在应用作出展望.

* Corresponding author. E-mail: zczhang@yahoo.com

Received July 18, 2016; revised August 22, 2016; published online September 6, 2016.

Project supported by the China Postdoctoral Science Foundation (No. 2013M540236), the Chinese Academy of Sciences/State Administration of Foreign Experts Affairs International Partnership Program for Creative Research Teams, and the Chinese Government "Thousand Talent" Program Funding.

中国博士后面上资助一等资助(No. 2013M540236)、中国科学院/国家外国专家局“创新团队国际合作伙伴计划”、国家千人计划资助项目.

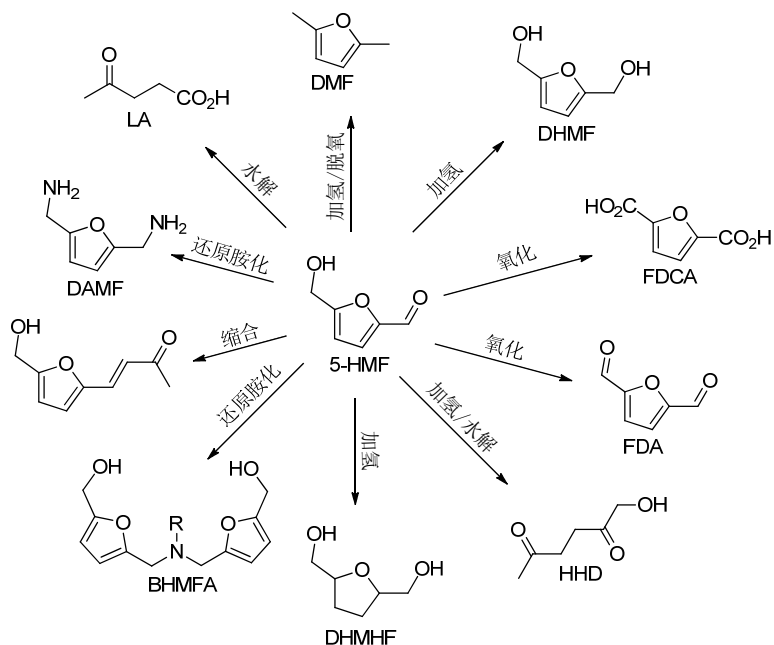


图1 生物质平台化合物 5-HMF 的转化

Figure 1 Chemical transformation of bio based 5-HMF

1 HHD 的应用前景

HHD 有两个酮羰基和一个伯醇羟基，具有 2,5-己二酮的反应性质^[14,15]，能发生多种有机反应(图 2)。如与胺反应生成吡咯类杂环，羰基加氢生成多元醇^[16~18]，成环反应生成五元碳(氧杂)环或六元氧杂环^[19,20]。虽然 HHD 的转化研究较少报道，基于 HHD 的应用前景和制备 HHD 技术的进步，未来 HHD 的转化研究受到越来越多的关注。

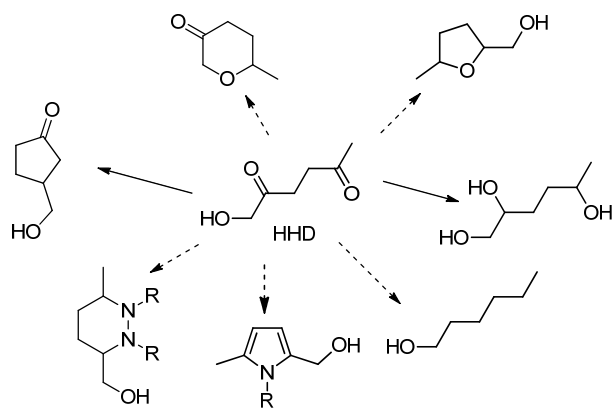


图2 HHD 的应用前景

Figure 2 Chemical transformation of HHD

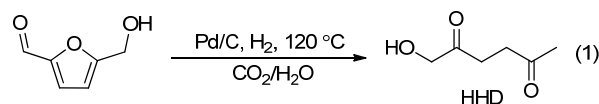
2 非均相催化

1991 年，Mentech 课题组^[21]研究了 Pt/C 催化剂在草酸存在下，氢气为还原剂，反应温度为 140 °C，HHD 收率最高为 60%。这是由 5-HMF 加氢制 HHD 的第一例报

