NaZnPO₄ 催化碳酸二甲酯和丙氨酸“一锅法”合成 *N*-羧基丙氨酸酐

贾晓燕 李振环*

(天津工业大学材料科学与工程学院 天津 300387)

摘要 以碳酸二甲酯(DMC)代替光气,一锅法合成 α -氨基酸-*N*-羧酸酐(NCAs)是实现绿色制备多肽的重要途径.制备了酸碱协同催化剂 NaZnPO₄,用该催化剂催化 DMC 和丙氨酸“一锅法”合成 *N*-羧基丙氨酸酐(Ala-NCA).在 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)溶剂中,150 °C 的反应条件反应 8 h 时,Ala-NCA 的收率最高为 46.84%,催化剂循环 5 次后收率仍达 38.62%.NaZnPO₄ 中 Zn²⁺ 和 O—Na 具有有效的酸碱协同催化作用,在反应过程中具有去质子化、精准酰基化和高效成环的作用.利用 TG-MS-IR 技术研究了催化剂表面上原料转化和中间体精准关环过程,并提出了可能的反应催化机理.

关键词 *N*-羧基丙氨酸酐;碳酸二甲酯;甲氧基碳酰基化;酸碱协调催化;关环反应

Synthesis of *N*-Carboxy Alanine Anhydride from Alanine and Dimethyl Carbonate over NaZnPO₄ in One-pot

Jia, Xiaoyan Li, Zhenhuan*

(School of Materials Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387)

Abstract In this paper, the environmentally friendly synthesis of *N*-carboxy alanine anhydride (Ala-NCA) from alanine and dimethyl carbonate (DMC) over NaZnPO₄ was carried out in one-pot, and the NaZnPO₄ catalyst with the acid-base double active sites was prepared by the solid phase synthesis method. The X-ray diffraction spectrometer (XRD) was used to characterize the structure of NaZnPO₄, and the reaction products were analyzed by the high performance liquid chromatography (HPLC) with evaporative light scattering detector (ELSD). The GC-MS characterized result of obtained Ala-NCA was extremely consistent with that of the standard sample, which indicated that Ala-NCA was synthesized successfully. When the reaction was carried out at 150 °C for 8 h, the maximum 46.84% yield of Ala-NCA can be obtained in DMF solvent. As the reaction temperature increased to 160 °C, Ala-NCA yield significantly declined because of the instability of Ala-NCA at higher temperature. However, there was no Ala-NCA formation without catalyst existence because DMC is not easy to undergo carboxymethylation with amino acids. NaZnPO₄ could be recycled, but Ala-NCA yield declined to 38.62% after the fifth cycle. The reasons for that were attributed to the catalyst surface area reduction and the active site loss of Na-O and Zn²⁺. The reaction between DMC and amino acids over NaZnPO₄ were characterized by TG-MS-IR, and the possible catalytic mechanism was provided. Namely, Zn²⁺ and Na-O in NaZnPO₄ perform an effective acid-base synergistic catalysis, on the one hand the basic Na-O active sites play a key role on amino group deprotonation, which promotes the carboxymethylation of amino acids with DMC, on the other hand the acid active sites of Zn²⁺ can well catalyze the cyclization of intermediate into Ala-NCA. In this cyclization process, NaZnPO₄ also can transfer the trapped protons to carboxymethylation intermediate to facilitate the formation of target compounds.

Keywords *N*-carboxy alanine anhydride; dimethyl carbonate; carboxymethylation; acid-base coordination catalysis; cyclization

1 引言

α -氨基酸-*N*-羧酸酐(NCAs)是一类重要的氨基酸衍生物,可由引发剂引发 NCAs 开环聚合,生成相应的多肽结构^[1]. NCAs 开环聚合(ROP)是以一种动态的方式进行,可以精确控制多肽的分子量、序列和拓扑结构^[2],并通过肽链空间结构的调控形成不同的蛋白质^[3].蛋白质是所有生物体中必不可少的化学物质,它主导着人体的生长、发育、繁衍、代谢和行为等生命过程^[4].特别是通过 NCAs 开环聚合能构建多种以多肽为基础的功能性

材料,多肽可应用于药物制备、药物缓释、组织工程和表面改性等领域^[5].因此,NCAs 合成备受关注.

