1,3,5-三[(4'-乙炔基苯基)乙炔基]苯的合成

陈秋燕 麻玉雯 王成云* 沈永嘉

(结构可控先进功能材料及其制备技术教育部重点实验室 华东理工大学精细化工研究所 上海 200237)

摘要 设计了多种合成路线制备芳香炔基树枝状化合物中间体 1,3,5-三[(4'-乙炔基苯基)乙炔基]苯, 通过一系列的合成路线和反应条件的对比, 发现多官能团的端基炔化合物与芳基溴化合物之间发生多重 Sonogashira 反应时, 常会生成不同取代程度的极性相似化合物, 因而难以分离. 采用多官能团的端基炔化合物与芳基碘化合物反应可以避免这种情况. 最终确定以 1,3,5-三溴苯和 2-甲基-3-丁炔-2-醇为原料, 制得中间产物 1,3,5-三乙炔基苯; 再以对碘苯胺和三甲基硅乙炔为原料, 经重氮化、卤代反应制得 4-三甲基硅乙炔基碘苯; 后者与 1,3,5-三乙炔基苯经 Sonogashira 反应、裂解去保护反应, 制得化合物 1,3,5-三[(4'-乙炔基苯基)乙炔基]苯. 用 ^1H NMR, ^{13}C NMR, 元素分析等表征手段确认了中间体及最终产物的结构.

关键词 1,3,5-三[(4'-乙炔基苯基)乙炔基]苯; 树枝状化合物; Sonogashira 反应

Synthesis of 1,3,5-Tris[(4'-ethynylphenyl)ethynyl]benzene

Chen, Qiuyan Ma, Yuwen Wang, Chengyun* Shen, Yongjia

(Key Laboratory for Advanced Materials and Institute of Fine Chemicals, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract Several synthetic routes were designed to prepare 1,3,5-tris[(4'-ethynylphenyl)ethynyl]benzene. The synthetic routes and reaction conditions were contrasted and discussed, when multiple Sonogashira reactions were occurred between multifunctional alkyne-terminal compounds and aromatic bromine compounds, the different substitution degree compounds with similar polarity were obtained, and they were difficult to separate. Whereas the reactions between multifunctional alkyne-terminal compounds and aromatic iodine compounds can avoid this situation. 1,3,5-Tribromobenzene reacted with 3-methylbutynol to afford 1,3,5-tris(3'-hydroxy-3'-methyl-but-1'-ynyl)benzene, then 1,3,5-triethynylbenzene was obtained by the cleavage reaction of the compound in presence of potassium hydroxide and toluene. On the other hand, using 4-iodoaniline and trimethyl silyl acetylene as raw materials, 4-trimethylsilyl ethynyl iodobenzene was synthesized by diazo reaction and halogenation. Therefore, 1,3,5-tris[(4'-ethynylphenyl)ethynyl]benzene was prepared by the cleavage reaction of the 1,3,5-triethynylbenzene and 4-trimethylsilyl ethynyl iodobenzene. The structures of the target compound and intermediates were confirmed by ^1H NMR, ^{13}C NMR techniques and element analysis.

Keywords 1,3,5-tris[(4'-ethynylphenyl)ethynyl]benzene; dendrimer; Sonogashira reaction

芳基乙炔类化合物有着共轭的刚性结构, 在国防、航空工业和有机功能材料等方面有着重要的应用. 芳基乙炔在国防和航空工业上常用作碳/碳防热复合材料^[1,2], 用其做成的多炔基芳香树枝状化合物是一类高度共轭和刚性的化合物, 这种树枝状边缘象天线一样, 是一种很好的分子触角, 可以将树枝上的能量或电子传递到核上, 是一类良好的光捕获剂^[3]. Moore 等^[4]合成了一类以蒽为核的苯乙炔树枝状化合物, 并制成有机电致发光器

件(OLED)对其性能进行研究. 这类分子是利用苯乙炔树枝优异的能量转移效率, 将所得到的能量传递到中间的发光团蒽上, 从而得到良好的发光性能, 可以用在有机电致发光器件(OLED)上. Pu 等^[5-7]设计了一系列用来检测手性氨基醇的苯乙炔树枝状化合物. 这类树枝状化合物中外围和核之间存在有效的能量转移, 从而可以增强荧光强度. 当核上接有感应基团时, 这类能量转移可以使检测现象更明显. Hagemann 等^[8]报道了以苯乙炔树

* E-mail: cywang@ecust.edu.cn

Received March 23, 2012; revised April 11, 2012; published online April 26, 2012.

