硅胶负载稀土氯化铽一步催化合成多取代的 β -氨基酮类化合物马学林^{*a} 张骁勇^b 李璇^c 刘永明^d

(内蒙古包头师范学院 材料物理化学重点实验室 包头 014030)

摘要 以苯乙酮、芳香醛和芳香胺为原料,以硅胶负载稀土氯化铽作为环境友好型催化剂,在室温条件下,一步合成 31 个多取代的 β -氨基酮类化合物. 其中部分为新的化合物. 所有化合物结构经过 ^1H NMR, IR 和元素分析确定. 研究表明,硅胶负载稀土氯化铽作为一种新型环境友好催化剂,催化剂自身具有负载量稳定,活化条件简单,催化产率高. 催化反应体系条件温和,操作简单,不污染环境和催化剂重复回收利用等优点.

关键词 硅胶负载稀土氯化铽; β -氨基酮类化合物; 合成

One Pot Synthesis of Multiaryl-Substituted β -Amino Ketone Compounds Catalyzed by Silica-Supported Rare Earth Terbium ChlorideMa, Xuelin^{*a} Zhang, Xiaoyong^b Li, Xuan^c Liu, Yongming^d(^a Key Laboratory of Materials and Physical Chemistry, Baotou Normal College of Inner Mongolia, Baotou 014030)

Abstract A series of multiaryl-substituted β -amino ketone compounds were synthesized by one pot reaction using acetophenone, aromatic aldehydes and aromatic amines as starting materials and silica-supported rare earth terbium chloride as catalyst. The products were characterized by ^1H NMR, IR and elemental analysis. The results showed that the support rate of catalyst was very stable and the activation condition of the catalyst was simple. This protocol has advantages of mild condition, high yield, simple work-up, environmental friendly procedure and the catalyst being able to reuse.

Keywords silica-supported rare earth terbium chloride; β -amino ketone compounds; synthesis

β -氨基酮类化合物是合成碳碳单键、药物、天然产物和多种反应中间体的产物,此类合成是一个热门研究领域^[1]. 探索此类反应的首选条件就是探索合成不同种类催化剂的催化性能. 一类是典型的酸类催化剂,像 Lewis 酸^[2~4], Brønsted 酸^[5], $\text{Ps-SO}_3\text{H}$ ^[6], 氨基磺酸^[7], 离子液体酸^[8]和杂多酸^[9]等,这类酸催化剂存在催化产率低、催化反应时间长、催化反应步骤繁琐、污染环境和对设备腐蚀等问题;另一类是各种盐类或氧化物催化剂,像过渡金属盐^[10], 稀土金属盐^[11], 吡啶三氟醋酸盐^[12], $\text{Fe}(\text{Cp})_2\text{PF}_6$ ^[13], NaBAr_4F ^[14], $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ ^[15], $\text{Re}(\text{PFO})_3$ ^[16], $\text{Re}(\text{OPf})_3$ ^[17], Nano TiO_2 ^[18]等,这类催化剂虽然表现出很好的催化性能,但存在分离困难、催化剂用量大、催化产率低、污染环境以及催化剂难以回收利用等问题.

近几年,对负载、负载型催化剂研究越来越受重视,

文献报道, $\text{SiO}_2\text{-OAlCl}_2$ ^[19], $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-SiO}_2$ ^[20]和 $\text{HClO}_4\text{-SiO}_2$ ^[21]等已经作为一种新型催化剂应用到合成 β -氨基酮类化合物中. $\text{SiO}_2\text{-OAlCl}_2$ 在催化合成芳香性 β -氨基酮类化合物表现出非常明显的优势,但这种负载催化剂在重复制备过程中,无水 AlCl_3 受空气中的水分影响很容易形成二聚体 Al_2Cl_6 ,使得负载量不稳定,差异很大,况且制备的催化剂对水非常敏感,要求反应体系中的溶剂必须彻底纯化. $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-SiO}_2$ 和 $\text{HClO}_4\text{-SiO}_2$ 在催化合成 β -氨基酮类化合物时也能表现出较好的效果,但催化反应时间长,且催化剂在回收活化后催化效率容易下降,有明显的失活现象. 为了解决负载型催化剂存在的以上问题,本论文结合地方资源,将硅胶和稀土化合物结合,制备了硅胶负载稀土氯化铽作为新型催化剂(Eq. 1),催化合成 β -氨基酮类化合物,并合成了一系列多取代产物(Eq. 2),其结构均经过 IR, ^1H NMR 和元素分析

* E-mail: maxuelin980625@163.com

Received October 14, 2012; revised November 25, 2012; published online November 26, 2012.