Leuchs 等^[6]使用光气作为羰基来源,可将 α -氨基酸直接转化为 NCAs,光气具有高的反应活性,光气法制备 NCAs 产率高,但光气剧毒还有高度腐蚀性的 HCl 气体,因此该方法仅限于小规模操作.随后,使用卤化剂(PBr₃, PCl₃)作为环化剂,也能实现 NCAs 的合成,但环合试剂具有腐蚀性高^[7],又提出了 NO/O₂ 亚硝化反应两步法合成 NCAs,NO 有毒且 O₂ 存在会导致 NCAs 开环^[8],这些方法对环境污染大.因此迫切需要开发一种

* E-mail: lizhenhuan@tiangong.edu.cn

Received February 7, 2020; published May 13, 2020.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21676202, 21376177).

项目受国家自然科学基金(Nos. 21676202, 21376177)资助.

环境友好的 NCAs 合成路径, 这将有利于生物工程技术发展.

碳酸二甲酯(DMC)是一种无毒的绿色化工产品, 是氨基酰化和酯交换的良好试剂^[9], 可以代替光气合成 NCAs. 最近, 李振环等^[10]开发了由 γ -苄基-L-谷氨酸(BLG)和 DMC 两步法合成 NCAs 技术, 但该方法需要对中间体提纯, 工艺复杂. 因此有必要制备一种具有高催化效率的新型催化剂进行 NCAs “一锅法”合成, 以减少合成步骤, 降低中间体分离中的能耗和物耗. 本文寻找或合成一种具有酸碱双活性中心催化剂, 该催化剂既能捕获氨基酸中氨基酸的质子, 以促进氨基酸与 DMC 发生甲氧基碳酰基化反应, 还能转移质子并促进中间体的关环, 实现 “一锅法”合成 NCAs.

通过传统的固相法合成 NaZnPO_4 , 用 NaZnPO_4 催化 “一锅法”合成 NCAs. 研究反应温度、溶剂及时间对目标产物收率的影响, 探究 NCAs 精准关环过程, 提出 NaZnPO_4 催化合成 NCAs 的可能反应机理.

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构的表征

将合成的催化剂进行 XRD 表征, XRD 谱图如图 1 所示. 通过检索数据库可知, 固相法合成样品的 XRD 衍射峰与 $\text{NaZnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 标准卡 JCPDS No.86-0667 标记的衍射峰的位置基本吻合, 证实了 $\text{NaZnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 已经成功合成(图 1A). 在 JCPDS No. 49-1185 中, 前四个最强衍射线的晶面间距为 0.4360, 0.4008, 0.2959 和 0.2552 nm, 煅烧 (500 °C) 的样品分别为 0.4305, 0.39784, 0.29481 和 0.25185 nm, 500 °C 煅烧的样品与标准 NaZnPO_4 的晶面间距值基本相同, 可以确定高温煅烧的样品为 NaZnPO_4 (图 1B).

2.2 不同影响对 Ala-NCA 产率的影响

从图 2 可以看出, 在未加催化剂的反应体系中没有检测到产物 Ala-NCA. $\text{NaZnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作为催化剂, 目标产物收率不高, 且随着时间增加, Ala-NCA 收率下降. 在 400 和 500 °C 煅烧的 NaZnPO_4 为催化剂, Ala-NCA 收率在反应 8 h 达到最大值 46.84%, 而 8 h 后, 随反应时间的增加 Ala-NCA 收率逐渐降低. 以 600 °C 煅烧 NaZnPO_4 为催化剂, Ala-NCA 收率仅为 25.8%. 600 °C 煅烧的样品 NaZnPO_4 , 高温导致结构发生变化^[11], 其结构变化不利催化 Ala-NCA 合成. 然而 300 °C 煅烧的催化剂, 其催化效率也不高, 对此现象做出如下解释: $\text{NaZnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中含有结晶水(图 3), 随着温度的升高会失去自由水和结晶水, 由于 NCAs 对水极为敏感, 容易分解或开环聚合, 且 DMC 易分解, 因此含有结晶水的催化剂难以催化合成目标产物. 氨基酸通常以两性离子存在, 单独的氨基酸不易与 DMC 发生甲氧基碳酰基化反应, 需将氨基酸去质子化. NaZnPO_4 中的 $\text{O}^- \text{Na}^+$ 与 Zn^{2+}

图 1 催化剂的 XRD 谱图(A:未煅烧的催化剂, B: 500 °C煅烧的催化剂)

Figure 1 XRD spectra of catalysts. (A: uncalcined catalyst, B: the calcined catalyst at 500 °C)

图 2 不同温度煅烧的催化剂与反应时间的 Ala-NCA 产率图

Figure 2 Effect of catalysts at different calcination temperatures and reaction time on the yield of Ala-NCA

在反应过程中起到酸碱协同催化作用, $\text{O}^- \text{Na}^+$ 可以先使氨基酸去质子化, Zn^{2+} 再催化氨基酸与 DMC 发生甲氧基碳酰基化反应, 并进一步催化中间体关环反应.