道。然而，随后的二十多年时间里，该反应并没有得到足够重视。其中一个可能的原因是生物质制备 5-HMF 一直是个难题。直到由葡萄糖^[4]、果糖^[3]等六碳糖，以及纤维素^[22,23]合成 5-HMF 的突破，才使得基于 5-HMF 的化学转化包括由 5-HMF 加氢制 HHD 的研究逐渐被重视起来。

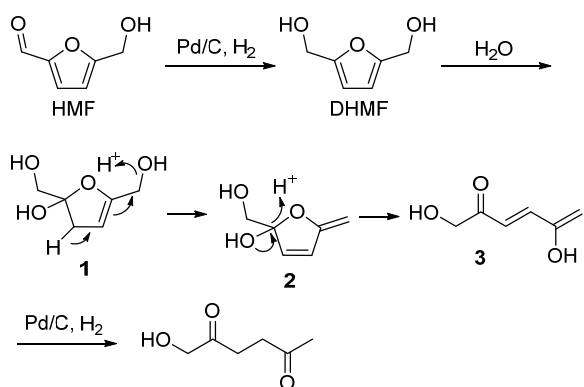
Heeres 课题组^[24]报道了在 Rh-Re/SiO₂ 催化剂的作用下，HHD 的收率达到了 81%。但是，该反应氢气压力高(8.0 MPa)，反应时间长(17 h)。徐杰课题组^[18]采用了 Pd/C 作为催化剂，H₃PO₄ 作为酸催化剂，在 101 kPa 的氢气作用下，水相中回流反应了 72 h，HHD 的收率为 37%。低压氢气可能是 HHD 产率低的主要原因之一。

Jérôme 课题组^[25]报道了在 Pd/C 催化剂作用下，氢气为还原剂，水相中 5-HMF 制备 HHD，HHD 收率最高为 77% (Eq. 1)。该反应体系引入了高压的 CO₂，促进了呋喃开环反应。



Jérôme 课题组提出了如 Scheme 1 的反应机理：5-HMF 在 Pd/C 催化剂作用下加氢生成 DHMF，DHMF 与水反应生成中间体 1，1 发生质子和羟基脱除生成中间体 2，2 在质子作用下发生呋喃开环反应生成 3，3 双键加氢并烯醇式重排生成产物 HHD。

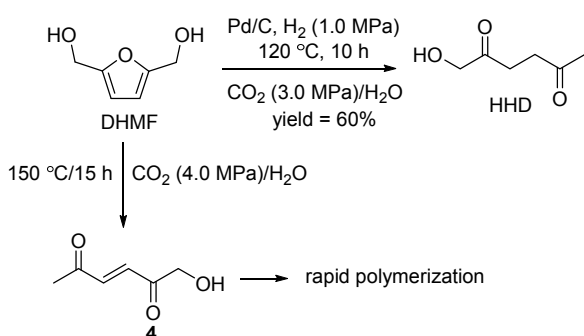
该反应过程中，可检测到中间产物 DHMF；以 DHMF 为原料，在同样条件下，可获得 60% 的 HHD，因



图式 1 Pd/C 催化的反应机理

Scheme 1 Reaction mechanism of Pd/C catalysis

此证明了 DHMF 是反应的中间体(Scheme 2). 若没有还原剂氢气, DHMF 开环生成的中间体 4 非常不稳定, 可能与 DHMF 通过 Diels-Alder 反应生成结构复杂的聚合物胡敏素, 这条反应途径是导致 HHD 选择性低的主要因素之一.



