• 研究论文 •

金鸡纳碱衍生物修饰的负载钌-铑双金属催化剂催化芳香酮不对称加氢

蒋和雁^{*,a} 陈 华^{*,b}

(^a 重庆工商大学药物化学与化学生物学研究中心 重庆高校催化理论与应用技术市级重点实验室 重庆 400067)

(^b 四川大学化学学院有机金属络合催化研究所 绿色化学及技术教育部重点实验室 成都 610064)

摘要 以金鸡纳碱衍生物作为手性修饰剂, 研究了三苯基膦稳定的 1.0% Ru+0.2% Rh/ γ -Al₂O₃ 催化剂催化芳香酮多相不对称加氢, 考察了修饰剂种类及浓度、碱添加剂种类及浓度、溶剂、氢气压力等因素对不对称加氢反应的影响。结果表明, 金鸡纳碱衍生物对 1.0% Ru+0.2% Rh/ γ -Al₂O₃-tpp 催化剂具有较好的修饰作用, 在优化反应条件下苯乙酮加氢反应的对映选择性高达 84%。

关键词 钌; 铑; 金鸡纳碱; 芳香酮; 不对称加氢

Asymmetric Hydrogenation of Aromatic Ketones Catalyzed by Cinchona- and PPh₃-Modified RuRh/ γ -Al₂O₃

Jiang, Heyan^{*,a} Chen, Hua^{*,b}

(^a Research Center of Pharmaceutical Chemistry and Chemical Biology, Key Laboratory of Catalysis Science and Technology of Chongqing Education Commission, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067)

(^b Key Lab of Green Chemistry and Technology, Ministry of Education, The Institute of Homogeneous Catalysis, College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract The asymmetric hydrogenation of aromatic ketones catalyzed by cinchona- and PPh₃-modified 1.0% Ru+0.2% Rh/ γ -Al₂O₃ was studied. The effects of different modifiers, modifier concentration, different base additives, base additive concentration, solvents, and hydrogen pressure on the asymmetric hydrogenation of aromatic ketones were investigated in detail. The results showed that cinchona alkaloids had good modification effects on the 1.0% Ru+0.2% Rh/ γ -Al₂O₃-tpp catalyst. Under the optimum conditions, the hydrogenation enantioselectivity of acetophenone was up to 84%.

Keywords ruthenium; rhodium; cinchona alkaloids; aromatic ketones; asymmetric hydrogenation

光学活性的仲醇是合成许多生理活性药物的重要中间体, 从这类化合物出发可以合成许多不同用途的有机化合物如手性药物、农药及香精等^[1~3]。不含官能团的芳基烷基酮由于除酮羰基外不具有和催化剂中心金属进行配位的辅助功能基, 致使这类酮催化加氢的对映选择性不高^[4,5]。经过几十年的努力, 芳基烷基酮均相催

化氢化开发出很多极好的体系。如 Corey 等使用脯氨酸衍生物为手性诱导试剂进行硼烷的还原反应, 芳基烷基酮在 10%~20% 的手性诱导试剂存在下获得高的立体选择性^[6]。1995 年, Noyori 等^[7,8]发现 Ru(II)-BINAP-diamine-KOH 催化体系, 实现了芳基烷基酮催化加氢的催化活性和对映选择性的突破。此外, Noyori 等^[9,10]还采

* E-mail: scuhen@163.com, orgjiang@163.com; Tel./fax: +86-028-85412904, +86-023-62769652.

Received November 14, 2011; revised and accepted November 31, 2011.

Project supported by Natural Science Foundation Project of CQ (No. CSTC, 2011BA5025), Ministry of Education of Chongqing (No. KJ100701), Chongqing Technology and Business University (No. 2010-56-14) and Chongqing Innovative Research Team Development Program in University (No. KJTD201020).