在四氢呋喃(THF)、DMF 和二甲亚砜(DMSO) 3 种溶剂中, Ala-NCA 的产率随温度的变化关系如图 4 所示. 从图中可以明显地看出, 当温度在 120 °C 时, THF 溶剂得到的产率为 0, 增加温度产率升高, 温度达到 150 °C 时产率最高为 7.3%, 再增加温度产率下降; 用 DMF 和 DMSO 溶剂时 150 °C 产率分别为 46.84% 和 40.85%, 而且随着温度的升高产率有明显下降的趋势.

图3 催化剂 $\text{NaZnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 TG-DTG 谱图
Figure 3 TG-DTG spectra of $\text{NaZnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

图4 不同溶剂下 Ala-NCA 产率与温度变化的关系(Solvent 1: THF, Solvent 2: DMF, Solvent 3: DMSO)
Figure 4 Relationship between the isolated yield (%) and temperature (°C) of Ala-NCA in different solvents. (Solvent 1: THF, Solvent 2: DMF, Solvent 3: DMSO)

图5 *N*-甲基丙氨酸产率随不同反应温度的变化关系图
Figure 5 Relationship between the isolated yield (%) and different temperatures of *N*-methyl-alanine

DMF 和 DMSO 的极性大于 THF, 氨基酸的溶解效果好. 在亲核试剂(Y^-)存在下, DMC 既可以作为羰基化试剂, 也可以作为甲基化试剂(温度 160 °C 以上)^[12], 因此增加反应温度导致 Ala-NCA 收率降低. 从图 5 也可以看出, 随着反应温度的升高, 甲基化产物产率不断增长, 温度超过 150 °C 时甲基化产物(*N*-甲基丙氨酸)急剧上

升.

2.3 循环催化过程的研究

从图 6 可以看出, 催化剂第一次使用时, Ala-NCA 收率达到 46.84%, 第二次催化时收率仍为 46.09%, 与第一次相比目标产物收率略有减少. 循环 5 次催化后, 目标产物收率仍达到 38.62%, 说明 NaZnPO_4 的催化剂具有较好的循环催化效果, 可重复使用. 随着循环次数的增加, Ala-NCA 收率下降, 其原因是由于 NaZnPO_4 的结构发生了变化, Na^+ 和 Zn^{2+} 部分流失, 同时催化剂表面积减少和孔径变小. 通过对反应后的催化剂进行氮气物理吸附和 XPS 测试, 间接证明随着循环次数的增加, 催化剂结构变化是导致目标产物收率下降的主要原因.

图6 Ala-NCA 的产率随催化剂循环次数的变化关系图
Figure 6 Relationship between the yield of Ala-NCA and catalytic recycles

图 7 和图 8 的氮气吸附等温线和孔径分布可以发现, 催化剂 NaZnPO_4 孔径主要分布于 2~15 nm. 说明合成的 NaZnPO_4 催化剂含有介孔, 且具有窄的孔径分布. 然而从表 1 发现, 制备的 NaZnPO_4 比面积较小和孔隙率低, 其比表面积仅为 $7.285 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 可能是没加致孔剂的缘故. 从图 7 可以看出, 反应前催化剂孔径主要分布于 2~15 nm, 而催化剂使用后出现了低于 2 nm 的孔道, 孔道的变小不利于物质的传质, 导致催化效率下降. 随着催化反应循环次数的增加, 催化剂比表面积也减小, 从 7.285 下降到 $3.650 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔隙率由反应前的 $0.0124 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 减少为 $0.0071 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 导致催化剂表面的活性位点减少, 因此催化效果明显下降.