Project supported by the Natural Science Foundation of China (Nos. 20872035, 21076078) and the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (No. 20070251018).

国家自然科学基金(Nos. 20872035, 21076078)和高等学校博士学科点专项科研基金(No. 20070251018)资助项目.

枝状化合物为铜催化体系中的配体. 他们将2,9-二甲基-1,10-菲咯啉亚铜试剂接在苯乙炔树枝状化合物的外围, 并成功用于催化 4-碘基苯甲醚生成对苯二甲醚的反应. Oikawa 和 Aoki 等^[9-11]合成了一系列的带有苯乙炔树枝的聚苯乙炔类化合物, 做成氧选择性渗透膜.

早在 1990 年, Hawker 和 Frechet 等^[12,13]报道了合成树枝状分子的收敛的方法, 在那个时候被认为是合成明确结构树枝状分子的最好方法. 尽管各种炔基苯树枝状化合物结构会有所不同, 但大都是采用收敛法 (Convergent Strategy) 和 Sonogashira 偶联反应制备的^[3,14,15]. 一般采用卤代烃和末端炔及其衍生物为偶联试剂, 在过渡金属催化作用下发生交叉偶联反应来制备. 在制备各种多炔基苯类树枝状有机功能材料等时, 三乙炔基苯和 1,3,5-三[(4'-乙炔基苯基)乙炔基]苯是关键的中间体, 相关化合物的合成曾有报道, 但要么需要昂贵的原料或催化剂, 要么需要工业上不常见的试剂级催化剂, 而且后处理较繁琐^[16,17]. 本文着重探讨了 1,3,5-三[(4'-乙炔基苯基)乙炔基]苯的合成路线, 对最初设计的多条合成路线展开了对比和分析, 在此基础上, 确定了一条简单易行的合成路线 (Scheme 1).

1 结果与讨论

1.1 1,3,5-三乙炔基苯(4)合成路线探讨

在制备 1,3,5-三乙炔基苯(4)时, 设计了两条工艺路线, 用三溴苯与 2-甲基-3-丁炔-2-醇或三甲基硅乙炔反应, 分别制得 1,3,5-三(3'-甲基 3'-羟基-1'-丁炔基)苯(3)和 1,3,5-三(三甲基硅乙炔基)苯(11)中间体, 再分别在甲苯/KOH 加热回流和二氯甲烷/甲醇/KOH 常温反应, 最终都得到 1,3,5-三乙炔基苯, 如 Scheme 2 所示.

比较上述 2 种合成方法, 用三甲基硅乙炔作为反应的原料, 生成三炔苯的最终产率是 75%, 用 2-甲基-3-丁炔-2-醇作为原料的产率是 59.3%. 从产率考虑的话, 用三甲基硅乙炔为原料较之用 2-甲基-3-丁炔-2-醇为原料要好. 但是由于三甲基硅乙炔价格比较高昂, 从成本考虑, 还是用 2-甲基-3-丁炔-2-醇比较好.

1.2 1,3,5-三[(4'-乙炔基苯)乙炔基]苯(10)的合成路线探讨

为了制备目标化合物 10, 我们设计了多条合成路线.

Scheme 1

Scheme 2

首先, 我们设计以三乙炔基苯(**4**)与 1-对溴苯基-3-甲基-丁炔-3-醇(**13**)发生 Sonogashira 偶联反应制得 1,3,5-三[4'-(3"-甲基-3"-羟基-1"-丁炔基)苯乙炔基]苯(**14**), 后者在氢氧化钾存在下于甲苯溶剂中回流裂解得到目标化合物 **10** (Scheme 3).

控制对二溴苯(**11**)和 2-甲基-3-丁炔-2-醇(**2**)的比例 (物质的量的比 1 : 1), 在 Pd/Cu 催化下, 三乙胺和 THF 为溶剂反应生成了 1-对溴苯基-3-甲基-丁炔-3-醇(**13**). 后者和 1,3,5-三乙炔基苯发生 Sonogashira 偶联反应, 在 Pd/Cu 催化下, 三乙胺为溶剂, 反应比例为 5 : 1 (物质的

量的比), 反应过程中 TLC 监控, 发现随着反应时间的增长, 原料 1,3,5-三乙炔基苯反应完全. 但是反应混合物中生成了几种不同取代的产物, 并且在硅胶板上 R_f 值都是在 0.6 左右 (石油醚作展开剂), 普通柱层析无法分离. 我们推测可能是生成一、二、三取代产物, 由于它们的极性相差不大, 难以分离, 没能得到纯的 1,3,5-三[4'-(3"-甲基-3"-羟基-1"-丁炔基)苯乙炔基]苯(**14**).

