• 研究论文 •

MCM-41 负载席夫碱催化 α,β -不饱和酮的环氧化反应研究

周广鹏 余 蕾 惠永海 解正峰*

(新疆大学石油天然气精细化工教育部重点实验室 乌鲁木齐 830046)

摘要 介孔分子筛 MCM-41 依次与 3-氯丙基三乙氧基硅烷、环己二胺和三唑醛反应, 得到席夫碱修饰的新型介孔分子筛 MCM-41 催化剂. 通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)和 X 射线多晶衍射(XRD)等方法对所得催化剂进行表征. 以过氧化氢为氧源, 介孔分子筛 MCM-41 负载的席夫碱为催化剂, 研究了 α,β -不饱和酮的环氧化反应, 考察了金属盐、溶剂、催化剂用量、反应时间等因素对环氧化反应的影响. 结果表明, 在室温下乙腈溶剂中, α,β -不饱和酮的环氧化反应在短时间内均以很高的产率(高达 99%)得到了相应的产物. 同时, 对催化剂的重复利用进行了研究, 发现重复使用四次, 仍能以较高产率得到环氧化产物.

关键词 α,β -不饱和酮; 环氧化; MCM-41; 席夫碱; 催化

Study on the Epoxidation of α,β -Unsaturated Ketones Catalyzed by MCM-41 Supported Schiff Base

Zhou, Guangpeng Yu, Lei Hui, Yonghai Xie, Zhengfeng*

(Key Laboratory of Oil & Gas Fine Chemicals Ministry of Education, Xinjiang University, Urumqi 830046)

Abstract The novel mesoporous molecular sieves MCM-41 supported Schiff base was prepared by MCM-41 and Schiff base, which was synthesized by 3-chloropropyltriethoxysilane, 1,2-cyclohexanediamine with 2-phenyl-2H-1,2,3-triazole-4-carbaldehyde. The catalyst was characterized by methods of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD). The epoxidation of α,β -unsaturated ketones catalyzed by MCM-41 supported Schiff base was studied in the presence of H_2O_2 . The reaction conditions such as metal salts, different solvents, reaction temperature, the catalyst amount, and reaction time were investigated. It was found that the epoxidation of α,β -unsaturated ketones was easily obtained in excellent yields (up to 99%) using acetonitrile as the solvent at room temperature in short time. Especially, the heterogeneous catalyst can be reused four times without significant loss of its catalytic activity.

Keywords α,β -unsaturated ketone; epoxidation; MCM-41; Schiff base; catalysis

环氧化反应在有机合成中占有重要的地位^[1~4], 由于环氧化合物很容易转化为一系列有用的目标分子^[5], 因此也是有机合成中重要的中间体^[6~10]. 环氧化官能团本身也是天然产物和生物活性分子的重要结构部分^[11], 许多具有抗肿瘤、抗癌和抗寄生虫活性的物质都是因为其结构中具有能够提供富电子环境的环氧结构, 使此类

化合物具有很好的生理活性^[12].

近年来, 有许多催化剂催化 α,β -不饱和酮的环氧化反应被报道, 如多肽^[13,14]、相转移催化剂^[15~21]、金属配合物^[22~24]、有机分子^[25~30]、氨基酸^[31]等. 随着社会的发展, 人们对环境保护意识的逐渐增强, 可循环的固载型催化剂成为科研工作者研究的热点, 如聚氨基酸接枝于

* E-mail: xiezhf72@yahoo.com.cn

Received November 28, 2011; accepted April 11, 2012.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 20962018, 20862015, 20562011).

国家自然科学基金(Nos. 20962018, 20862015, 20562011)资助项目.