对反应前后的催化剂进行 XPS 表征(图 9), 发现反应前的催化剂没有检测到 N 元素的存在, 而反应后的催化剂可以检测到 N 元素. 说明在反应过程中, 丙氨酸反应物吸附在催化剂上. 反应前催化剂的氮含量为 0, 循环二次的催化剂氮含量为 2.46%, 循环四次的催化剂氮含量达到 4.73%, 说明随着反应进行, 催化剂上吸附的含 N 物质增多[图 9(B)], 从图 9(A)也看出 C 的含量在反应前后也有增加, 进一步说明氨基酸吸附在催化剂上. 图 8(C)中 Zn 和 Na 含量随着循环次数的增加, 其含量也逐渐减少, Zn 和 Na 逐渐的流失导致 Ala-NCA 收率降低.

图7 NaZnPO_4 的氮气脱吸附等温曲线随循环次数的关系图(a:反应之前的催化剂; b, c: 循环 2, 4 次后的催化剂)

Figure 7 Nitrogen adsorption and desorption isotherms of NaZnPO_4 with the reaction cycles (a: before reaction; b, c: number of cycles: 2, 4)

图8 NaZnPO_4 的孔径分布随循环次数的关系图(a:反应之前的催化剂; b, c: 循环 2, 4 次后的催化剂)

Figure 8 Curves pore size distribution of NaZnPO_4 with the reaction cycles (a: before reaction; b, c: number of cycles: 2, 4)

表1 NaZnPO₄的孔结构性质随循环次数的变化Table 1 Pore structure properties of NaZnPO₄ with the reaction cycles

Sample (NaZnPO ₄)	Total pore volume/ (cm ³ ·g ⁻¹)	BET surface area/ (m ² ·g ⁻¹)
反应前	0.0124	7.285
循环 2 次	0.0074	3.731
循环 4 次	0.0070	3.650

循环次数的增加导致目标产物收率减少, 第一个原因是氨基酸和中间体在 NaZnPO₄ 表面和孔道内沉积, 导致比表面减少, 孔隙率减少. 第二个原因是钠离子和锌离子的减少, O—Na 在反应过程中需先将氨基酸去质子化, 然后锌离子再活化 DMC, 最后与去质子化的氨基酸发生甲氧基碳酰基化反应. 生成的中间体在催化剂表面发生原位反应, 即中间体精准关环. 两种离子的减少导致活性位点减少, 催化效果降低, 因此目标产物收率下降.

2.4 NaZnPO₄ 催化关环过程的研究

如图 10C 所示, 在 2356 和 673 cm⁻¹ 处的吸收峰, 属于 CO₂ 的特征吸收峰, 不同加热温度下都有 3261 cm⁻¹ 的吸收峰. 由于水存在时, 水的强吸收峰将会覆盖了甲醇的 O—H 的吸收峰, 因此选取 C—O 的特征吸收峰 (1000~1070 cm⁻¹) 解析 DMC 的反应与转换过程.

150 °C 时, 在 1070 cm⁻¹ 处存在伸缩振动峰, 结合质谱图(图 10B)在 150 °C 释放气体的分子量为 32, 说明 150 °C 处释放的是 CH₃OH. NaZnPO₄ 吸附反应物后, 在升温过程中有 4 次失重现象(图 10A), 结合质谱和红外谱图说明 150 °C 有甲醇产生. DMC 吸附在催化剂表面, 并随着反应温度的升高, DMC 与氨基酸的氨基反应释放 CH₃OH, 生成中间体原位进行关环生成 Ala-NCA. 由于产物 Ala-NCA 不稳定, 随着温度升高会开环释放 CO₂. 结果表明, 通过 TG-MS-IR 测试, 原料和中间体均被吸附在催化剂的表面上, 原料和中间体在 NaZnPO₄ 表面发生氨基酸酰基化, 以及氨基酸酰基化中间体原位脱出甲醇实现精准关环.

基于以上表征, 提出了一种可能的反应机理(图 11), NaZnPO₄ 结构中存在亲电性的 Zn²⁺ 路易斯酸和亲核性的 O—Na. Zn²⁺ 与 C=O 的 O 原子作用, 提高了羰基碳的亲电性, 促进了氨基酸与 DMC 的甲氧基碳酰基化反应, 释放了一分子 CH₃OH. 而 COOH 中的 H⁺ 容易被催化剂 O—Na 的 O-捕获, 生成—COO—再与氨基酸酰基化中间体的羰基结合, 并通过催化剂中 O—H 转移质子, 促进中间体环化生成 Ala-NCA, 并释放另一分子的 CH₃OH.