图式 2 DHMF 的反应活性研究

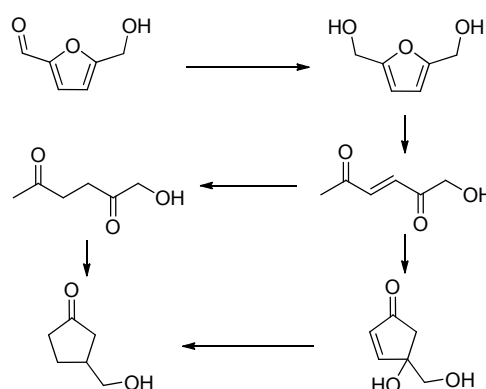
Scheme 2 Reactivity study of DHMF

$\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 作为一种温和的酸体系, 催化了羟基脱除、呋喃开环等过程, 而果糖在酸催化作用下可脱水生成 5-HMF. 以果糖或菊粉为原料, 通过一锅多步反应, 合成了 HHD, 总产率分别为 36%或 15%.

Jérôme 课题组^[26]也报道了 Amberlyst-15 和 Pd/C 在 THF 中可高效催化 5-HMF 加氢制备 HHD, 反应收率最高为 77%. 该体系反应温度仅为 80 °C, 但需要较高的氢气压力(5.0 MPa). 该体系也同样实现了以果糖或菊粉为原料制备 HHD. Pd/C 体系虽然催化效率高, 但由于 HHD 形成中常伴随着胡敏素的形成, 胡敏素容易聚集在固体催化剂上, 可能导致催化剂失活. 因此如何再生 Pd/C 催化剂可能是该体系存在的关键问题.

Ohyama 课题组^[27]以 HAuCl_4 为催化剂前体, 采用沉淀法合成了不同金属氧化物载体负载的非均相 Au 催化剂, 并研究了水中非均相 Au 催化剂催化的 5-HMF 加氢反应, 可以选择性获得 HHD 或者环戊酮衍生物(Scheme

3). 酸性氧化物载体负载的 Au 催化剂催化效果好于碱性氧化物负载的 Au 催化剂, 说明酸性氧化物载体有利于中间产物 DHMF 的开环反应. 其中氧化物载体五氧化二铌(Nb_2O_5)展现出了最好的催化效果, 3-羟甲基环戊酮收率可达 86%. 催化剂反应结束后, 经简单的清洗干燥处理, 仍保持了高活性. Nb_2O_5 的作用是催化了呋喃开环以及 HHD 的分子内 Aldol 缩合生成环戊酮的反应. 在 Au/ Nb_2O_5 催化体系中加入 H_3PO_4 , 降低溶液 pH 可抑制 Aldol 缩合反应, 使加氢产物停留在 HHD, 收率可达 60%. 在确定了最佳的 Nb_2O_5 作为催化剂载体后, 也研究了负载其它类型金属 Ru、Pd 和 Pt 的催化效果, 结果表明 Au 的催化效果最高.



图式 3 Au 催化 5-HMF 加氢环合反应

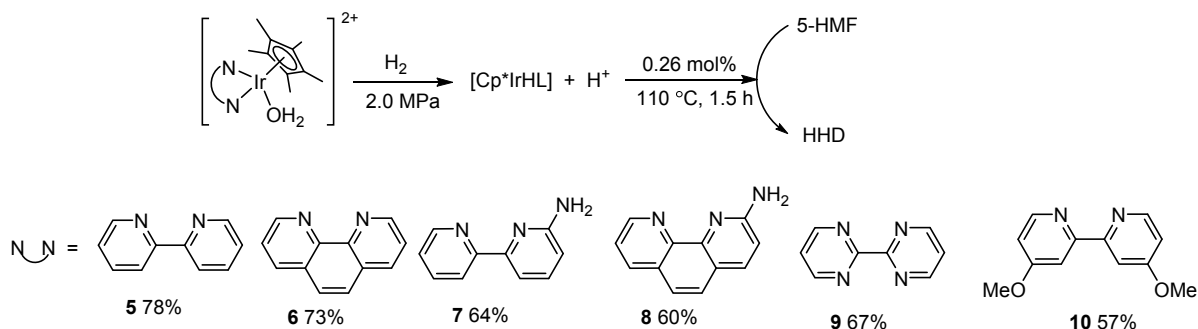
Scheme 3 Hydrogenation-cyclization of 5-HMF catalyzed by Au catalyst

目前, 非均相催化体系的研究报道仅有以上几例, 而且采用甲酸作为氢源的研究未见报道. 开发廉价金属负载的非均相催化剂, 充分考虑载体在水中稳定性, 实现 5-HMF 加氢制 HHD, 以及非均相催化剂的循环使用对 HHD 产业化至关重要.