重庆市科委自然科学基金计划(No. CSTC, 2011BA5025)、重庆市教委自然科学基金(No. KJ100701)、重庆工商大学科研启动基金(No. 2010-56-14)和重庆市科技创新团队(No. KJTD201020)资助项目。

用手性 *N*-对甲苯磺酰基-1,2-二苯基乙二胺的钌配合物为催化剂进行芳基烷基酮的不对称氢转移反应, 催化剂表现出极高的催化活性及立体选择性. 然而均相催化剂的分离和循环仍是困扰人们的一个难题. 为了解决上述问题, 均相催化剂多相化是当前该领域的主要研究方向. 如通过化学键联方法将脯氨酸衍生物^[11]、手性双膦配体^[12,13]和手性二胺^[14,15]接枝到高聚物和无机载体上, 再和金属组分螯合, 但这种化学键联的手性配体的制备复杂, 在溶液中手性膦配体会逐渐被氧化而失去配位作用引起金属流失. 利用手性试剂修饰负载金属催化剂表面制备的不对称催化剂, 具有容易制备、价格便宜的优点. 目前为止, 手性试剂修饰负载金属催化体系在不对称加氢方面比较成功的有三个: 酒石酸修饰的兰尼镍催化剂 Ni/TA 用于 β -酮酸酯的不对称加氢^[16]; 金鸡纳生物碱修饰的负载铂催化剂体系用于 α -酮酸酯的不对称加氢^[17]; 金鸡纳生物碱修饰的负载钨催化剂体系用于前手性双键的不对称加氢^[18]. 然而手性试剂修饰负载金属催化剂用于不含官能团的芳基烷基酮不对称催化加氢的对映选择性还不高, 研究报道较少. Baiker 等^[19]报道的负载金属催化剂对苯乙酮不对称加氢的 *ee* 值最高不超过 30%. Yuan 等^[20]报道了 (1*R*,2*R*)-1,2-二苯基乙二胺[(1*R*,2*R*)-DPEN]和三苯基膦(*tpp*)修饰的 Ru/MgO 催化苯乙酮不对称加氢的 *ee* 值最高达 74%. Chen 等^[21~27]制备了以 2,2'-双-(二苯膦基)-1,1'-联萘(*binap*)和 *tpp* 为助剂的负载型金属催化剂 Ru/ γ -Al₂O₃-(*S*)-*binap* 和 Ru/ γ -Al₂O₃-*tpp* 以及随后开发的双金属催化剂 1.0% Ru + 0.2% Rh/ γ -Al₂O₃-*tpp*, 用 (1*S*,2*S*)-DPEN 或金鸡纳碱衍生物作手性修饰剂修饰负载催化剂用于苯乙酮等底物不对称加氢, 获得了较高的催化活性和对映选择性, 苯乙醇的对映选择性高达 83%^[24]. 为了进一步提高芳基烷基酮多相催化加氢反应的活性和对映选择性, 本文以金鸡纳碱衍生物为修饰剂修饰双金属催化剂 1.0% Ru + 0.2% Rh/ γ -Al₂O₃-*tpp*, 研究其催化芳基烷基酮不对称加氢性能.

1 实验部分

1.1 试剂

芳香酮均为 Acros 公司产品. 高纯氢气(>99.99%), 三苯基膦(PPh₃)和其它试剂均为分析纯, γ -Al₂O₃ (太原日用化工研究所)比表面积为 154 m²·g⁻¹, 1.0% Ru + 0.2% Rh/ γ -Al₂O₃-*tpp* 根据文献[23]合成, 金鸡纳碱衍生物根据文献^[28]合成.

1.2 加氢反应

将一定量的负载金属催化剂(1.0% Ru + 0.2%

Rh/ γ -Al₂O₃-*tpp*, 20 mg)、溶剂、芳基烷基酮、碱添加剂和修饰剂加入到 20 mL 带磁力搅拌的高压反应釜中, 抽真空并充氢气置换数次, 充氢气到预定压力. 在所需要的温度下搅拌反应一定时间后高速离心分离出催化剂. 其加氢反应式见 Eq. 1.

1.3 产物分析

底物转化率和产物的对映选择性用 GC-960 气相色谱仪分析, 手性毛细管色谱柱为 β -CDTM (30 m × 0.25 mm × 0.15 μ m, 美国 Supelco 公司), 色谱柱温为 110 °C, 氢火焰离子化检测器.

产物的 *ee*% 值按下式计算:

$$ee\% = 100[C(R) - C(S)]/[C(R) + C(S)]$$

其中 *C* 代表 *R* 或 *S* 构型产物的含量.