图9 (A) NaZnPO₄ 的 XPS 谱图随循环次数的关系图; (B) N 的含量随循环次数的变化关系图; (C) Na 和 Zn 的含量随循环次数的变化关系图(a: 反应之前的催化剂; b, c 循环 2, 4 次后的催化剂)

Figure 9 (A) XPS spectra of NaZnPO₄ with the reaction cycles; (B) the relationship between N content and reaction cycles; (C) the element content of Zn and Na with the reaction cycles (a: before reaction; b, c: number of cycles: 2, 4)

图 10 催化剂反应后的 TG-MS-IR 图. (A) TG-DTG; (B) 释放气体的电流强度与温度的关系; (C) 在不同温度下产生气体的 FTIR 光谱(a, b, c, d 分别为 150, 310, 422, 560 °C)

Figure 10 TG-MS-IR of Catalyst after reaction. (A) TG-DTG; (B) ion current intensity of evolved gases versus temperature; (C) FTIR spectra of gaseous products at different temperatures (a, b, c, d at 150, 310, 422, 560 °C, respectively)

图 11 催化反应机理图

Figure 11 The possible catalytic reaction mechanism

3 结论

研制了 NaZnPO_4 酸碱协同催化剂, 在 DMF 溶剂中, 150 °C 的反应条件反应 8 h 时, Ala-NCA 的产率最高为 46.84%。将催化剂循环 5 次后, NaZnPO_4 还具有较高的催化效率, 仍可达到 38.62%, 由于催化剂表面孔径和表面积降低及 Na^+ 和 Zn^{2+} 的流失, 导致催化效率下降。

由于 DMC 活性不高, 氨基酸不易与 DMC 发生甲氧基碳酰基化反应, 需先将氨基酸去除质子化。NaZnPO₄ 中 Zn^{2+} 和 O—Na 具有酸碱协同催化作用, O—Na 可以使氨基酸去质子化, 然后再与 DMC 发生甲氧基碳酰基化。通过转移质子, 实现中间体原位环化, 得到一分子 Ala-NCA 和两分子甲醇。NaZnPO₄ 酸碱协同催化, 实现了绿色“一锅法”合成 NCAs。未来将通过提高催化剂比表面积、孔隙率和优化催化活性物种, 实现目标产物收率进一步的提高。

4 实验部分

4.1 NaZnPO_4 的制备

NaZnPO_4 是通过文献报道方法的基础上进行了一定的修改合成的^[13]。将 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (7.16 g, 0.01 mol) 放置在研钵中进行仔细研磨 10 min 后, 再加 $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5.057 g, 0.085 mol) 再研磨 20 min, 后加碳酸钠继续研磨, 等到没有气泡时停止。进行水洗, 直到滤液 pH=7 时, 再用乙醇洗一遍。在 120 °C 的烘箱中反应 2 h, 然后将所制备的催化剂分别在 300, 400, 500 和 600 °C 的温度下煅烧以 10 °C/min 保温 4 h, 对合成的催化剂结构用 XRD 进行表征。

4.2 催化剂再生实验

在此反应的最佳条件下进行催化剂重复利用实验, 即最佳反应温度、最佳反应溶剂和最佳反应时间, 验证催化剂重复利用后产率变化. 反应后将催化剂溶液进行蒸馏水多次洗涤, 再乙醇洗涤后在 120 °C 烘箱中进行干燥, 再进行重复使用.

4.3 Ala-NCA 的合成

丙氨酸(L-alanine, 0.89 g, 0.01 mol)和 NaZnPO₄ (1.57 g, 0.01 mol)加入到三口烧瓶中, 再向其中加入 30 mL 溶剂(DMF), 然后在不同的温度(100~180 °C)下将 DMC 滴加磁力搅拌 4~10 h, 冷凝回流并通过油浴加热进行反应. 冷却至室温后进行真空过滤. 反应溶剂冷却后, 用 GC-MS 进行定性检测, 使用 HPLC-ELSD 进行定量检测. 利用氯仿(乙醚或四氢呋喃)对目标产物进行萃取分离, 并通过蒸馏得到目标产物. 分离过程导致部分产物物理和化学丢失, 造成收率比产率低.

