微波辐射下离子液体催化一锅三组分反应合成 3-{1-[2-(4-芳基噻唑-2-基)亚肼基]乙基}香豆素

张冬暖^{a,b} 李记太^{*,a} 刘卉闵^b 宋亚丽^c 张英群^b 袁明月^b^(a) 河北大学化学与环境科学学院 河北省分析科学技术重点实验室 保定 071002)^(b) 河北农业大学理学院 保定 071001)^(c) 河北大学药学院 保定 071002)

摘要 在微波辐射下,以酸性离子液体甲基咪唑丙磺酸-三氟乙酸为催化剂,利用一锅法由乙酰香豆素、氨基硫脲和 α -溴代芳乙酮三组分反应合成了系列 3-{1-[2-(4-芳基噻唑-2-基)亚肼基]乙基}香豆素,反应时间短,操作简便,收率高(85%~95%),催化剂可回收循环使用,对环境友好。

关键词 酸性离子液体; 3-{1-[2-(4-芳基噻唑-2-基)亚肼基]乙基}香豆素; 微波辐射; 合成

Microwave-Assisted Ionic Liquid Catalyzed One-Pot Three-Component Synthesis of 3-{1-[2-(4-Arylthiazol-2-yl)-hydrazono]ethyl}-2H-chromen-2-one

Zhang, Dongnuan^{a,b} Li, Jitai^{*,a} Liu, Huimin^b Song, Yali^cZhang, Yingqun^b Yuan, Mingyue^b^(a) Key Laboratory of Analyzed Science and Technology of Hebei Province, College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002)^(b) College of Science, Agricultural University of Hebei, Baoding 071001)^(c) College of Pharmaceutical Sciences, Hebei University, Baoding 071002)

Abstract A series of 3-{1-[2-(4-arylthiazol-2-yl)hydrazono]ethyl}-2H-chromen-2-ones were synthesized with 85%~95% yields via the one-pot three-component reactions of acetyl coumarins, thiosemicarbazide and phenacyl bromide catalyzed by acidic ionic liquid under microwave irradiation. This method provides several advantages such as high yields, easy work-up and environmental friendly, and the catalyst can be recycled.

Keywords acidic ionic liquid; 3-{1-[2-(4-arylthiazol-2-yl)hydrazono]ethyl}-2H-chromen-2-one; microwave irradiation; synthesis

噻唑及其衍生物是一类在化学、医药和农业等领域具有重要应用的杂环化合物,具有广泛的生物活性和药理活性,可用于抗菌^[1]、消炎^[2]、降压^[3]和抗 HIV 病毒^[4]等药物的开发。香豆素是广泛存在于自然界中的一类内酯类化合物,具有抗菌、抗凝血、抗线胺释放和降压等作用,某些衍生物还具有抗 HIV 病毒和抗肿瘤活性^[5]。袁明月等^[6]曾以香豆素为原料合成了含有噻唑环的 3-{1-[2-(4-芳基噻唑-2-基)亚肼基]乙基}香豆素,并证

实一些化合物对黄瓜枯萎菌和小麦赤霉菌具有杀菌活性。该方法在微波辐射下分两步进行:先使乙酰基香豆素与氨基硫脲反应生成脒中间体,然后脒再与 α -溴代芳乙酮作用生成目标化合物,操作较为繁琐,收率偏低。

微波加热是近二十年来广泛用于有机合成的一种高效、安全的加热方法,反应速度快,产率高,后处理简便^[7]。另外,离子液体是近几年来新兴的一类绿色反应溶剂和催化剂。离子液体不易挥发、不易燃易爆、不易

* E-mail: lijitai@hbu.cn

Received February 26, 2011; revised May 12, 2012; published online June 1, 2012.

Project supported by the Science and Technology Department of Hebei Province (No. 11276434) and the Science and Technology Bureau of Baoding City (No. 10ZF104).

河北省科技厅(No. 11276434)和保定市科技局(No. 10ZF104)资助项目。

氧化、热稳定温度范围宽, 其极性和亲水/亲脂性可通过改变烷基碳链的长短和阴、阳离子的种类进行调节, 用于有机反应可避免使用有毒有害的有机溶剂所带来的环境问题. 因此, 离子液体作为溶剂或催化剂用于有机合成, 已成为有机合成领域的研究热点之一^[8].