2 结果与讨论

2.1 修饰剂结构对催化反应的影响

修饰剂结构的微小变化会对催化反应的活性、对映选择性, 甚至底物不对称反应的构型产生影响^[29]. 这些多相催化体系中修饰剂的结构变化伴随的影响有助于我们对催化体系反应机理的理解. 例如在 α -酮酯的不对称加氢上, 烷氧基辛可尼定作为修饰剂相对于辛可尼定可以获得相当的对映选择性, 但对映选择性随着醚所形成位阻的增大而急剧下降甚至发生构型反转^[30]. 为了探索苯乙酮多相不对称加氢反应中与 1.0% Ru + 0.2% Rh/ γ -Al₂O₃-*tpp* 催化剂相匹配的手性修饰剂, 我们考察了金鸡纳碱衍生物作为手性修饰剂对反应的影响, 结果见表 1. 9-氨基(9-脱氧)表辛可宁修饰剂 **1** 展示出最好的手性诱导能力(84% *ee*). 9-氨基(9-脱氧)表辛可尼定 **2** 展示出高的配体加速作用, 但对映选择性相比辛可宁衍生的手性二胺修饰剂 **1** 降低明显. 当我们试图对配体加速作用较好的修饰剂 **2** 引入位阻来调变其手性诱导能力

时, 我们制备了 9-氨基(9-脱氧)表奎宁(**3**). 当修饰剂 **3** 用于苯乙酮不对称加氢时, 对映选择性进一步降低的同时反应活性也大幅度降低. 这说明了在多相催化体系中催化剂和底物之间的高度专一性. 为了进一步考察修饰剂中结构变化对反应活性和对映选择性的影响, 我们将修饰剂 **1** 中 10, 11 位双键加氢(表 1, Entry 3). 我们发现, 10, 11 位加氢后的修饰剂相比修饰剂 **1** 在苯乙酮不对称加氢上展示出更高的催化活性, 但手性诱导能力有所下降. 这说明修饰剂 **1** 中的 10, 11 位双键在催化苯乙酮不对称加氢上有利于获得更高对映选择性的手性诱导环境的形成.

对比金鸡纳碱衍生物修饰的 1.0% Ru/ γ -Al₂O₃-tpp 催化剂(表 1, Entries 1~2)^[24], 金鸡纳碱修饰的 1.0% Ru+0.2% Rh/ γ -Al₂O₃-tpp 展示了更高的催化反应活性和手性诱导能力. 这说明 1.0% Ru+0.2% Rh/ γ -Al₂O₃-tpp 中两种金属存在一定的协同作用^[23].

表 1 修饰剂结构对不对称催化反应的影响^a

Table 1 Effect of different modifiers on asymmetric hydrogenation of acetophenone

Entry	Modifier	Yield/%	ee/%	Config. ^b
1	9-Amino(9-deoxy)epicinchonine (1)	99	84	<i>S</i>
2	9-Amino(9-deoxy)epicinchonine (1) ^c	84	81	<i>S</i>
3	10,11-Dihydro-9-amino(9-deoxy)-epicinchonine	>99	78	<i>S</i>
4	9-Amino(9-deoxy)epicinchonidine (2)	63	40	<i>R</i>
5	9-Amino(9-deoxy)epiquinine (3)	18	9	<i>R</i>

^a Reaction was carried out at 40 °C. Substrate: in a 2 mL solvent at 0.5 mol/L, P_{H_2} : 6.0 MPa. Substrate/Ru/diamine=500:1:2. [KOH]=0.18 mol·L⁻¹. Reaction time: 4 h. Products were analyzed by a GC instrument with an FID detector and β -DEXTM120 capillary column; ^b determined by sign of rotation; ^c 1.0% Ru/ γ -Al₂O₃-tpp was employed as catalyst.