然后, 我们又设计以三溴苯与 1-对乙炔基苯基-3-甲基-丁炔-3-醇(**16**)发生 Sonogashira 偶联反应制得 1,3,5-三[4'-(3"-甲基-3"-羟基-1"-丁炔基)苯乙炔基]苯

Scheme 3

(14), 后者再在氢氧化钾存在下裂解得到目标化合物 10 (Scheme 4).

用已制得的 1-对溴苯基-3-甲基-丁炔-3-醇(13)和三甲基硅乙炔反应, 制得 1-对(三甲基硅乙炔基)苯基-3-甲基-丁炔-3-醇(15). 利用三甲基硅乙炔和丁炔醇不同的裂解条件, 脱去三甲基硅基, 得到 1-对乙炔基苯基-3-甲基-丁炔-3-醇(16). 再用 16 和 1,3,5-三溴苯在 Pd/Cu 催化下, 三乙胺为溶剂, 进行 Sonogashira 偶联反应, 反应投料比为 5:1(物质的量的比), 反应过程中 TLC 监控, 发现随着反应时间的增长, 原料 1,3,5-三溴苯反应完全. 但结果与上一路线类似, 反应产物混合物在硅胶板上 R_f 值都是在 0.6 左右(石油醚作展开剂), 普通柱层析无法分离. 可能是生成的一、二、三取代产物的极性相差不大, 难以分离, 也没能得到纯的化合物 14.

在上述反应过程中由于溴的反应活性不高, 使得上述反应没有得到最初设想的化合物. 为了改善反应结果, 实验重新设计了以碘代化合物代替溴代化合物, 增加反应原料的活性.

于是, 我们重新设计了两条新的反应路线(Scheme 5).

路线 A 采用三乙炔基苯 4 和对溴碘苯 17, 在 Pd/Cu 催化下, 于三乙胺溶剂中反应得到 1,3,5-三(4'-溴苯乙炔基)苯(18), 后者与三甲基硅乙炔反应来制 1,3,5-三(4'-三甲基硅乙炔基苯乙炔基)苯(9), 希望 9 能再在碱性条件下裂解得到目标化合物 10.

由于碘的活性高, 制备化合物 18 的反应在常温下就能进行, 并且产率很高, 达到 90%. 用制得的 1,3,5-三(对-溴苯乙炔基)苯(18)和三甲基硅乙炔反应, 比例控制

在 1:5(物质的量的比)左右, 三甲基硅乙炔过量很多的情况下, 部分反应仍会停止在 1,3,5-三(4'-溴苯乙炔基)苯上溴的一取代和二取代的产物阶段, 和希望得到的三边都取代的产物混合在一起, 极性相似, 结果与前两条路线一样, 柱层析难以分离.

于是我们又设计了合成路线 B. 对碘苯胺与三甲基硅乙炔反应得到对三甲基硅乙炔基苯胺(7), 化合物 7 经重氮化、碘代反应得到对三甲基硅乙炔基碘苯(8), 后者与三乙炔基苯(4), 在 Pd/Cu 催化下, 于三乙胺溶剂中发生 Sonogashira 偶联反应, 得到 1,3,5-三(4'-三甲基硅乙炔基苯乙炔基)苯(9), 化合物 9 再在氢氧化钾的二氯甲烷/甲醇溶液中常温下温和地裂解得到目标化合物 10. 这条路线中, 尽管也有三乙炔基苯的部分端基炔没有与对三甲基硅乙炔基碘苯(8)反应的副产物存在, 但它们能与化合物 9 通过柱层析方法达到分离的目的. 因而这条路线是成功的.