3 均相催化

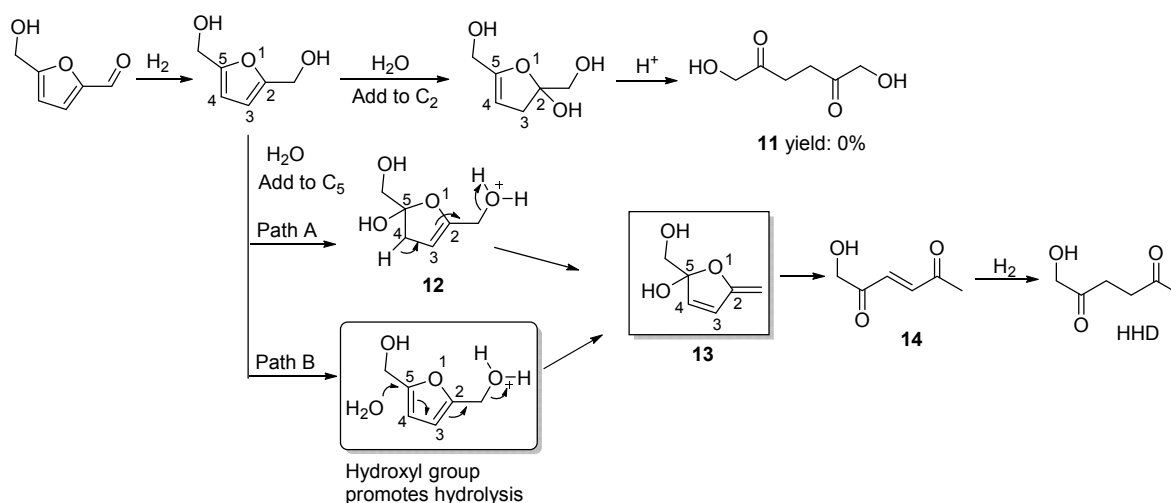
我们课题组^[28]报道了 Cp^*Ir 配合物催化的 5-HMF 加氢水解制 HHD 的反应(Scheme 4), 合成了一系列吡啶型配体配位的 Cp^*Ir 配合物. Ir 催化剂用量为 5-HMF 的 0.26 mol%, HHD 收率最高为 78%. 联吡啶配体 5 配位的 Cp^*Ir 配合物催化活性最高, HHD 收率为 78%. 提高氢气压力或温度都可以提高 HHD 产率. Cp^*Ir 配合物作为加氢催化剂催化了加氢过程, 同时与氢气反应形成的质子催化了水解过程.

该工作研究了反应中间产物的活性, 表明 DHMF 为 HHD 形成的中间体. 另外, 通过同位素示踪实验和基于统计学的计算提出了 Cp^*Ir 催化的反应机理(Scheme 5): 首先 5-HMF 的醛基被加氢生成 DHMF,



图式 4 Cp*Ir 催化 5-HMF 水相中加氢

Scheme 4 Cp*Ir-catalyzed hydrogenation of 5-HMF in aqueous solution



图式 5 Cp*Ir 催化 5-HMF 加氢制 HHD 的反应机理

Scheme 5 Mechanism of Cp*Ir-catalyzed hydrogenation of 5-HMF

DHMF 发生羟基促进的水解反应脱除了羟基生成 **13** (Path B), DHMF 也可先水解再脱除质子和羟基生成 **13** (Path A), 中间体 **13** 发生开环加氢生成产物 HHD. Path A 在反应中经历了中间体 **12**, **12** 引入了溶剂中的质子, 因此, 研究了在 D₂O 中 DHMF 的反应活性. 通过 GC-MS 研究产物 HHD 中的氘分布, 采用统计计算的方法模拟了两种途径 HHD 产物的氘分布(表 1). Path B 路径模拟的结果接近实验结果, 因此, HHD 的形成经历了 Path B.