Project supported by the Inner Mongolia Ministry of Education of China (No. NJZY12199), the Youth Foundation of Normal College of Baotou (No. BSYJ2011-16).

内蒙古教育厅基金(No. NJZY12199)、内蒙古包头师范学院青年基金(No. BSYJ2011-16)资助项目.

确定. 实验表明, 硅胶负载稀土氯化铽在重复制备过程中负载率稳定, 活化温度容易控制, 循环重复利用率高且不污染环境, 催化合成 β -氨基酮类化合物产率高, 是一种催化性能好, 环境友好的新型负载型催化剂.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Vario EL/micro cube 元素分析仪; IR PRESTIGE-21 红外光谱仪(KBr 压片); 300-Bruker spectrometer 核磁共振仪(TMS 为内标, 溶剂用 CDCl_3); WRS-2A 微机数字熔点仪(温度计未校正). 所有试剂均为分析纯.

1.2 合成

1.2.1 催化剂的合成

硅胶(40~60 目)按照文献[22]事先预处理, 目的浓缩硅胶表面的羟基数量, 增强硅胶与稀土氯化铽的负载. 将 5.00 g 事先处理好的硅胶和甲苯回流反应 24 h. 在回流体系中加入 1.00 g 无水稀土氯化铽, 继续回流反应 24 h. 然后, 混合物经过滤, CH_2Cl_2 洗涤 3 次, 100 $^\circ\text{C}$ 真空干燥活化 4 h, 得 5.789 g, 负载率为 0.5956 mmol/g.

1.2.2 β -氨基酮类化合物的合成

在 10 mL 圆底烧瓶中依次加入苯乙酮(0.264 g, 2.2 mmol), 苯甲醛(0.212 g, 2 mmol), 苯胺(0.186 g, 2 mmol) 以及 2 mL 无水乙醇, 室温搅拌均匀, 然后加入硅胶负载稀土氯化铽(0.34 g, 0.2 mmol)继续室温搅拌, 有大量白色固体生成, 通过 TLC 监控反应进程. 粗产物过滤, 用少量的乙醇洗涤, 用乙醇和丙酮混合溶剂重结晶 [$V(\text{乙醇}):V(\text{丙酮})=2:3$], 得白色针状晶体. 催化剂不溶于溶剂, 可回收, 用二氯甲烷洗涤, 活化, 可重复利

用.

3-(3-甲基苯基)氨基-1,3-二苯基-1-丙酮(**4d**): 产率 81%, 白色固体. m.p. 134.2~134.3 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 7.95 (d, $J=7.2$ Hz, 2H, ArH), 7.61 (t, $J=6.6$ Hz, 1H, ArH), 7.56 (t, $J=9.1$ Hz, 1H, ArH), 7.38~7.51 (m, 1H, ArH), 7.34 (t, $J=7.2$ Hz, 1H, ArH), 7.27 (t, $J=6.0$ Hz, 1H, ArH), 7.01 (t, $J=5.1$ Hz, 3H, ArH), 6.60~6.72 (m, 1H, ArH), 6.37~6.58 (m, 3H, ArH), 5.03 (t, $J=6.0$ Hz, 1H, NCH), 4.54 (s, 1H, NH), 3.52 (d, $J=4.5$ Hz, 2H, COCH_2), 2.23 (s, 3H, CH_3); IR (KBr) ν : 3390 (N—H), 1668 ($\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NO}$: C 84.04, H 6.41, N 4.46; found C 83.93, H 6.26, N 4.28.