与两步法相比, 一锅法无需分离反应中间体, 可以缩短反应时间、节约能源和原料、提高反应效率, 符合原子经济性的绿色化学理念. 我们曾利用一锅三组分反应合成了 β -氨基酮^[9]和 *N*-(4-芳基-噻唑-2-基)脒^[10], 并取得很好的效果. 本文以酸性离子液体甲基咪唑丙磺酸-三氟乙酸(MIMPS- CF_3COOH)为催化剂, 在微波辐射下, 通过一锅法改进了 3-{1-[2-(4-芳基噻唑-2-基)亚肼基]乙基}香豆素的合成(图 1).

图 1 3-{1-[2-(4-芳基噻唑-2-基)亚肼基]乙基}香豆素的合成
Figure 1 Synthesis of 3-{1-[2-(4-arylthiazol-2-yl)hydrazone]ethyl}-2H-chromen-2-one

1 结果与讨论

1.1 反应条件的选择

我们以乙酰香豆素(**1a**, 1 mmol), α -溴代苯乙酮(**2a**, 1 mmol)与氨基硫脲(1 mmol)三组分一锅法合成化合物**3a**为例, 探讨了溶剂、催化剂和反应温度对反应收率的影响.

在微波辐射下, 以甲基咪唑丙磺酸-三氟乙酸离子液体为催化剂, 分别选用乙醇、异丙醇、乙腈和二氯甲烷为溶剂于 80 °C 进行反应, 观察了溶剂对反应收率的影响, 其结果列于表 1 中. 由表 1 可知, 溶剂对反应收率的影响十分显著. 异丙醇为溶剂时, **3a** 的收率达到 91% (表 1, Entry 2), 明显高于其他溶剂中的收率, 因此, 选择异丙醇作为溶剂.

为了考察离子液体催化剂对反应的影响, 在微波辐射下以异丙醇为溶剂于 80 °C 反应同样的时间(6 min), 我们分别选用甲基咪唑丙磺酸-三氟乙酸(MIMPS- CF_3COOH)、甲基咪唑丙磺酸-对甲苯磺酸(MIMPS-PSA)、甲基咪唑丙磺酸-甲磺酸(MIMPS- $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$)三种离子液体催化反应, 其结果如表 2 所示. 由表 2 可以看出, 与无催化剂比较, 三种离子液体都能够提高反应收

表 1 溶剂对反应收率的影响^a

Table 1 The effect of solvents on the yield

Entry	Solvent	Time/min	Isolated yield/%
1	EtOH	10	72
2	<i>iso</i> -PrOH	6	91
3	CH_3CN	9	70
4	CH_2Cl_2	10	78

^a Reaction temperature, 80 °C; MIMPS- CF_3COOH , 0.15 mmol; solvent, 8 mL.

率, 而以甲基咪唑丙磺酸-三氟乙酸催化时, **3a** 的收率 91%(表 2, Entry 4)效果明显好于另外两种离子液体. 当甲基咪唑丙磺酸-三氟乙酸的用量分别为 0.10, 0.15 和 0.20 mmol 时, **3a** 收率分别为 91%, 86%和 90%(表 2, Entries 4~6). 因此, 选择甲基咪唑丙磺酸-三氟乙酸为催化剂, 用量为 0.15 mmol.

表 2 催化剂对反应收率的影响^a

Table 2 The effect of catalysts on the yield

Entry	Catalyst	Amount/mmol	Isolated yield/%
1	Without	—	60
2	MIMPS-PSA	0.15	78
3	MIMPS- $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	0.15	82
4	MIMPS- CF_3COOH	0.15	91
5	MIMPS- CF_3COOH	0.10	86
6	MIMPS- CF_3COOH	0.20	90

^a Reaction temperature, 80 °C; *iso*-PrOH, 8 mL; reaction time, 6 min.