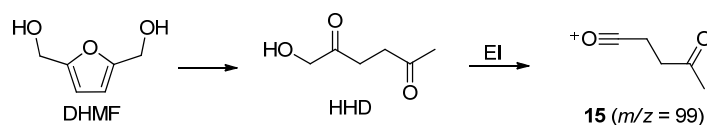
Cp*Ir 配合物催化活性高, 条件相对于非均相催化更为温和, 然而 Ir 昂贵的价格可能会限制其在大规模制备 HHD 中的应用. 一种解决的办法是制备活性更高的 Cp*Ir 加氢配合物, 提高催化剂的转化数(TON)和转化频率(TOF).

羟基官能化的联吡啶配体在碱性条件下表现出了极高的催化加氢活性^[29~36]. 羟基的作用是: (1)邻位羟基协助金属 Ir 活化氢气, (2)羟基在碱性条件下脱质子形成的氧负离子给电子能力强, (3)羟基的水溶性有利于水相

中的催化反应. 5-HMF 加氢制 HHD 的反应过程包含了酸催化过程, 增加溶液 pH 会降低 HHD 选择性. 而酸性条件下 NMe₂ 给电子能力要强于 OH. 因此, 我们^[37]设计了新的联吡啶配体 **19**, 结合了羟基的活化氢气作用和 NMe₂ 的强给电子作用(图 3), 同时, 也考察其它取代基 (CF₃、Me)对 Cp*Ir 催化加氢活性的影响. 结果表明, 给电子基增加了 Cp*Ir 催化加氢活性, 而吸电子基降低了 Cp*Ir 催化加氢活性; **19** 配位的 Cp*Ir-**19** 催化活性最高, HHD 的 TON 值达到 70800, TOF 值达到 31560 h⁻¹, 均是目前文献报道的最高值. Cp*Ir-**19** 也适用于甲酸作为氢源的反应, HHD 收率为 61.4%, TOF 值达到 6140 h⁻¹. 可见, 配体 **19** 对于催化加氢活性的提升起到了决定作用(Scheme 6): Cp*Ir-**19** 的羟基脱除质子形成氧负离子中间体 **20**, 中间体 **20** 形成酮式结构 **21**. 中间体 **20** 与氢气反应经历了水参与的环状过渡态实现了氢气的异裂形成中间体 **22**, **22** 通过 8 元环过渡态 **23** 与醛基或双键反应生成产物和中间体 **21**, 并进入下一个催化循环.

表 1 产物氘分布的实验与计算数据

Table 1 Deuterium distribution



Data resource	D ₁ -15 ($m/z = 100$)	D ₂ -15 ($m/z = 101$)	D ₃ -15 ($m/z = 102$)	D ₄ -15 ($m/z = 103$)
GC-MS	5.8%	70.1%	20.8%	2.7%
Calculation (Path A)	0.2% < ω < 2.5%	6.9% < ω < 38.9%	46.8% < ω < 69.4%	11.7% < ω < 23.5%
Calculation (Path B)	4.7%	70.7%	24.5%	0%