综合以上几种尝试得出, 通过三边的端基炔化合物和溴苯反应或者三边的溴苯和端基炔化合物反应, 很难得到需要的产物, 总会因为生成了不同取代程度的化合物难分离而失败告终. 由于碘的高活性和选择性, 用 1,3,5-三炔基苯和对三甲基硅乙炔基碘苯反应常温即可进行, 并且一取代和二取代的副产物可以随着时间的增加而减少. 用生成的 1,3,5-三(4'-三甲基硅乙炔基苯乙炔基)苯在 KOH/二氯甲烷/甲醇下反应脱三甲基硅也很容易进行.

2 结论

经过一系列的实验对比, 确定了一条最佳合成

Scheme 4

Scheme 5

1,3,5-三[(4'-乙炔基苯基)乙炔基]苯的路线,即用制得的1,3,5-三乙炔苯和中间体 4-三甲基硅乙炔碘苯反应,生成的中间产物再在 KOH/甲醇作用下脱去三甲基硅最终制得多炔基苯化合物. 这条合成路线因为使用了碘代化合物,反应条件温和,产率高.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

核磁共振氢谱由 Bruker AM-500 型核磁共振仪测定, TMS 为内标, CDCl_3 为溶剂, 室温下测定; 元素分析由 Perkin-Elmer 204B 元素分析仪测定; 催化剂四(三苯基膦)化钯和二氯二(三苯基膦)化钯参照标准的方法自制, 制备好后分别放入茄形瓶中抽真空, 氩气保护待用. 其它所有试剂和药品都是市场上购入, 部分试剂根据需求按照标准的方法重蒸或干燥. 所有的溶剂药品都是市场上购入的(试剂级), 除非下文特别提到, 一般是直接使用. 三乙胺使用前用 CaH_2 除水并重蒸; 甲苯使用前用 Na 除水, 然后重蒸; 必要时反应是在惰性气氛(干燥的氩气)中进行的. 2-甲基-3-丁炔-2-醇使用前

重蒸; 三溴苯(工业品), 使用前用无水乙醇重结晶.

3.2 实验方法

3.2.1 1,3,5-三(3'-甲基 3'-羟基-1'-丁炔基)苯(3)的合成

向装有 50 mL 恒压滴液漏斗、电磁搅拌器和球形冷凝管的 50 mL 三口烧瓶中分别加入三溴苯 **1** (1.5 g, 4.8 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (110.1 mg, 0.095 mmol), CuI (18 mg, 0.095 mmol)和三乙胺(25 mL), 在氩气保护下加热到 75 $^\circ\text{C}$. 将 2-甲基-3-丁炔-2-醇(**2**) (1.21 g, 1.5 mmol)用 5 mL 三乙胺溶解, 加入到 50 mL 恒压滴液漏斗中, 并将溶液缓慢滴入三口烧瓶中, 大约 10 min 滴完, 继续反应直至 TLC 监测原料点消失. 冷却后, 将反应混合物倒入布氏漏斗抽滤除去三乙胺盐, 滤饼用三乙胺洗涤 3 次. 洗涤后旋蒸除去反应溶剂, 硅胶柱层析[洗脱剂为: $V(\text{乙酸乙酯}) : V(\text{石油醚}) = 3 : 5$]得到淡黄色固体化合物 **3**, 1.23 g, 产率 79%. m.p. 170~171 $^\circ\text{C}$ [文献值^[18] 169~170 $^\circ\text{C}$]; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 1.59 [s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 7.39 (s, 3H, Ph); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 31.07, 65.5, 80.5, 94.8, 122.6, 134.2. Anal. calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_3$: C 77.75, H 7.46; found C 77.91, H 7.31.

3.2.2 1,3,5-三乙炔基苯(4)的合成

向装有回流冷凝管的 50 mL 三口烧瓶中加入化合物 **3** (1.54 g, 4.8 mmol), KOH 粉末(1.579 g, 14.4 mmol)和 30 mL 甲苯. 电磁搅拌下加热到回流状态, TLC 追踪反应至无原料点存在. 过滤除去过量的 KOH, 滤饼再用乙酸乙酯洗 3 次, 合并滤液, 减压旋干. 硅胶柱层析分离(石油醚作为洗脱剂), 收集过出来的第一个点, 得到白色固体 **4**, 540.2 mg, 产率 75%. m.p. 86~87 °C[文献值^[19] 87 °C]; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 3.11 (s, 3H, C $\equiv$ CH), 7.57 (s, 3H, Ph); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 78.67, 81.58, 122.90, 135.62. Anal. calcd for C₁₂H₆: C 95.97, H 4.03; found C 96.15, H 3.85.