硅胶上^[32,33]、固载的 salen-Mn(III)配合物^[34,35]、铝碳酸镁^[36,37]、聚合联萘酚^[38]等. 本文以过氧化氢为氧源、席夫碱修饰的介孔分子筛 MCM-41 和 Na_2CO_3 共同为催化剂, 在温和的条件下催化 α,β -不饱和酮的环氧化, 并对金属盐、溶剂、催化剂用量、反应时间等反应条件进行了筛选, 最后对底物进行了扩展. 与已报道的部分相关工作相比, 介孔分子筛催化剂具有廉价易得、环境污染小和多次循环利用等优点. 目标化合物的合成路线如 Scheme 1 所示.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

X-4 数字显示显微熔点测定仪; 红外光谱用 BRUKER EQUINX55 型红外光谱仪(KBr 压片)测定; 核磁共振谱用 Varian Inova-400 型核磁共振仪测定(CDCl_3 作溶剂, TMS 作内标); ZF-2 型三用紫外仪; XRD 用 BRUKER D8 X 射线粉末衍射仪测定. 柱层析用层析硅胶(300~400 目), 薄层层析硅胶 GF₂₅₄(青岛海洋化工厂生产), 0.6%的羧甲基纤维素钠(CMC)铺板, 不经活化直接使用. 所用试剂甲苯经精制处理, 其它试剂及溶剂均为市售分析纯, 用前未经处理. 原料 α,β -不饱和酮 **1a**~**1j** 的合成参照文献^[39]的方法制备.

1.2 化合物的合成

1.2.1 催化剂的合成

MCM-41 介孔分子筛的合成及改性参照文献^[40]方法, 2-苯基-1,2,3-三唑啉参照文献^[41]的方法合成. 将改性的 MCM-41 **B** 1 g 置于 100 mL 三颈瓶中, 加入 0.5 g 环己二胺, N_2 保护下加入 40 mL CH_2Cl_2 , 滴加几滴 Et_3N , 60 °C 下搅拌回流 24 h, 得到分子筛 **C**. 将分子筛 **C** 1 g 置于 100 mL 三颈瓶中, 加入 1.0 g 2-苯基-1,2,3-三唑啉, N_2 保护下加入 40 mL 无水乙醇, 滴加几滴 Et_3N , 80 °C

搅拌回流 24 h. 反应完毕后冷却至室温, 过滤, 将过滤后的产物用乙醚-二氯甲烷洗涤三次, 烘干得灰白色粉末状固体 **L**. 合成路线见(Scheme 2).

1.2.2 目标化合物的合成

固载席夫碱 **L**- Na_2CO_3 共同催化 α,β -不饱和酮的环氧化反应, 以化合物 **2a** 为例, 在反应管中, 加入 **L** 0.01 g, 碳酸钠 0.01 g, 乙腈 5 mL, **1a** 0.14 g (0.5 mmol), 30% 的 H_2O_2 0.3 mL, 室温搅拌 2 h, TLC 跟踪监测. 反应完全后, 将固体物质过滤, 洗涤. 液体加入 10 mL 水淬灭, 用乙酸乙酯萃取(10 mL×3), 有机相用无水硫酸镁干燥, 过滤浓缩得粗产品, 经柱层析纯化[洗脱剂为 $V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{石油醚})=1:20$]得化合物 **2a**, 白色固体, 产率 93%.

1.2.3 催化剂的表征

X 射线衍射(XRD)(图 1)用 BRUKER D8 X 射线粉末衍射仪(工作电压 40 kV, 电流 40 mA, Cu $\text{K}\alpha$, $\gamma=0.154184$ nm, 扫描范围 $2\theta=5^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速度 $6^\circ/\text{min}$)上测定. 加入金属盐前后晶面衍射峰的存在, 说明在固载条件下 MCM-41 介孔分子筛的六方孔道结构保持完整. 加入金属盐 Na_2CO_3 之后, X 衍射峰明显发生变化. 图 2 是催化剂的红外光谱. 所有样品均在 1088 和 802 cm^{-1} 出现了 MCM-41 骨架 Si—O—Si 键的伸缩振动峰, 968 cm^{-1} 出现了相对较弱的 Si—OH 振动峰. 在 3400~3600 cm^{-1} 处有一个很宽的吸收峰, 该峰为样品中形成氢键的硅羟基吸收峰. 2927 和 2854 cm^{-1} 的红外振动吸收峰为氯丙基功能基团中的 CH_2 的 C—H 键的特征伸缩振动, 这表明氯丙基被固定到了 MCM-41 的介孔孔壁上. 1630 cm^{-1} 的红外振动吸收峰是 C=N 双键的特征伸缩振动峰. 734 和 1444 cm^{-1} 的苯环特征红外振动峰表明苯基被引入 MCM-41 孔道中; 而加入金属盐 Na_2CO_3 后, 802 cm^{-1} 的吸收峰消失, 推测是形成新的 Si—O—M 键.