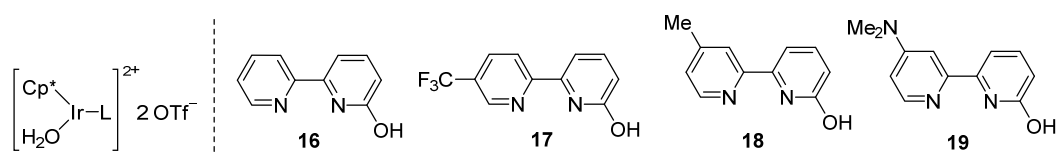
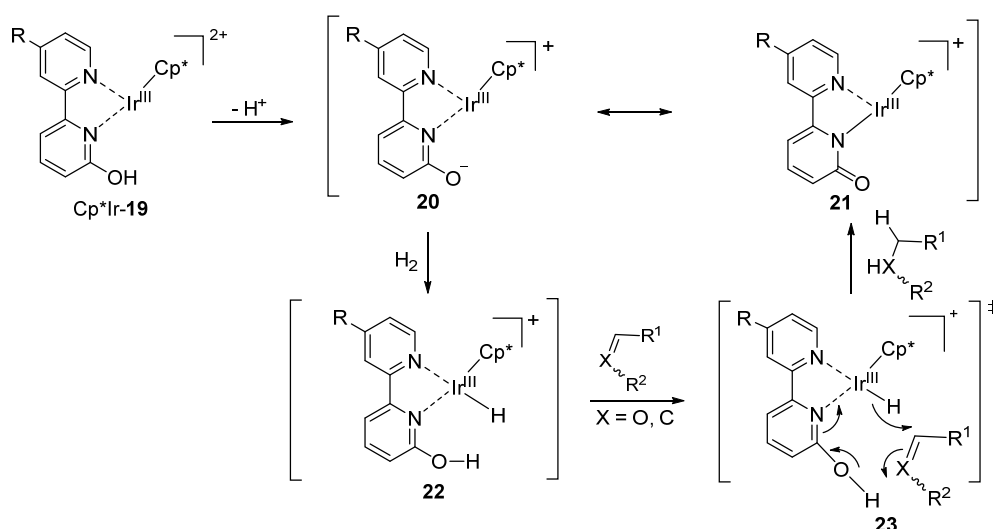


图 3 Cp*Ir 配合物的结构

Figure 3 Structure of Cp*Ir complexes



图式 6 Cp*Ir 催化加氢机理

Scheme 6 Mechanism of Cp*Ir-catalyzed hydrogenation

甲酸可来源于生物质, 是纤维素生产乙酰丙酸(LA)的产物之一, 且储存和运输方便, 因此甲酸作为绿色氢源的加氢反应也受到了关注. 傅尧课题组^[38]首先报道了 Cp*Ir 配合物为催化剂, 甲酸为氢源, 5-HMF 加氢制 HHD. 当联吡啶上取代基为 OH 或 OMe₂ 时, 催化活性高(图 4). 溶剂 pH 决定了加氢选择性: 当 pH 小于 4 时, HHD 为主要加氢产物; 当 pH 大于 4 时, DHMF 为主要加氢产物; pH 为 2.5 时, HHD 的产物高达 99%. 而采用氢气作为还原剂时, HHD 的收率为 70% 左右(4 MPa H₂). 他们也研究了催化剂的循环使用和 HHD 的分离: 采用二氯甲烷作为萃取剂, 在反应结束后可实现 HHD 和水

相催化剂的分离: 水相催化剂可继续下一次循环, 但 Cp*Ir 催化剂会有少部分失活导致 HHD 的产率有所下降, Cp*Ir 催化剂失活的原因是中间体对氧气不稳定所致.

傅尧课题组认为, 在甲酸体系中, 呋喃环内氧原子协助了醇羟基的离去(Scheme 7), 形成的中间体也有利于呋喃的开环反应.

除了 Ir 配合物展示了很高的催化活性外, Ru 配合物也可以催化 5-HMF 加氢制 HHD, 但活性仍不及 Ir 配合物. Singh 课题组^[39]报道了水相中, 甲酸为氢源, Ru 配合物催化 5-HMF 形成 HHD(图 5). 甲酸用量为 5-HMF 的

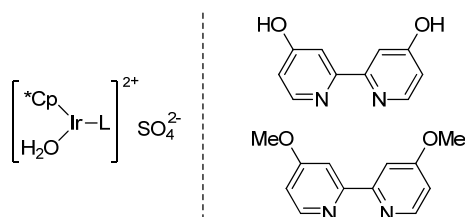
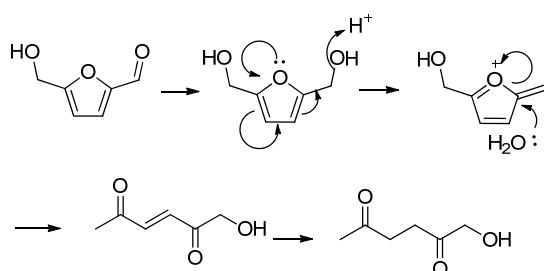