以异丙醇为溶剂, 甲基咪唑丙磺酸-三氟乙酸为催化剂, 分别在 60, 70, 80 和 90 °C 进行反应, 考察了反应温度对收率的影响, 结果见表 3. 由表 3 可以看出, 随着反应温度的升高, 反应时间缩短, 产率提高, 但升至 90 °C, 其产率反而降低(表 3, Entry 4). 因此, 选定的反应温度为 80 °C.

表 3 反应温度对反应收率的影响^a

Table 3 The effect of temperature on the yield

Entry	Temperature/°C	Time/min	Isolated yield/%
1	60	10	72
2	70	8	85
3	80	6	91
4	90	6	89

^a MIMPS- CF_3COOH , 0.15 mmol; *iso*-PrOH, 8 mL.

根据以上实验结果, 选定的反应条件为: 异丙醇(8 mL), 反应温度(80 °C), 催化剂 MIMPS- CF_3COOH (0.15 mmol), 乙酰香豆素(**1a**, 1 mmol)、 α -溴代苯乙酮(**2a**, 1 mmol), 氨基硫脲(1 mmol).

1.2 选定条件下的实验

在选定条件下, 我们利用一锅法由乙酰基香豆素、 α -溴代芳乙酮和氨基硫脲三组分反应, 合成了系列 3-{1-[2-(4-芳基噻唑-2-基)亚肼基]乙基}香豆素, 结果列于表 4 中. 由表 4 可以看出, 由于香豆素苯环上的取代基距离反应活性中心较远, 对反应影响不大; 而 α -溴代

芳乙酮的苯环上的取代基可能会有一定的影响. 实际结果是无论苯环上带有供电子基还是吸电子基, α -溴代芳乙酮与乙酰基香豆素和氨基硫脲的反应均能顺利进行, 并获得较高收率的目标产物.

相对于两步合成法而言, 一锅法的收率明显提高. 例如, 在 **3a** 的两步法合成中, 由乙酰基香豆素与氨基硫脲生成脒, 收率为 92.8%, 再由脒与 α -溴代芳乙酮反应生成 82.3% 目标化合物, 两步总收率为 76.4%^[6]; 而一锅法的产物收率为 91%, 明显高于两步法. 其它的目标化合物 **3b**~**3i**, 两步合成的总收率分别为 85.2%, 70.0%, 68.6%, 78.2%, 64.1%, 58.2%, 63.2% 和 55.9%^[6], 而一锅法的产物收率分别为 92%, 82%, 84%, 92%, 85%, 75%, 83% 和 86%, 均明显高于两步法.

1.3 催化剂 MIMPS- CF_3COOH 的循环使用

以合成化合物 **3a** 为例, 考察了催化剂 MIMPS- CF_3COOH 的循环使用后的催化活性. 第一次反应完成后, 分离出离子液体脱溶剂后直接用于下一次反应, 五次实验的收率分别为 91%, 90%, 92%, 89% 和 90%. 可见, 在催化剂循环使用四次之后, 离子液体 MIMPS- CF_3COOH 的催化活性未见明显降低.

2 结论

在微波辐射下, 以 MIMPS- CF_3COOH 酸性离子液体为催化剂, 利用一锅三组分反应由乙酰基香豆素、氨基硫脲和 α -溴代芳乙酮可以有效合成 3-{1-[2-(4-芳基噻唑-2-基)亚肼基]乙基}香豆素, 反应时间短、产物收率高、催化剂可以循环使用, 对环境友好.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

Discover S-class 微波合成仪(美国 CEM 公司), X-4 型精密显微熔点测定仪(北京市长风仪器仪表公司, 温度计未校正); Bruker AVANCE 600 型核磁共振仪, $\text{DMSO}-d_6$ 为溶剂, TMS 为内标. 乙酰基香豆素和 α -溴代

芳乙酮按文献[6]报道的方法制备.

3.2 实验方法

3.2.1 Brønsted 酸性离子液体的合成

在盛有 50 mL 二甲苯的 250 mL 三口瓶中加入 0.1 mol 丙磺酸内酯. 在冰浴冷却下, 边搅拌边滴加 0.11 mol 甲基咪唑, 滴完后撤掉冰浴, 升至室温后继续搅拌 2 h, 白色固体析出. 过滤, 用乙醚(10 mL $\times$ 2)洗涤, 干燥, 得到甲基咪唑丙磺酸(MIMPS)^[11].