Scheme 1

2 结果与讨论

2.1 金属盐的筛选

以化合物 0.5 mmol 1-苯基-3-(4-溴-苯基)-2-丙烯-1-酮(**1a**)为底物考察不同催化剂对反应的影响, 结果如表 1 所示. 单独使用 **L** 作为催化剂时得不到目标产物. 当 **L**-CuCl₂ 作为催化剂时, CuCl₂ 使 H₂O₂ 分解而不能得到产物. 用 **L**-NiCl₂ 或 **L**-尿素催化环氧化反应, 只得到少量的产物. 当用 **L**-Na₂CO₃ 作为催化剂时, 对反应有明显的改善, 反应 2 h 产率就可高达 93%. 根据文献报道^[6,13,16], 这可能是因为 CuCl₂ 和 NiCl₂ 为路易斯酸, 而 Na₂CO₃ 为强碱弱酸盐, 在碱性环境中 H₂O₂ 被碳酸根夺取一个质子生成的 OOH⁻ 与不饱和键发生亲核加成反应.

2.2 溶剂和催化剂用量的筛选

通过对化合物 **1a** 的环氧化反应催化剂的筛选, 确定以 **L**-Na₂CO₃ 为催化剂, 进一步考察溶剂和催化剂用量对反应的影响, 结果见表 2. 当使用强极性溶剂(如, 乙醇和乙腈)时, 均取得很好的产率; 而使用甲苯或二氯甲烷等弱极性溶剂时, 基本不发生反应. 当催化剂用

图 1 配体 **L** 和 **L** 与 Na₂CO₃ 配合后的 X 射线衍射谱图
Figure 1 XRD patterns of ligand **L** and ligand **L**+Metal

图 2 配体 **L** 和 **L** 与 Na₂CO₃ 配合后的红外谱图
Figure 2 IR patterns of ligand **L** and ligand **L**+Metal

量增加一倍时, 反应产率却没有明显的提高. 因此, 选用乙腈为溶剂, $\text{L-Na}_2\text{CO}_3$ (0.01 g) 为催化剂, 对 α,β -不饱和酮(0.5 mmol)的环氧化反应进行研究.

表 1 不同催化剂对 α,β -不饱和酮的环氧化的影响^a

Table 1 Various catalysts effect on the epoxidation reaction of α,β -unsaturated ketone

Entry	Catalyst	Time	Solvent	Yield ^b /%
1	L	24 h	CH_3CN	—
2	L + $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	24 h	CH_3CN	—
3	L + MgSO_4	24 h	CH_3CN	—
4	L + $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	24 h	CH_3CN	—
5	L + AlCl_3	24 h	CH_3CN	—
6	L + $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$	24 h	CH_3CN	—
7	L + CuCl_2	24 h	CH_3CN	H_2O_2 分解
8	L + $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	48 h	CH_3CN	12
9	L + NiCl_2	48 h	CH_3CN	14
10	L + Na_2CO_3	2 h	CH_3CN	93
11	Na_2CO_3	48 h	CH_3CN	25

^a 所有的反应均在室温下 0.5 mmol **1a**, 在 5 mL 乙腈中反应, 加入 0.01 g **L**, 0.01 g 金属盐与 0.3 mL 30% 的双氧水. ^b 柱层析产率.