2.2 修饰剂浓度对催化反应的影响

在生物碱 Cinchona 修饰的 Pt/Al₂O₃, Rh/Al₂O₃, Ir/Al₂O₃ 催化丙酮酸酯的多相不对称加氢反应体系中, 手性修饰剂不仅具有手性诱导作用, 而且还有明显的加速反应作用^[31~34]. 我们在研究手性二胺修饰剂 **1** 修饰的 1.0% Ru+0.2% Rh/ γ -Al₂O₃-tpp 催化苯乙酮不对称加氢反应中也观察到类似规律. 从图 1 列出的手性二胺修饰剂 **1** 浓度变化对催化反应的影响结果可以看出, 在没有加入手性二胺修饰剂 **1** 时, 催化活性很低, 反应在 4 h 内苯乙酮几乎没有转化. 向体系中加入少量的手性二胺修饰剂 **1** 极大地加快了反应速率并使催化反应具有了较高的对映选择性. 随着手性二胺修饰剂 **1** 浓度的增加, 转化率迅速增大, 对映选择性稍有增加. 到修饰剂浓度为 2×10^{-3} mol/L 时, 催化反应 4 h 内转化率近 100%, ee 值达到 84%. 继续增加手性二胺修饰剂的浓度, 催化反

应转化率和对映选择性没有明显变化. 相比于丙酮酸酯等底物的多相不对称加氢^[31~34], 1.0% Ru+0.2% Rh/ γ -Al₂O₃-tpp 体系要求较高的修饰剂浓度来维持高反应活性和高对映选择性, 这与 Reyes 等^[35]在用辛可尼定修饰的 Ir/SiO₂ 催化剂对苯乙酮进行不对称加氢研究中所得到的规律类似.

图 1 修饰剂浓度对不对称催化反应的影响

Figure 1 Effect of modifier 1 concentration on asymmetric hydrogenation of acetophenone

Reaction conditions are the same as in Table 1 except the concentration of diamine 1

2.3 溶剂对催化反应的影响

溶液中进行的多相不对称加氢反应是一个溶剂-反应物-催化剂之间相互作用的复杂过程. 在以往报道中, 溶剂对催化反应的影响非常显著^[36]. 从我们考察的溶剂来看(表 2), 反应在异丙醇中进行时, 负载催化剂表现出最好的手性诱导能力. 反应在甲醇、乙醇溶剂中虽然反应活性相对于异丙醇中略有提高, 但催化反应手性诱导能力却略有降低. 在水、四氢呋喃、甲苯溶剂中催化加氢无论是活性还是对映选择性都很低.

表 2 溶剂对不对称催化反应的影响^a

Table 2 Effect of different solvents on asymmetric hydrogenation of acetophenone employing chiral diamine 1 as a modifier

Solvent	Yield/%	ee/%	Config.
MeOH	>99	76	<i>S</i>
EtOH	>99	81	<i>S</i>
<i>i</i> -PrOH	99	84	<i>S</i>
H ₂ O	5	9	<i>S</i>
THF	4	45	<i>S</i>
Toluene	3	41	<i>S</i>

^a Reaction conditions are the same as in Table 1 except the solvent.

2.4 碱添加剂对催化反应的影响

我们考察了各种碱添加剂对反应的影响(表 3). 结

果表明,同均相催化体系^[7,8]和多相催化体系^[20,37,38]一样,在金鸡纳碱修饰的 1.0% Ru+0.2% Rh/ γ -Al₂O₃-tpp 催化体系中加入碱有助于加速催化反应速度.当碱金属氢氧化物作为碱添加剂时,苯乙酮加氢无论是反应速度还是对映选择性的顺序都为 $K^+ > Na^+ > Li^+$.这一结果说明碱金属离子参与催化活性物种生成,且金属离子大小和活性物种生成存在匹配效应.*t*-BuOK 作为碱添加剂时催化反应活性较低,这可能与 *t*-BuOK 较大的位阻有关,但催化反应获得了与 KOH 作为碱添加剂时接近的对映选择性.

表 3 碱添加剂对不对称催化反应的影响^a

Table 3 Effect of different bases on asymmetric hydrogenation of acetophenone employing chiral diamine **1** as a modifier

Base	Yield/%	ee/%	Config.
<i>t</i> -BuOK	45	81	<i>S</i>
LiOH	12	71	<i>S</i>
NaOH	98	79	<i>S</i>
KOH	99	84	<i>S</i>

^a Reaction conditions are the same as in Table 1 except the base.