在盛有 20 mL 水的 100 mL 圆底烧瓶中加入 0.05 mol 的 MIMPS 和 0.05 mol 的 CF_3COOH , 于 60 $^\circ\text{C}$ 搅拌反应 6 h, 然后旋转蒸发脱水, 得到无色粘稠液体 MIMPS- CF_3COOH . 离子液体 MIMPS-对甲苯磺酸(MIMPS-PSA)和 MIMPS- $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 按类似方法制备.

3.2.2 3-{1-[2-(4-芳基噻唑-2-基)亚肼基]乙基}香豆素的合成

在 30 mL 微波管中依次加入 1 mmol 乙酰基香豆素(**1**), 1 mmol 氨基硫脲, 1 mmol α -溴代芳乙酮(**2**), 0.15 mmol MIMPS- CF_3COOH 和 8 mL 异丙醇. 将微波管放入微波辐射腔内, 设定温度后启动微波炉, 加热至预设温度后开始自动计时, 用 TLC[硅胶, 展开剂为 $V(\text{石油醚})/V(\text{乙酸乙酯})=3/1$]跟踪反应. 反应结束后, 向反应混合物中加入 20 mL 乙酸乙酯溶解产物, 并使催化剂 MIMPS- CF_3COOH 析出, 催化剂在去除残余溶剂后循环使用. 有机相经无水 Na_2SO_4 干燥、减压蒸发除去乙酸乙酯后得到粗品, 再经硅胶柱色谱[200~300 目, 洗脱剂为石油醚(60~90 $^\circ\text{C}$)或石油醚和乙酸乙酯的混合物, $V(\text{石油醚})/V(\text{乙酸乙酯})=10/1$]分离纯化. 所合成的化合物均为已知物, 其结构经熔点测定并与文献[6]报道值比较以及 ^1H NMR 数据证实.

3.3 波谱数据

3-{1-[2-(4-苯基噻唑-2-基)亚肼基]乙基}香豆素(**3a**): 黄色固体, m.p. 183~185 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 600 MHz) δ : 2.26 (s, 3H, $\text{N}=\text{CCH}_3$), 7.30 (s, 1H, thiazole-H), 7.38 (dd, $J=0.6, 8.4$ Hz, 2H, ArH), 7.41~7.44 (m, 3H,

表 4 微波辐射下 3-{1-[2-(4-芳基噻唑-2-基)亚肼基]乙基}香豆素的合成

Table 4 Synthesis of 3-{1-[2-(4-arylthiazol-2-yl)hydrazono]-ethyl}-2H-chromen-2-one under microwave irradiation

Compd.	R ¹	R ²	R ³	Time/min	Isolated yield/%	m.p./ $^\circ\text{C}$	m.p./ $^\circ\text{C}$ (lit) ^[6]
3a	H	H	H	6	91	183~185	183~186
3b	H	H	CH_3	6	93	212~213	212~214
3c	H	H	Cl	6	83	197~198	196~199
3d	CH_3O	H	H	5	84	182~183	182~184
3e	CH_3O	H	CH_3	5	92	223~225	223~225
3f	CH_3O	H	Cl	5	87	207~208	207~208
3g	H	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$	H	7	78	209~210	208~210
3h	H	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$	CH_3	7	85	176~178	174~178
3i	H	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$	Cl	7	87	205~206	205~207

ArH), 7.45 (s, 1H, PhCH=), 7.65 (dd, $J=1.2, 16.8$ Hz, 1H, ArH), 7.87~7.94 (m, 3H, ArH), 8.18 (s, 1H, NH).

3-{1-[2-(4-对甲基噻唑-2-基)亚肼基]乙基}香豆素 (**3b**): 黄色固体, m.p. 212~213 °C; ^1H NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 2.27 (s, 3H, N=CCH₃), 2.33 (s, 3H, PhCH₃), 7.22 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, ArH), 7.26 (s, 1H, thiazole-H), 7.39~7.45 (m, 3H, ArH), 7.65 (dd, $J=1.2, 7.8$ Hz, 1H, ArH), 7.77 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, ArH), 7.87 (dd, $J=1.8$ Hz, 7.8 Hz, 1H, ArH), 8.18 (s, 1H, NH).