3-(4-氯苯基)氨基-1-苯基-3-(4-甲基)苯基-1-丙酮(**4i**): 产率 72%, 白色固体. m.p. 154~155 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 7.93 (d, $J=7.5$ Hz, 1H, ArH), 7.61 (t, $J=7.5$ Hz, 1H, ArH), 7.53~7.69 (m, 1H, ArH), 7.47~7.51 (m, 1H, ArH), 7.46 (t, $J=7.2$ Hz, 1H, ArH), 7.33 (t, $J=7.8$ Hz, 1H, ArH), 7.23~7.30 (m, 1H, ArH), 7.16 (t, $J=7.8$ Hz, 1H, ArH), 7.02 (t, $J=7.8$ Hz, 1H, ArH), 6.89~6.99 (m, 1H, ArH), 6.64 (t, $J=7.8$ Hz, 1H, ArH), 6.52~6.60 (m, 1H, ArH), 6.45 (t, $J=7.8$ Hz, 1H, ArH), 4.97 (t, $J=6.3$ Hz, 1H, NCH), 4.69 (s, 1H, NH), 3.46 (d, $J=7.5$ Hz, 2H, COCH_2), 2.34 (s, 3H, CH_3); IR (KBr) ν : 3370 (N—H), 1674 ($\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{ClNO}$: C 75.73, H 5.49, N 4.02; found C 75.96, H 5.36, N 4.09.

3-(4-甲氧基苯基)氨基-3-(4-甲氧基)苯基-1-苯基-1-丙酮(**4s**): 产率 76%, 白色固体. m.p. 153.3~154.6 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 8.39~8.45 (m, 1H, ArH), 7.86 (t, $J=87$ Hz, 2H, ArH), 7.49~7.58 (m, 2H, ArH), 7.25 (d, $J=6.8$ Hz, 2H, ArH), 6.93~7.01 (m, 4H, ArH), 6.48~6.55 (m, 2H, ArH), 4.94 (s, 1H, NH), 4.33 (t, $J=6.0$ Hz, 1H, NCH), 3.86 (s, 6H, CH_3O), 3.57 (d, $J=6.0$ Hz, 2H, COCH_2); IR (KBr) ν : 3397 (N—H), 1628 ($\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NO}_3$: C 76.43, H 6.41, N 3.88; found C 76.22, H 6.51, N 3.97.

3-(4-甲氧基苯基)氨基-3-(4-氯)苯基-1-苯基-1-丙酮(**4x**): 产率 72%, 白色固体. m.p. 127~130 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 7.95 (d, $J=7.2$ Hz, 2H, ArH), 7.62 (d, $J=5.7$ Hz, 1H, ArH), 7.55 (t, $J=6.5$ Hz, 1H, ArH), 7.49~7.52 (m, 1H, ArH), 7.47 (t, $J=6.6$ Hz, 1H, ArH), 7.38~7.43 (m, 1H, ArH), 7.34 (t, $J=8.4$ Hz, 1H, ArH), 7.27~7.30 (m, 1H, ArH), 7.03 (t, $J=7.5$ Hz, 1H, ArH), 6.97~7.01 (m, 1H, ArH), 6.63 (t, $J=7.2$ Hz, 1H, ArH), 6.42 (t, $J=7.8$ Hz, 1H, ArH), 4.96 (d, $J=5.4$ Hz, 1H, NCH), 4.75 (s, 1H, NH), 3.42 (d, $J=4.8$ Hz, 2H, COCH_2);

IR (KBr) ν : 3396 (N—H), 1677 (C=O) cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{NO}$: C 68.12, H 4.63, N 3.78; found C 69.98, H 4.45, N 3.76.