3.2.3 4-三甲基硅乙炔基苯胺(7)的合成

在 50 mL 的三口烧瓶中, 将对碘苯胺(**5**) (900 mg, 4.11 mmol)溶解在 15 mL 三乙胺中, 再加入三甲基硅乙炔(**6**) (443 mg, 4.38 mmol, 1.07 equiv.), 碘化亚铜(6 mg, 0.039 mmol), 二氯二(三苯基膦)钯(12 mg, 0.021 mmol), 反应体系用氩气赶气 20 min, 然后常温反应 12 h. 反应结束后用二氯甲烷萃取, 先后用 30 mL 的 2 mol/L 氯化铵溶液洗涤 2 次, 1 mol/L 的氯化钠洗涤 1 次, 收集有机层, 用无水硫酸镁干燥过夜, 过滤后旋干溶剂, 柱层析分离[洗脱剂: *V*(乙酸乙酯): *V*(石油醚)=1:4]得到 690 mg 产物 **7**, 黄色固体, 产率 89%. m.p. 82~84 °C[文献值^[20] 83~84 °C]; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 0.21~0.23 [m, 9H, Si(CH₃)₃], 3.81 (s, 2H, NH₂), 6.58 (d, *J*=8.6 Hz, 2H, Ph), 7.29 (d, *J*=8.8 Hz, 2H, Ph); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 146.62, 133.24, 114.38, 112.37, 105.83, 91.23. Anal. calcd for C₁₁H₁₅NSi: C 69.78, H 7.99, N 7.40; found C 69.91, H 7.87, N 7.28.

3.2.4 4-三甲基硅乙炔基碘苯(8)的合成

将 100 mL 单口烧瓶置于冰水浴中, 将对三甲基硅乙炔基苯胺(**7**) (500 mg, 2.64 mmol), 6 mL 浓盐酸加入, 溶解后再加入 6 mL 水, 接着加入亚硝酸钠(188 mg, 2.74 mmol, 1.04 equiv.), 在 0 °C 左右搅拌 1 h, 再向反应溶液中加入 KI (560 mg, 3.38 mmol, 1.28 equiv.)固体, 再加入二氯甲烷 20 mL 后, 常温反应 12 h. 反应结束后, 反应液用 1 mol/L 氯化钠溶液洗涤 1 次, 有机层用无水硫酸镁干燥过夜, 过滤后旋干溶剂, 柱层析分离(洗脱剂是石油醚), 得到化合物 **8** 451 mg, 白色固体, 产率 57%. m.p. 57~58 °C[文献值^[21] 56~58 °C]; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 0.23~0.27 [m, 9H, Si(CH₃)₃], 7.16 (d, *J*=8.4 Hz, 2H, Ph), 7.69 (d, *J*=8.4 Hz, 2H, Ph); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 137.50, 133.56, 130.00, 122.78, 96.03, 94.56. Anal. calcd for C₁₁H₁₃ISi: C 44.01, H 4.36; found C 44.23, H 4.18.

3.2.5 1,3,5-三(4'-三甲基硅乙炔基苯乙炔基)苯(9)的合成

向 150 mL 的三口烧瓶中加入 70 mL 三乙胺, 1,3,5-三乙炔基苯(**4**) (190 mg, 1.26 mmol), 对三甲基硅乙炔基碘苯(**8**) (1.139 g, 3.79 mmol), 再加入二氯二(三苯基膦)钯(44 mg, 0.063 mmol), 碘化亚铜(60 mg, 0.32 mmol), 反应体系用氩气赶气 20 min, 然后常温反应 12 h, 反应结束后用二氯甲烷萃取, 先后用 30 mL 的 2 mol/L 氯化铵洗涤 2 次, 1 mol/L 氯化钠洗涤 1 次, 收集有机层用无水硫酸镁干燥过夜, 过滤后旋干溶剂, 柱层析分离[*V*(石油醚): *V*(二氯甲烷)=10:1], 收集过量的对三甲基硅乙炔基碘苯, 得到化合物 **9** 305 mg, 白色固体, 产率 36.2%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 0.24 [s, 27H, Si(CH₃)₃], 7.45 (s, 12H, Ph), 7.63 (s, 3H, Ph); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : -0.2, 89.6, 96.0, 103.0, 122.5, 123.6, 134.9, 135.6. Anal. calcd for C₄₅H₄₂Si₃: C 81.02, H 6.35; found C 81.15, H 6.28.