表 2 溶剂和催化剂用量对反应的影响^a

Table 2 Various solvent and catalyst loadings effect on the reaction

Entry	Catalyst	Solvent	Time	Yield ^b /%
1	L + Na_2CO_3 (各 0.01 g)	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$	2 h	trace
2	L + Na_2CO_3 (各 0.01 g)	CHCl_3	2 h	trace
3	L + Na_2CO_3 (各 0.01 g)	CH_2Cl_2	2 h	trace
4	L + Na_2CO_3 (各 0.01 g)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	2 h	80
5	L + Na_2CO_3 (各 0.01 g)	CH_3CN	2 h	93
6	L + Na_2CO_3 (各 0.02 g)	CH_3CN	2 h	94

^a 所有的反应均在室温下 0.5 mmol **1a** 在 5 mL 溶剂中反应, 加入 0.01 g (0.02 g) **L**, 0.01 g (0.02 g) Na_2CO_3 和 0.3 mL 30% 的双氧水, 反应 2 h. ^b 柱层析产率.

2.3 底物结构对反应产率的影响

筛选出最优的反应条件后, 我们对反应底物进行扩展, 考察催化剂的应用范围, 并对产物的选择性也做了测定, 合成路线见 Scheme 4, 结果见表 3.

Scheme 4

结果表明, 无论 R^1 , R^2 为吸电子基团还是给电子基团, 都能以很好的产率得到环氧化合物. 但当 R^2 为强吸电子基团硝基时, 几乎得到当量的产率(表 3, Entry 8); 当 R^1 或 R^2 为给电子基团(CH_3 和 OCH_3)时, 反应产率略有降低(表 3, Entries 4, 9~10).

表 3 α,β -不饱和酮的环氧化反应^a

Table 3 The epoxidation reaction of various α,β -unsaturated ketone

Entry	R^1	R^2	Time	Product	Yield ^b /%
1	H	Br	2 h	2a	93
2	Br	H	3 h	2b	96
3	H	F	4 h	2c	96
4	OCH_3	H	4 h	2d	93
5	H	H	3 h	2e	94
6	Cl	H	3 h	2f	97
7	H	Cl	3 h	2g	96
8	H	NO_2	2 h	2h	99
9	CH_3	H	4 h	2i	91
10	OCH_3	Cl	4 h	2j	90

^a 所有的反应均在室温下 0.5 mmol α,β -不饱和酮在 5 mL 乙腈中反应, 加入 0.01 g **L**, 0.01 g Na_2CO_3 和 0.3 mL 30% 的双氧水, TLC 跟踪监测反应. ^b 柱层析产率.

2.4 推测反应可能的机理

在碱性环境中 H_2O_2 被碳酸根夺取一个质子生成 OOH^- , 继而进攻配体与 α,β -不饱和酮形成的中间体, 之后通过电子转移得到目标化合物(Scheme 5).

2.5 催化剂的循环使用

以化合物 **1a** 为底物, 继续考察催化剂的循环使用率. 发现催化剂循环使用四次, 依然有很高的催化活性, 结果如表 4 所示.

表 4 催化剂的循环使用^a

Table 4 Reuse of catalyst

Entry	Recycle	Reaction time	Yield ^b /%
1	First	2 h	93
2	Second	3 h	90
3	Third	3 h	89
4	Fourth	3 h	87

^a 所有的反应均在室温下 0.5 mmol **1a** 在 5 mL 乙腈中反应, 加入 0.3 mL 30% 的双氧水, TLC 跟踪监测反应, 第一次加入 0.01 g **L** 与 0.01 g Na_2CO_3 , 每次反应完后, 将过滤出的固体用乙酸乙酯洗涤 2~3 次, 再投入反应. ^b 柱层析产率.