1-(4-硝基)苯基-3-(3-甲基)苯基-3-(3-甲基苯基)氨基-1-丙酮(**4c**¹): 产率 83%, 黄色固体. m.p. 161.3~162.7 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 8.04 (d, $J=7.8$ Hz, 2H, ArH), 7.88 (t, $J=7.0$ Hz, 2H, ArH), 7.63 (t, $J=6.8$ Hz, 2H, ArH), 7.49 (t, $J=7.6$ Hz, 2H, ArH), 7.45 (t, $J=7.2$ Hz, 1H, ArH), 7.35~7.40 (m, 1H, ArH), 6.52 (t, $J=6.8$ Hz, 1H, ArH), 6.46 (t, $J=7.8$ Hz, 1H, ArH), 4.93 (t, $J=6.2$ Hz, 1H, NCH), 4.64 (s, 1H, NH), 3.45 (d, $J=7.5$ Hz, 2H, COCH_2), 2.33 (s, 6H, CH_3); IR (KBr) ν : 3404 (N—H), 1664 (C=O) cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$: C 73.78, H 5.92, N 7.48; found C 73.57, H 5.89, N 7.53.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的影响

起初, 我们以苯乙酮、苯甲醛和苯胺为基准原料探索了不同的稀土 Lewis 酸和不同的硅胶负载稀土氯化物, 结果如表 1 所示. 没有催化剂反应不发生(表 1, Entry 1). 稀土 Lewis 酸, 如 TbCl_3 , YCl_3 和 EuCl_3 能够催化反应体系, 但反应时间长, 催化反应产率低, 难以分离(表 1, Entries 2~4), 催化剂不能重复利用. 当把硅胶与稀土氯化铽按照质量比 5 : 1 的比例进行物理混合, 催化体系产率也只能达到 82%. 相反, 硅胶负载型催化剂能够有效催化反应体系(表 1, Entries 5, 6, 8~10). 考虑催化剂的催化效率, 能否回收利用和是否污染环境等因素, 我们确定硅胶负载稀土氯化铽作为催化合成多取代 β -氨基酮类化合物的理想催化剂. 催化剂的用量为底物的 10 mol% (表 1, Entry 9).

表 1 催化剂对一锅法合成 β -氨基酮类化合物的影响^a

Table 1 Effect of catalysis on the one pot synthesis of β -amino ketone compounds

Entry	Catalyst	Amount of catalyst/mol%	Time/h	Yield ^b /%
1	None	—	24	Trace
2	TbCl_3	10	12	85
3	YCl_3	10	12	77
4	EuCl_3	10	12	75
5	$\text{SiO}_2\text{-OYCl}_2$	10	10	77
6	$\text{SiO}_2\text{-OEuCl}_2$	10	10	76
7	$\text{SiO}_2/\text{TbCl}_2$	10	4	82
8	$\text{SiO}_2\text{-OTbCl}_2$	5	4	85
9	$\text{SiO}_2\text{-OTbCl}_2$	10	4	89
10	$\text{SiO}_2\text{-OTbCl}_2$	15	4	85

^a All reactions were carried out in ethanol at room temperature. Reaction conditions: acetophenone (2.2 mmol), benzaldehyde (2 mmol), aniline (2 mmol); ^b Isolated yields.

2.2 催化剂的活化

我们采取物理活化方式对催化剂活化进行了分析, 将制备的硅胶负载稀土氯化铽放在真空干燥箱中, 通过不同温度梯度活化, 以苯乙酮、苯胺和苯甲醛为基准原料, 探索了不同活化温度下的催化剂对基准反应产率的影响(表 2). 结果发现, 催化剂在 120~140 $^{\circ}\text{C}$ 之间活化 2 h, 其催化效率最高, 催化剂在 140 $^{\circ}\text{C}$ 以上活化 2 h, 其催化效率有明显下降的趋势, 主要原因可能是高温条件下, 造成负载催化剂表面酸性降低, 催化效率下降. 本实验对催化剂活化温度控制在 120 $^{\circ}\text{C}$.

表 2 真空条件下 $\text{SiO}_2\text{-OTbCl}_2$ 催化剂在不同温度活化情况

Table 2 $\text{SiO}_2\text{-OTbCl}_2$ activated under vacuum conditions in different temperature

催化剂活化温度/ $^{\circ}\text{C}$	120	140	160	180	200
活化时间/h	2	2	2	2	2
Yield/%	89	89	80	76	71

2.3 溶剂影响

合成 β -氨基酮类化合物, 溶剂非常重要. 我们尝试了一些溶剂, 如 MeOH, EtOH, THF, CH_3CN , H_2O 和 CH_2Cl_2 (表 3). 体系分别在 CH_2Cl_2 , CH_3CN 和 H_2O 中很难检测到反应进程, 用 THF 作溶剂, 也只能得到很低的产率. 但是用 MeOH 和 EtOH 作溶剂, 体系能够顺利反应, 并有很高的产率. 考虑到是否体现绿色溶剂以及是否对人体造成伤害, 我们选择用 EtOH 作为催化合成 β -氨基酮类化合物的理想溶剂.