4.4 Ala-NCA 的表征

采用 GC-MS 对反应产物进行验证, 仪器为美国安捷伦公司生产的型号为 6890N+5973N 气相质谱联用仪, 气相可以分析沸点低于 350 °C 的稳定有机化合物, 可以将混合物很好的分离, 气相色谱仪和质谱仪集于一身的高级分离、分析设备. 测试条件为: 色谱柱温度为以 10 °C/min 速率从 50 升至 270 °C 保持 20 min, 进样口温度为 280 °C; 质谱: 离子化能量 70 eV. 标准样品 Ala-NCA 和反应液冷却后进行 GC-MS 测试, 标准样的气相峰的位置是 $t=9.12$ min, 质谱图的分子碎片分别为: 100、86、71 和 58, 分子碎片 71 的最高; 而反应液中气相峰的位置是 $t=9.1$ min, 分子碎片含有 100、86、71 和 58, 两者的气相和质谱图基本能完全吻合. 采用 HPLC-ELSD 的测试条件如下: 洗脱液为甲醇, 流速为

0.6 mL/min, 雾化器气体压力保持在 300 kPa, 漂移管温度设置在 100 °C. 目标产物的熔点与标样一样, 其 NMR 和红外光谱均一致说明 Ala-NCA 成功合成.

References

- [1] (a) Deming, T. J. *Nature* **1997**, *390*, 386; (b) Liang, J.; Zhi, X.; Zhou, Q.; Yang, J. *Polymer* **2019**, *165*, 830; (c) Nie, Y.; Zhi, X.; Du, H.; Yang, J. *Molecules* **2018**, *23*, 760; (d) Lu, H.; Cheng, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14114; (e) Aliferis, T.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N. *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 1653.
- [2] (a) Deming, T. J. *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *202*, 1; (b) Cheng, R. P.; Fisher, S. L.; Imperiali, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11349.
- [3] Maji, S. K.; Banerjee, R.; Velmurugan, D.; Razak, A.; Fun, H. K.; Banerjee, A. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 633.
- [4] Frank, A. O.; Vangamudi, B.; Feldkamp, M. D. *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 2455.
- [5] (a) Cha, J. N.; Stucky, G. D.; Morse, D. E.; Deming, T. J. *Nature* **2000**, *403*, 289; (b) Deming, T. J. *Adv. Drug. Deliv. Rev.* **2002**, *54*, 1145; (c) Dos Santos, S.; Chandravarkar, A.; Mandal, B.; Mimna, R.; Murat, K.; Saucedo, L.; Tella, P.; Tuchscherer, G.; Mutter, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11888; (d) Deng, C.; Wu, J.; Cheng, R.; Meng, F.; Klok, H.; Zhong, Z. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39*, 330; (e) Lu, H.; Wang, J.; Song, Z.; Yin, L.; Zhang, Y.; Tang, H.; Tu, C.; Lin, Y.; Cheng, J. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 139.
- [6] Leuchs, H. J. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906**, *39*, 857.
- [7] (a) Kricheldorf, H. R.; Lossow, C. V.; Schwarz, G. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 282; (b) Ohkawa, K.; Nagai, T.; Nishida, A.; Yamamoto, H. *J. Adhes.* **2009**, *85*, 770.
- [8] (a) Vayaboury, W.; Giani, O.; Collet, H.; Commeyras, A.; Schuë, F. *Amino Acids* **2004**, *27*, 161; (b) Collet, H.; Bied, C.; Mion, L.; Tailhades, J.; Commeyras, A. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 9043.
- [9] (a) Tundo, P.; Selva, M. J. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 706; (b) Tundo, P.; Musolino, M.; Aricò, F. *Green Chem.* **2018**, *20*, 28; (c) Anastas, P. T.; Lankey, R. L. *Green Chem.* **2000**, *2*, 289; (d) Li, Z.; Cheng, B.; Su, K.; Gu, Y.; Xi, P.; Guo, M. *J. Mol. Catal. A* **2008**, *289*, 100.
- [10] Zhang, Z.; Su, K.; Li, Z. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 749.
- [11] Nenoff, T. M.; Harrison, W. T. A.; Gier, T. E.; Stucky, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 378.
- [12] Tundo, P.; Arico, P.; Rosamilia, A. E.; Rigo, M.; Maranzana, A.; Tonachini, G. *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 1971.
- [13] Wang, J. X. *M.S. Thesis*, North University of China, Taiyuan, **2005** (in Chinese). (王金霞, 硕士论文, 中北大学, 太原, **2005**.)

(Lu, Y.)