3 结论

本文使用 $\text{L-Na}_2\text{CO}_3$ 共同催化 α,β -不饱和酮的环氧化反应, 反应操作简便, 反应条件温和, 时间短, 产率较高, 催化剂可循环使用. 在对于催化剂的衍生改性、

Scheme 5

实验条件选择方面还有待提高, 我们将在以后的工作中, 继续对该反应进行探索。

4 化合物表征

2a^[23]: 白色固体, 产率 93%, m.p. 91~93 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 4.05 (d, $J=2.0$ Hz, 1H, CH), 4.25 (d, $J=2.0$ Hz, 1H, CH), 7.24~7.27 (m, 2H, ArH), 7.48~7.56 (m, 4H, ArH), 7.61~7.65 (m, 1H, ArH), 7.99~8.01 (m, 2H, ArH).

2b^[8]: 白色固体, 产率 96%, m.p. 133~135 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 4.07 (d, $J=1.6$ Hz, 1H, CH), 4.23 (d, $J=1.6$ Hz, 1H, CH), 7.35~7.42 (m, 5H, ArH), 7.64 (dd, $J=6.8, 2.0$ Hz, 2H, ArH), 7.89 (dd, $J=6.8, 2.0$ Hz, 2H, ArH).

2c^[23]: 白色固体, 产率 96%, m.p. 91~92 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 4.06 (d, $J=2.0$ Hz, 1H, CH), 4.26 (d, $J=2.0$ Hz, 1H, CH), 7.07~7.11 (m, 2H, ArH), 7.33~7.37 (m, 2H, ArH), 7.47~7.51 (m, 2H, ArH), 7.60~7.64 (m, 1H, ArH), 7.99~8.02 (m, 2H, ArH).

2d^[8]: 无色液体, 产率 93%, ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 3.88 (s, 3H, OCH₃), 4.07 (d, $J=2.0$ Hz, 1H, CH), 4.26 (d, $J=2.0$ Hz, 1H, CH), 6.96 (dd, $J=7.2, 2.0$ Hz, 2H, ArH), 7.36~7.42 (m, 5H, ArH), 8.01 (dd, $J=7.2, 2.0$ Hz, 2H, ArH).

2e^[5]: 白色固体, 产率 94%, m.p. 90~91 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 4.08 (d, $J=2.0$ Hz, 1H, CH), 4.30 (d, $J=2.0$ Hz, 1H, CH), 7.31~7.44 (m, 5H, ArH),

7.46~7.56 (m, 2H, ArH), 7.60~7.65 (m, 1H, ArH), 7.97~8.05 (m, 2H, ArH).

2f^[8]: 白色固体, 产率 97%, m.p. 127~129 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 4.07 (d, $J=2.0$ Hz, 1H, CH), 4.24 (d, $J=2.0$ Hz, 1H, CH), 7.31~7.42 (m, 5H, ArH), 7.45 (dd, $J=6.8, 2.0$ Hz, 2H, ArH), 7.97 (dd, $J=6.8, 2.0$ Hz, 2H, ArH).

2g^[8]: 白色固体, 产率 96%, m.p. 74~75 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 4.06 (d, $J=2.0$ Hz, 1H, CH), 4.25 (d, $J=2.0$ Hz, 1H, CH), 7.31 (dd, $J=8.4, 2.0$ Hz, 2H, ArH), 7.38 (dd, $J=8.4, 2.0$ Hz, 2H, ArH), 7.48~7.52 (m, 2H, ArH), 7.61~7.65 (m, 1H, ArH), 7.99~8.01 (m, 2H, ArH).

2h^[8]: 白色固体, 产率 99%, m.p. 147~149 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 4.21 (d, $J=2.0$ Hz, 1H, CH), 4.28 (d, $J=2.0$ Hz, 1H, CH), 7.50~7.54 (m, 2H, ArH), 7.56 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, ArH), 7.64~7.68 (m, 1H, ArH), 8.00~8.03 (m, 2H, ArH), 8.27 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, ArH).

2i^[19]: 无色液体, 产率 91%, ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 2.42 (s, 3H, CH₃), 4.07 (d, $J=2.0$ Hz, 1H, CH), 4.28 (d, $J=2.0$ Hz, 1H, CH), 7.28 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH), 7.36~7.42 (m, 5H, ArH), 7.92 (dd, $J=6.8, 2.0$ Hz, 2H, ArH).