3.2.6 1,3,5-三(4'-乙炔基苯乙炔基)苯(10)的合成

向 50 mL 的单口烧瓶中, 加入 1,3,5-三(对三甲基硅乙炔基苯)苯(**9**) (268 mg, 0.4 mmol), 再加入 15 mL 二氯甲烷, 15 mL 甲醇和 10 mL 1 mol/L 的 KOH 溶液, 常温搅拌 20 h. 反应结束后, 旋掉有机层, 加入 30 mL 水, 再用乙醚萃取(30 mL $\times$ 3), 合并有机层, 用无水硫酸镁干燥过夜, 过滤后旋干溶剂, 柱层析分离(洗脱剂: 石油醚)得到产物 **10** 163.85 mg, 白色固体, 产率 91%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 3.19 (s, 3H, C $\equiv$ CH), 7.49 (s, 12H, Ph), 7.66 (s, 3H, Ph); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 79.17, 89.53, 90.10, 92.77, 123.84, 131.56, 132.14, 134.25. Anal. calcd for C₃₆H₁₈: C 95.97, H 4.03; found C 96.11, H 3.89.

References

- [1] Toshiki, A.; Takashi, K.; Masahiro, T. *Polymer* **2006**, 47(14), 4867.
- [2] Fu, H. J.; Huang, Y. D.; Liu, L. *Mater. Sci. Technol.* **2004**, 20(11), 1654.
- [3] Devadoss, C.; Bharathi, P.; Moore, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118(40), 9635.
- [4] Wang, P. W.; Liu, Y. J.; Devadoss, C.; Bharathi, P.; Moore, J. S. *Adv. Mater.* **1996**, 8(3), 237.
- [5] Hu, Q. S.; Pugh, V.; Sabat, M.; Pu, L. *J. Org. Chem.* **1999**, 64(20), 7528.
- [6] Pugh, V. J.; Hu, Q. S.; Pu, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39(20), 3638.
- [7] Pugh, V. J.; Hu, Q. S.; Zuo, X.; Lewis, F. D.; Pu, L. *J. Org. Chem.* **2001**, 66(18), 6136.
- [8] Luing, U.; Eggert, J. P. W.; Hagemann, K. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2747.
- [9] Kaneko, T.; Horie, T.; Asano, M.; Aoki, T.; Oikawa, E. *Macromolecules* **1997**, 30(10), 3118.
- [10] Kaneko, T.; Horie, T.; Asano, M.; Matsumoto, S.; Yamamoto, K.;

- Aoki, T.; Oikawa, E. *Polym. Adv. Technol.* **2000**, *11*(8~12), 685.
- [11] Kaneko, T.; Yamamoto, K.; Asano, M.; Teraguchi, M.; Aoki, T. *J. Membrane Sci.* **2006**, *278*(1~2), 365.
- [12] Hawker, C. J.; Frechet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638.
- [13] Moore, J. S. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 402.
- [14] Wang, C. Y.; Zhong, H. B.; Li, S. S.; Shen, Y. J. *Chin. J. Chem.* **2010**, *28*(5), 699.
- [15] Ji, X. Y.; Zhang, J.; Tang, C. L.; Wang, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, *31*(1), 126 (in Chinese).
(纪宪勇, 张婧, 汤灿林, 王杰, 有机化学, **2011**, *31*(1), 126.)
- [16] Chandra, K. L.; Zhang, S.; Gorman C. B. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 7120.
- [17] McDonagh, A. M.; Powell, C. E.; Morrall, J. P.; Cifuentes, M. P.; Humphrey, M. G. *Organometallics* **2003**, *22*(7), 1402.
- [18] Li, J.; Huang, P. *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 426.
- [19] Yoosaf, K.; Llanes-Pallas, A.; Marangoni, T.; Belbakra, A.; Marega, R.; Botek, E.; Champagne, B.; Bonifazi, D.; Armaroli, N. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3262.
- [20] Ishizaki, M.; Hoshino, O. *Tetrahedron* **2000**, *56*(45), 8813.
- [21] Hsung, R. P.; Chidsey, C. E. D.; Sita, L. R. *Organometallics* **1995**, *14*, 4808.

(Qin, X.)