2.5 碱添加剂浓度对催化反应的影响

表 4 的数据反映了 KOH 浓度对苯乙酮不对称加氢反应的影响.可以看出,在体系中只有手性二胺修饰剂存在的情况下反应进行很慢,所得产物对映选择性也较低(36% ee).少量 KOH 加入催化体系后,催化反应活性提高明显,当 KOH 浓度由 0 mol/L 增加到 0.09 mol/L 时,转化率由 2.5% 迅速升高到 56%,KOH 浓度达到 0.18 mol/L 时,反应 4 h 底物几乎转化完全.这说明 KOH 在不对称催化反应体系中有利于加速催化反应,反应的 ee 值随着反应速度的加快有所升高.然而,碱添加剂过量会引起催化体系手性诱导能力下降.

表 4 碱添加剂浓度对不对称催化反应的影响^a

Table 4 Effect of KOH concentration on asymmetric hydrogenation of acetophenone employing chiral diamine **1** as a modifier

Concentration/(mol·L ⁻¹)	Yield/%	ee/%	Config.
0	2.5	36	<i>S</i>
0.09	56	81	<i>S</i>
0.18	99	84	<i>S</i>
0.27	>99	82	<i>S</i>
0.36	>99	81	<i>S</i>

^a Reaction conditions are the same as in Table 1 except the concentration of base.

2.6 氢气压力对催化反应的影响

我们考察了氢气压力对不对称催化反应的影响,结果见图 2.随着氢气压力的增加,由于催化剂表面吸附的 H₂ 量增加,因而反应活性逐渐上升,在 6 MPa 时,催

化反应几乎转化完全.催化反应对映选择性则先随压力升高而增加,在 6 MPa 时达到最大值,进一步升高氢气压力,对映选择性逐渐下降,这可能是因为催化剂的表面吸附-脱附达到平衡以后,再增大氢气压力会改变修饰剂和底物在催化剂表面的竞争吸附,引起手性环境发生变化,从而影响到催化反应对映选择性.

图 2 氢气压力对不对称催化反应的影响

Figure 2 Effect of hydrogen pressure on asymmetric hydrogenation of acetophenone employing chiral diamine **1** as a modifier

Reaction conditions are the same as in Table 1 except the hydrogen pressure.

2.7 不同底物的不对称加氢

手性修饰剂 **1** 修饰的 1.0% Ru+0.2% Rh/ γ -Al₂O₃-tpp 对苯乙酮 **a** 及其同系物乙基苯基酮 **b**、异丙基苯基酮 **c** 不对称催化加氢情况列于表 5.可以看出,转化率按苯乙酮、乙基苯基酮和异丙基苯基酮的顺序逐渐降低,其原因可能是烷基体积增大所产生的空间位阻不利于催化加氢中间体的生成.产物立体选择性也表现出随烷基链增长逐渐下降的趋势.值得一提的是,异丙基苯基酮加氢产物立体选择性相对于苯乙酮、乙基苯基酮发生了反转.这表明与羰基连接的烷基的空间位阻在一定范围内变化时,催化反应活性及对映选择性受影响不大;

表 5 不同底物的不对称加氢^a

Table 5 Enantioselective hydrogenation of aromatic ketones catalyzed by 1.0% Ru+0.2% Rh/ γ -Al₂O₃-tpp/diamine system

Entry	Substrate	Yield/%	ee/%	Config. ^b
1	a	99	84	<i>S</i>
2 ^c	a	>99	78	<i>S</i>
3	b	97	78	<i>S</i>
4	c	87	14	<i>R</i>

^a Reaction was carried out at 40 °C using diamine **1** as chiral modifier. Substrate: in a 2 mL *i*-PrOH solution at 0.5 mol/L, P_{H_2} : 6.0 MPa. Substrate/Ru/diamine=500:1:2. [KOH]=0.18 mol·L⁻¹. Reaction time: 4 h; ^b determined by sign of rotation; ^c double bond of modifier **1** was hydrogenated.

当烷基的空间位阻增大超过一定限度时, 位阻不仅使底物与催化活性中心难以接近, 同时还使底物以生成完全相反构型产物的方式与活性中心靠近发生催化加氢反应. 这种由于底物的微小结构变化引起的构型反转为我们对正在开展的催化体系的深入研究, 特别是对催化机理的研究提供了资料.