3-{1-[2-(4-对氯苯基噻唑-2-基)亚肼基]乙基}香豆素 (**3c**): 黄色固体, m.p. 197~198 °C; ^1H NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 2.27 (s, 3H, N=CCH₃), 7.38 (s, 1H, thiazole-H), 7.43 (d, $J=4.2$ Hz, 1H, ArH), 7.44~7.46 (m, 1H, ArH), 7.47 (dd, $J=1.8, 8.4$ Hz, 2H, ArH), 7.55 (s, 1H, PhCH=), 7.65 (dd, $J=1.8, 17.4$ Hz, 1H, ArH), 7.87 (dd, $J=1.2$ Hz, 9.0 Hz, 1H, ArH), 7.89~7.93 (m, 2H, ArH), 8.17 (s, 1H, NH).

7-甲氧基-3-{1-[2-(4-苯基噻唑-2-基)亚肼基]乙基}香豆素 (**3d**): 黄色固体, m.p. 182~183 °C; ^1H NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 2.28 (s, 3H, N=CCH₃), 3.92 (s, 3H, OCH₃), 7.31~7.35 (m, 3H, ArH), 7.36 (s, 1H, thiazole-H), 7.40 (d, $J=2.4$ Hz, 1H, ArH), 7.41 (d, $J=1.8$ Hz, 1H, ArH), 7.42 (s, 1H, PhCH=), 7.43~7.47 (m, 1H, ArH), 7.88 (d, $J=7.8$ Hz, 2H, ArH), 8.15 (s, 1H, NH).

7-甲氧基-3-{1-[2-(4-对甲基噻唑-2-基)亚肼基]乙基}香豆素 (**3e**): 黄色固体, m.p. 223~225 °C; ^1H NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 2.26 (s, 3H, N=CCH₃), 2.34 (s, 3H, PhCH₃), 3.92 (s, 3H, OCH₃), 7.22 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, ArH), 7.25 (s, 1H, thiazole-H), 7.32~7.35 (m, 2H, ArH), 7.40 (s, 1H, PhCH=), 7.77 (d, $J=7.8$ Hz, 3H, ArH), 8.18 (s, 1H, NH).

7-甲氧基-3-{1-[2-(4-对氯苯基噻唑-2-基)亚肼基]乙基}香豆素 (**3f**): 黄色固体, m.p. 207~208 °C; ^1H NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 2.27 (s, 3H, N=CCH₃), 3.90 (s, 3H, OCH₃), 7.30 (s, 1H, thiazole-H), 7.32~7.36 (m, 2H, ArH), 7.41~7.45 (m, 1H, ArH), 7.43 (s, 1H, PhCH=), 7.47~7.50 (m, 2H, ArH), 7.90 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, ArH), 8.14 (s, 1H, NH).

8-*N,N*-二甲氨基-3-{1-[2-(4-苯基噻唑-2-基)亚肼基]乙基}香豆素 (**3g**): 棕黄色固体, m.p. 209~210 °C; ^1H NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 1.14~1.19 (m, 6H, CH₃), 2.27 (s, 3H, N=CCH₃), 3.46~3.50 (m, 4H, CH₂), 6.56~6.59 (m, 1H, ArH), 6.74~6.77 (m, 1H, ArH), 7.30 (s, 1H, thiazole-H), 7.41~7.43 (m, 2H, ArH), 7.58 (s, 1H, PhCH=), 7.64~7.67 (m, 1H, ArH), 7.88 (d, $J=7.8$ Hz,

2H, ArH), 7.99 (s, 1H, NH).