2j^[8]: 白色固体, 产率 90%, m.p. 115~118 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 3.88 (s, 3H, OCH₃), 4.05 (d, $J=2.0$ Hz, 1H, CH), 4.20 (d, $J=2.0$ Hz, 1H, CH), 6.96 (dd, $J=6.8, 2.0$ Hz, 2H, ArH), 7.30 (dd, $J=6.4, 2.0$ Hz, 2H, ArH), 7.38 (dd, $J=6.4, 2.0$ Hz, 2H, ArH), 8.01 (dd,

$J=6.4$, 2.0 Hz, 2H, ArH).

References

- Porter, M. J.; Skidmore, J. *Chem. Commun.* **2000**, 1215.
- Kinoshita, T.; Okada, S.; Park, S. R.; Matsunaga, S.; Shibasaki, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42, 4680.
- Matsunaga, S.; Kinoshita, T.; Okada, S.; Harada, S.; Shibasaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7559.
- Prasad, M. R.; Hamdy, M. S.; Mul, G.; Bouwman, E.; Drent, E. *J. Catal.* **2008**, 260, 288.
- Nemoto, T.; Ohshima, T.; Yamaguchi, K.; Shibasaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2725.
- Sun, L.; Du, C.-P.; Qin, J.; You, J.-S.; Yang, M.; Yu, X.-Q. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 234, 29.
- Yang, S. G.; Hwang, J. P.; Park, M. Y.; Lee, K.; Kim, Y. H. *Tetrahedron* **2007**, 63, 5184.
- Cui, H.-F.; Li, Y.-W.; Zheng, C.-W.; Zhao, G.; Zhu, S.-Z. *J. Fluorine Chem.* **2008**, 129, 45.
- Li, N.-N.; Liu, Y.-M.; Wu, H.-H.; Li, X.-H.; Xie, W.; Zhao, Z.-L.; Wu, P.; He, M.-Y. *Chin. J. Catal.* **2008**, 29, 102.
- Vega-Pérez, J. M.; Holm, M. V.; Martínez, M. L.; Blanco, E.; Iglesias-Guerra, F. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 6009.
- Choudary, B. M.; Kantam, M. L.; Ranganath, K. V. S.; Mahendar, K.; Sreedhar, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3396.
- Lu, X.-J.; Liu, Y.; Sun, B.-F.; Cindric, B.; Deng, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 8134.
- Bentley, P. A.; Flood, R. W.; Roberts, S. M.; Skidmore, J.; Smith, C. B.; Smith, J. A. *Chem. Commun.* **2001**, 1616.
- Berkessel, A.; Gasch, N.; Glaubit, K.; Koch, C. *Org. Lett.* **2001**, 3, 3839.
- Adam, W.; Rao, P. B.; Degen, H. G.; Levai, A.; Patonay, T.; Saha-Möller, C. R. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 259.
- Ye, J.-X.; Wang, Y.-C.; Liu, R.-H.; Zhang, G.-F.; Zhang, Q.; Chen, J.-P.; Liang, X.-M. *Chem. Commun.* **2003**, 2714.
- Wang, B.; Yang, L.-M.; Suo, J.-S. *Acta Chim. Sinica* **2003**, 61, 285 (in Chinese).
(王波, 杨立明, 索继栓, 化学学报, **2003**, 61, 285.)
- Ooi, T.; Ohara, D.; Tamura, M.; Maruoka, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6844.
- Jew, S. S.; Lee, J. H.; Jeong, B. S.; Yoo, M. S.; Kim, M. J.; Lee, Y. J.; Lee, J.; Choi, S. H.; Lee, K.; Lah, M. S.; Park, H. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 1383.
- Lv, J.; Wang, X.; Liu, J.-Y.; Zhang, L.-P.; Wang, Y.-M. *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, 17, 330.
- Zhang, Y.-Q.; Shen, Z.-X.; Zhang, Y.-W. *Chin. J. Appl. Chem.* **2006**, 23, 1233 (in Chinese).