2.8 催化剂的循环使用

催化剂的循环使用实验结果列于表 6, 总体来说, 在循环反应中对映选择性变化较小, *ee* 值维持在 80% 以上. 但从底物的转化率看, 随循环次数的增加, 转化率逐渐降低. 通过 ICP 对滤液中流失金属的检测及滤液的催化反应活性测试表明^[39], 循环使用中金属在催化剂过滤时只有微量流失, 滤液不具有催化反应活性. 我们认为转化率逐渐降低可能是由于循环使用中稳定剂三苯基膦的大量流失^[24,26]以及催化剂与空气接触使稳定剂三苯基膦部分被氧化所致. 在修饰剂 **1** 回收方面, 参考文献方法通过简单萃取即可实现修饰剂回收^[28], 回收的修饰剂用于催化反应展现出更高的催化反应活性, 但手性诱导能力稍有下降(表 6, Entry 3), 这可能因为部分修饰剂 **1** 中的 10, 11 位双键在催化反应中被加氢, 相关推测得到核磁的证实.

表 6 催化剂的循环使用^a

Table 6 Recyclability of the catalyst in the asymmetric hydrogenation of acetophenone

Entry	Run	Yield/%	<i>ee</i> /%	Config.
1	1	99	84	<i>S</i>
2	2	81	82	<i>S</i>
3	2 ^b	95	80	<i>S</i>
4	3	48	81	<i>S</i>

^a Reaction conditions are the same as in Table 1 except 4×10^{-6} mol modifier **1** was added at each recycle; ^b recycled modifier **1** was employed as modifier in the second run.

3 结论

金鸡纳碱衍生物修饰的钨-铑双金属催化剂 1.0% Ru+0.2% Rh/ γ -Al₂O₃-tpp 在催化苯乙酮及其同系物不对称催化加氢反应中表现出较高的催化活性和良好的对映选择性. 生成(*S*)构型芳香醇的 *ee* 值可达到 84%. 解决催化循环中稳定剂流失等因素所引起的反应活性降低问题, 进一步提高对映选择性和反应活性将是下一步研究的重点.

References

- Noyori, R.; Ohkuma, T. *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1495.
- Li, Y. M.; Fan, Q. H.; Chan, A. S. C. *Asymmetric Organic*

Reactions, Chemical Industry Press, Beijing, **2003**, p. 57 (in Chinese).

(李月明, 范青华, 陈新滋, 不对称有机反应, 化学工业出版社, 北京, **2003**, p. 57.)

- Wang, Y. Z.; Qiao, M. H.; Hu, H. R.; Yan, S. R.; Wang, W. J.; Fan, K. N. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 1349 (in Chinese). (王友臻, 乔明华, 胡华荣, 闫世润, 王卫江, 范康年, 化学学报, **2004**, *62*, 1349.)
- Noyori, R.; Ohkuma, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 40.
- Fehring, V.; Selke, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 1827.
- Corey, E. J.; Bakshi, R. K.; Shibata, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5551.
- Ohkuma, T.; Ooka, H.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10417.
- Doucet, H.; Ohkuma, T.; Murata, K.; Yokozawa, T.; Kozawa, M.; Katayama, E.; England, A. F.; Ikariya, T.; Noyori, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 1703.
- Hashiguchi, S.; Fujii, A.; Takehara, J.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7562.
- Chen, J. S.; Chen, L. L.; Xing, Y.; Chen, G.; Shen, W. Y.; Dong, Z. R.; Li, Y. Y.; Gao, J. X. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 1745 (in Chinese). (陈建珊, 陈玲玲, 邢雁, 陈贵, 沈伟艺, 董振荣, 李岩云, 高景星, 化学学报, **2004**, *62*, 1745.)
- Hu, J.; Zhao, G.; Ding, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 1109.
- Ohkuma, T.; Takeno, H.; Honda, Y.; Noyori, R. *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 369.
- Hu, A.; Yee, G. T.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12486.
- Itsuno, S.; Tsuji, A.; Takahashi, M. *J. Polym. Sci.* **2004**, *42*, 4556.
- Bayston, D. J.; Travers, C. B.; Polywka, M. E. C. *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 2015.
- Izumi, Y.; Imaida, M.; Fuawa, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1963**, *36*, 21.
- Orito, Y.; Imai, S.; Niwa, S. *J. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, 1118.
- Tungler, A.; Fogassy, G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *173*, 231.
- Hess, R.; Vargas, A.; Mallat, T.; Burgi, T.; Baiker, A. *J. Catal.* **2004**, *222*, 117.
- Ye, L.; Lin, H.; Zhou, H.; Yuan, Y. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 19752.
- Huang, Y. Y.; Ma, H. X.; Xiong, W.; Chen, H.; Li, X. J. *Chin. J. Catal.* **2004**, *25*, 962 (in Chinese). (黄艳轶, 马红霞, 熊伟, 陈华, 李贤均, 催化学报, **2004**, *25*, 962.)
- Xiong, W.; Huang, Y. Y.; Chen, H.; Li, X. J. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 1927 (in Chinese). (熊伟, 黄艳轶, 陈华, 李贤均, 化学学报, **2005**, *63*, 1927.)
- Liu, D. R.; Xiong, W.; Yang, C. F.; Wang, J. B.; Chen, H.;