8-*N,N*-二甲氨基-3-{1-[2-(4-对甲基噻唑-2-基)亚肼基]乙基}香豆素 (**3h**): 棕色固体, m.p. 176~178 °C; ^1H NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 1.14~1.19 (m, 6H, CH₃), 2.26 (s, 3H, N=CCH₃), 2.30 (s, 3H, PhCH₃), 3.47~3.50 (m, 4H, CH₂), 6.57~6.61 (m, 1H, ArH), 6.77~6.80 (m, 1H, ArH), 7.22 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, ArH), 7.24 (s, 1H, thiazole-H), 7.57~7.60 (m, 1H, ArH), 7.59 (s, 1H, PhCH=), 7.76 (d, $J=7.8$ Hz, 2H, ArH), 7.99 (s, 1H, NH).

8-*N,N*-二甲氨基-3-{1-[2-(4-对氯苯基噻唑-2-基)亚肼基]乙基}香豆素 (**3i**): 棕黄色固体, m.p. 205~206 °C; ^1H NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 1.14~1.19 (m, 6H, CH₃), 2.29 (s, 3H, N=CCH₃), 3.46~3.50 (m, 4H, CH₂), 6.58~6.62 (m, 1H, ArH), 6.76~6.79 (m, 1H, ArH), 7.17 (d, $J=1.8$ Hz, 2H, ArH), 7.40 (s, 1H, thiazole-H), 7.52~7.55 (m, 2H, ArH), 7.58 (s, 1H, PhCH=), 7.76 (d, $J=8.4$ Hz, 1H, ArH), 7.89 (d, $J=9.0$ Hz, 1H, ArH), 7.99 (s, 1H, NH).

References

- [1] Wang, Y. Z. *J. China Pharm.* **1992**, *3*, 47 (in Chinese). (王应庄, 中国药房, **1992**, *3*, 47.)
- [2] Patt, W. C.; Hamilton, H. W.; Taylor, M. D. *J. Med. Chem.* **1992**, *35*, 2562.
- [3] Zhong, W.; Xiao, Y. H.; Xiao, X. M. *Chin. J. Clin. Pharmacol.* **2006**, *22*, 35 (in Chinese). (钟巍, 肖永红, 肖秀美, 李耘, 中国临床药理学杂志, **2006**, *22*, 35.)
- [4] Bell, F. W.; Cantrell, A. S.; Hogberg, M. *J. Med. Chem.* **1995**, *38*, 4929.
- [5] Roger, D. B. *Chem. Rev.* **1964**, *64*, 229.
- [6] Yuan, M. Y.; Zhang, D. N.; Yan, H. F.; Liu, W. H.; Li, D. F.; Zhang, Y. Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, *31*, 1930 (in Chinese). (袁明月, 张冬暖, 闫红飞, 刘伟华, 李德富, 张英群, 有机化学, **2011**, *31*, 1930.)
- [7] (a) Dallinger, D.; Kappe, C. O. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2563. (b) Kappe, C. O. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 6250. (c) Wiesbrock, F.; Hooogenboom, R.; Schubert, U. S. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1739. (d) Nuchter, M.; Ondruschka, B.; Bonrath, W.; Gum, A. *Green Chem.* **2004**, *6*, 128. (e) Wang, J.; Jiang, F. C. *Chin. J. Org. Chem.* **2002**, *22*, 212 (in Chinese). (王静, 姜凤超, 有机化学, **2002**, *22*, 212.)
- [8] (a) Cetinkaya, E.; Alici, B.; Gok, Y. *J. Chemother.* **1999**, *11*, 83. (b) Gudmundson, K. S.; Tidwell, J.; Lippa, N.; Koszalka, G. W.; Draanen, N. V.; Ptak, R. G.; Drach, J. C.; Townsend, L. B. *J. Med. Chem.* **2000**, *43*, 2464.
- [9] Zhang, D. N.; Li, J. T.; Song, Y. L.; Chen, G. F. *Lett. Org. Chem.* **2011**, *8*, 385.
- [10] Zhang, D. N.; Li, J. T.; Song, Y. L.; Liu, H. M.; Li, H. Y. *Ultrason. Sonochem.* **2012**, *9*, 475.
- [11] Tang, S. W.; Scurto, A. M.; Subramaniam, B. *J. Catal.* **2009**, *268*, 243.

(Zhao, X.)