(张永强, 沈宗旋, 张雅文, 应用化学, **2006**, 23, 1233.)
- Kakei, H.; Tsuji, R.; Ohshima, T.; Shibasaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8962.
- Wang, H.-M.; Wang, Z.; Ding, K.-L. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 2200.
- Gago, S.; Balula, S. S.; Figueiredo, S.; Lopes, A. D.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Gonçalves, I. S. *Appl. Catal. A: General* **2010**, 372, 67.
- Lattanzi, A. *Org. Lett.* **2005**, 7, 2579.
- Lee, S.; MacMillan, D. W. C. *Tetrahedron* **2006**, 62, 11413.
- Li, Y.-W.; Liu, X.-Y.; Yang, Y.-Q.; Zhao, G. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 288.
- Liu, W.-M.; Liu, X.-Y.; He, W.; Liu, P.; Zhang, S.-Y. *J. Mol. Catal.* **2007**, 21, 255 (in Chinese).
(柳文敏, 刘雪英, 何炜, 刘鹏, 张生勇, 分子催化, **2007**, 21, 255.)
- Cui, H.-F.; Li, Y.-W.; Zheng, C.-W.; Zhao, G.; Zhu, S.-Z. *J. Fluorine Chem.* **2008**, 129, 45.
- Wang, Q.-F.; Chen, H.; Liu, P.; Wang, Q.-J.; Wang, X.-G.; Zhang, Y.-S. *Chin. J. Org. Chem.* **2009**, 29, 1617 (in Chinese).
(王巧峰, 陈惠, 刘鹏, 王全军, 王绪国, 张生勇, 有机化学, **2009**, 29, 1617.)
- Nagano, M.; Doi, M.; Kurihara, M.; Suemune, H.; Tanaka, M. *Org. Lett.* **2010**, 12, 3564.
- Yi, H.; Zou, G.; Li, Q.; Chen, Q.; Tang, J.; He, M.-Y. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 5665.
- Yang, F.; He, L. M.; Yi, H.; Zou, G.; Tang, T.; He, M.-Y. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, 273, 1.
- Kureshy, R. I.; Ahmad, I.; Khan, N. H.; Abdi, S. H. R.; Pathak, K.; Jasra, R. V. *J. Catal.* **2006**, 238, 134.
- Wang, C.-W.; Fu, X.-K.; Huang, J. *Acta Chim. Sinica* **2011**, 69, 1681 (in Chinese).
(王长炜, 傅相锴, 黄静, 化学学报, **2011**, 69, 1681.)
- Yamaguchi, K.; Mori, K.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Kaneda, K. *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 6897.
- Honma, T.; Nakajo, M.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Kaneda, K. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 6229.
- Jayaprakash, D.; Kobayashi, Y.; Arai, T.; Hu, Q.-S.; Zheng, X.-F.; Pu, L.; Sasai, H. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 196, 145.
- Li, Z.-G.; Wang, Q.-M.; Huang, J.-M. *Preparation of Organic Intermediates*, 2nd ed., Chemical Industry press, Beijing, **1996**, p. 51 (in Chinese).
(李在国, 汪清民, 黄君珉, 有机中间体制备, 第2版, 化学工业出版社, 北京, **1996**, p. 51.)
- Oliveira, P.; Machado, A.; Ramos, A. M.; Fonseca, I.; Fernandes, F. M. B.; Botelho do Rego, A. M.; Vital, J. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, 120, 432.
- Liu, F.-M.; Shao, L.; Zhang, Z.-F.; Wang, B.-L.; Guo, Q.-S.; Kiyum, A. *Chin. J. Org. Chem.* **2003**, 23, 813 (in Chinese).
(刘方明, 邵玲, 张正方, 王宝雷, 郭群胜, 阿布拉江·克依木, 有机化学, **2003**, 23, 813.)

(A1111283 Zhao, X.)