- Li, R. X.; Li, X. J. *Acta Phys. Chim. Sin.* **2007**, *23*, 479 (in Chinese).
(刘德蓉, 熊伟, 杨朝芬, 王金波, 陈华, 李瑞祥, 李贤均, 物理化学学报, **2007**, *23*, 479.)
- 24 Jiang, H. Y.; Chen, H.; Li, R. X. *Catal. Commun.* **2010**, *11*, 584.
- 25 Xiong, W.; Liu, D. R.; Jia, Y.; Qin, R. X.; Qiu, H. D.; Wang, J. B.; Li, X. J. *Chin. J. Catal.* **2011**, *32*, 1275 (in Chinese).
(熊伟, 刘德蓉, 贾云, 秦瑞香, 邱会东, 王金波, 李贤均, 催化学报, **2011**, *32*, 1275.)
- 26 Jiang, H. Y.; Yang, C. F.; Li, C.; Fu, H. Y.; Chen, H.; Li, R. X.; Li, X. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 9240.
- 27 Yang, C. F.; Jiang, H. Y.; Feng, J.; Fu, H. Y.; Li, R. X.; Chen, H.; Li, X. J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *300*, 98.
- 28 He, W.; Zhang, B. L.; Jiang, R.; Liu, P.; Sun, X. L.; Zhang, S. Y. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5367.
- 29 Blaser, H. U.; Jalett, H. P.; Lottenbach, W.; Studer, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12675.
- 30 Hoxha, F.; Königsmann, L.; Vargas, A.; Ferri, D.; Mallat, T.; Baiker, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10582.
- 31 Ma, H. X.; Chen, H.; Zhang, Q.; Li, X. J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *196*, 131.
- 32 Huang, Y. L.; Chen, J. R.; Chen, H.; Li, R. X.; Li, Y. Z.; Min, L.-E.; Li, X. J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *170*, 143.
- 33 Xiong, W.; Ma, H. X.; Hong, Y. Y.; Chen, H.; Li, X. J. *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 1449.
- 34 Xiong, W.; Huang, Y. L.; Ma, H. X.; Chen, H.; Li, Y. Z.; Li, L. L.; Cheng, P. M.; Li, X. J. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 922 (in Chinese).
(熊伟, 黄裕林, 马红霞, 陈华, 黎耀忠, 李蕾蕾, 程溥明, 李贤均, 化学学报, **2003**, *61*, 922.)
- 35 Marzioletti, T.; Oportus, M.; Ruiz, D.; Fierro, J. L. G.; Reyes, P. *Catal. Today* **2008**, *133~135*, 711.
- 36 Studer, M.; Blaser, H. U.; Exner, C. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 45.
- 37 Perosa, A.; Tundo, P.; Selva, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *180*, 169.
- 38 Chen, H. Y.; Hao, J. M.; Wang, H. J.; Xi, C. Y.; Meng, X. C.; Cai, S. X.; Zhao, F. Y. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *278*, 6.
- 39 Tang, B.; Xiong, W.; Liu, D. R.; Jia, Y.; Wang, J. B.; Chen, H.; Li, X. J. *Tetrahedron: Asymmetry* **2008**, *19*, 1397.

(A1111141 Qin, X.)