图4 甲酸体系中 Cp*Ir 催化剂结构

Figure 4 Structure of Cp*Ir complexes in formic acid system



图式7 甲酸体系中 Cp*Ir 催化剂结构

Scheme 7 Structure of Cp*Ir complexes in formic acid system

12 倍量, 温度为 80 °C, 在催化剂 **25** 作用下, 5-HMF 完全转化, HHD 的选择性达到 52%。

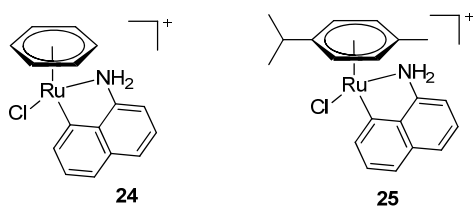


图5 Ru 催化剂结构

Figure 5 Structure of Ru complexes

目前, 均相催化剂的研究仅限于 Ir、Ru 两类。Ir 催化活性和选择性均好于 Ru 催化剂, 但是价格昂贵的 Ir 催化剂可能会限制其应用, 开发合适的分离方法仍然是 Ir 催化的方向之一。Ru 均相催化的研究还处于起步阶段, 开发新的配体, 研究氢气为氢源的反应活性, 将是 Ru 催化今后的研究方向。

4 结论与展望

综上所述, HHD 是一种应用前景广阔的化合物。以生物质基平台化合物 5-HMF 为原料合成 HHD 的路线环境友好, 经济效益高。非均相催化体系产物、催化剂分离容易, 但是催化效率低, 催化剂的失活, 再生还没有较为系统的研究。均相催化体系研究中, Ir 配合物的活性高、选择性高, 但是产物分离、催化剂循环使用较为困难。Ru 配合物的催化活性低, 研究也仅处于起步阶段。开发均相催化体系的有效分离方法, 提高 Ru 配合物的催化活性, 将是今后可能的发展方向之一。另外, 研究 HHD 的应用, 开发基于 HHD 的精细化学品, 也将是未

来研究的重点之一。

References

- [1] Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2411.
- [2] Lynd, L. R.; Wyman, C. E.; Gerngross, T. U. *Biotechnol. Prog.* **1999**, *15*, 777.
- [3] Román-Leshkov, Y.; Chheda, J. N.; Dumesic, J. A. *Science* **2006**, *312*, 1933.
- [4] Zhao, H.; Holladay, J. E.; Brown, H.; Zhang, Z. C. *Science* **2007**, *316*, 1597.
- [5] Teong, S. P.; Yi, G.; Zhang, Y. *Green Chem.* **2014**, *16*, 2015.
- [6] Wang, J.; Zhang, C.-P.; Ouyang, P.-K. *Chem. Ind. Eng. Prog.* **2008**, *27*, 702 (in Chinese).
(王军, 张春鹏, 欧阳平凯, 化工进展, **2008**, *27*, 702.)
- [7] Sheldon, R. A. *Green Chem.* **2014**, *16*, 950.
- [8] van Putten, R.-J.; van der Waal, J. C.; de Jong, E.; Rasrendra, C. B.; Heeres, H. J.; de Vries, J. G. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 1499.
- [9] Zakrzewska, M. E.; Bogel-Lukasik, E.; Bogel-Lukasik, R. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 397.
- [10] Bozell, J. J.; Petersen, G. R. *Green Chem.* **2010**, *12*, 539.
- [11] Nakagawa, Y.; Tamura, M.; Tomishige, K. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2655.
- [12] Zhu, S.; Wang, J.; Fan, W. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 3845.
- [13] Xu, Z.; Yan, P.; Liu, K.; Wan, L.; Xu, W.; Li, H.; Liu, X.; Zhang, Z. C. *ChemSusChem* **2016**, *9*, 1255.
- [14] O'Reilly, E.; Iglesias, C.; Ghislieri, D.; Hopwood, J.; Galman, J. L.; Lloyd, R. C.; Turner, N. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 2447.
- [15] Kotani, S.; Aoki, S.; Sugiura, M.; Ogasawara, M.; Nakajima, M. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4802.
- [16] Sharma, G. V. M.; Srikanth, G.; Reddy, P. P. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 8119.
- [17] Chen, J.; Lu, F.; Zhang, J.; Yu, W.; Wang, F.; Gao, J.; Xu, J. *ChemCatChem* **2013**, *5*, 2822.
- [18] Yang, Y.; Du, Z.; Ma, J.; Lu, F.; Zhang, J.; Xu, J. *ChemSusChem* **2014**, *7*, 1352.
- [19] Shono, T.; Matsumura, Y.; Hamaguchi, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 712.
- [20] Chatterjee, M.; Ishizaka, T.; Kawanami, H. *Green Chem.* **2014**, *16*, 1543.
- [21] Schiavo, V.; Descotes, G.; Mentech, J. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1991**, 704.
- [22] Rout, P. K.; Nannaware, A. D.; Prakash, O.; Kalra, A.; Rajasekharan, R. *Chem. Eng. Sci.* **2016**, *142*, 318.
- [23] Putro, J. N.; Soetaredjo, F. E.; Lin, S.-Y.; Ju, Y.-H.; Ismadi, S. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 46834.
- [24] Buntara, T.; Noel, S.; Phua, P. H.; Meliá-Cabrera, I.; de Vries, J. G.; Heeres, H. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 7083.
- [25] Liu, F.; Audemar, M.; De Oliveira Vigier, K.; Clacens, J.-M.; De Campo, F.; Jérôme, F. *ChemSusChem* **2014**, *7*, 2089.
- [26] Liu, F.; Audemar, M.; De Oliveira Vigier, K.; Clacens, J.-M.; De Campo, F.; Jérôme, F. *Green Chem.* **2014**, *16*, 4110.
- [27] Ohyama, J.; Kanao, R.; Esaki, A.; Satsuma, A. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5633.
- [28] Xu, Z.; Yan, P.; Xu, W.; Liu, X.; Xia, Z.; Chung, B.; Jia, S.; Zhang, Z. C. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 788.
- [29] Fujita, K.; Tanaka, Y.; Kobayashi, M.; Yamaguchi, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4829.
- [30] Zeng, G.; Sakaki, S.; Fujita, K.; Sano, H.; Yamaguchi, R. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1010.
- [31] Fujita, K.; Kawahara, R.; Aikawa, T.; Yamaguchi, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 9057.

- [32] Wang, W.-H.; Himeda, Y.; Muckerman, J. T.; Manbeck, G. F.; Fujita, E. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12936.
- [33] Wang, W.-H.; Ertem, M. Z.; Xu, S.; Onishi, N.; Manaka, Y.; Suna, Y.; Kambayashi, H.; Muckerman, J. T.; Fujita, E.; Himeda, Y. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5496.
- [34] Onishi, N.; Xu, S.; Manaka, Y.; Suna, Y.; Wang, W.-H.; Muckerman, J. T.; Fujita, E.; Himeda, Y. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 5114.
- [35] Wang, R.; Ma, J.; Li, F. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 10769.
- [36] Ou, W. C.; Cundari, T. R. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 225.
- [37] Xu, Z.; Yan, P.; Li, H.; Liu, K.; Liu, X.; Jia, S.; Zhang, Z. C. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 3784.
- [38] Wu, W.-P.; Xu, Y.-J.; Zhu, R.; Cui, M.-S.; Li, X.-L.; Deng, J.; Fu, Y. *ChemSusChem* **2016**, *9*, 1209.
- [39] Gupta, K.; Tyagi, D.; Dwivedi, A. D.; Mobin, S. M.; Singh, S. K. *Green Chem.* **2015**, *17*, 4618.

(Qin, X.)