表 3 溶剂对 10 mol% $\text{SiO}_2\text{-OTbCl}_2$ 催化一锅法合成 β -氨基酮类化合物的影响^a

Table 3 Effect of solvent on the one pot synthesis of β -amino ketone compounds catalyzed by 10 mol% $\text{SiO}_2\text{-OTbCl}_2$

Entry	Solvent	Time/h	Yield ^b /%
1	CH_3OH	4	89
2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	4	89
3	THF	12	40
4	CH_3CN	12	Trace
5	H_2O	12	Trace
6	CH_2Cl_2	12	Trace

^a All reactions were carried out at room temperature. Reaction conditions: acetophenone (2.2 mmol), benzaldehyde (2 mmol), aniline (2 mmol); ^b Isolated yields.

2.4 温度影响

合成 β -氨基酮类化合物所使用原料包括芳香醛和芳香胺, 醛与胺很容易被氧化, 对温度很敏感, 为了避免反应体系中原料氧化, 同时不影响合成产率, 我们在室温条件下探索合成了一系列 β -氨基酮类化合物.

2.5 催化剂重复使用

催化反应体系回收的催化剂, 必须经过滤, 洗涤,

活化,才能重复使用.我们以苯乙酮、苯甲醛和苯胺为基准原料,探索了催化剂重复使用过程中的催化效率,结果发现,催化剂连续使用 4 次,催化产率依次为, 89%, 89%, 87%和 85%. 多次重复回收活化再利用,结果发现催化剂效率也有降低的趋势,其主要原因可能是由于硅胶负载稀土氯化铽表面酸性下降,引起催化产率下降.但催化剂重复利用 4 次后,催化产率也相对稳定.所以,硅胶负载稀土催化剂具有回收再利用的特点.

2.6 一步合成多取代的 β -氨基酮类化合物

为了探索合成不同的 β -氨基酮类化合物,我们以苯乙酮或对硝基苯乙酮作为酸组分,利用不同的芳香醛和不同的芳香胺,在无水乙醇作溶剂,硅胶负载稀土氯化铽作催化剂,在室温条件下合成了一系列多取代的 β -氨基酮类化合物(表 4).合成基本原理按照 Eq. 3 进行.各

种芳香醛能够参与体系反应,如 p -CH₃, p -CH₃O 和 p -Cl; 各种芳香胺也能够参与体系反应,如 p -OMe, p -Cl, p -COOH 和 m -CH₃, m -Cl. 邻位取代的芳香醛,如 o -OH 能与体系反应,经 IR, ¹H NMR 和元素分析并不是我们期望得到的 β -氨基酮类化合物(表 4, Entries 32~35),但也有固定的熔点,结构需要我们进一步研究确定.邻位取代的芳香胺,如 o -Cl 不能使体系反应发生(表 4, Entries 36~41).也就是说,在探索合成 β -氨基酮类化合物的同时,我们不光要考虑催化剂、溶剂和温度因素,还要考虑各种取代芳香醛和芳香胺的自身结构特点,当芳香性醛与胺上有供电子基团时,催化剂催化效率较高,有吸电子基团时,催化剂催化体系产率相对较低.此外还要考虑空间位阻效应在体系催化中影响.

表 4 SiO₂-OTbCl₂ 催化芳香酮、芳香醛和芳香胺的反应^a

Table 4 The results of SiO₂-OTbCl₂ catalyzed reaction of acetophenone, aldehydes and amines

Entry	Product	R ¹	R ²	R ³	Time/h	Yield ^b /%	m.p./°C
1	4a	H	H	H	4	89	168~169 (169~170) ^[19] , (172~173) ^[23]
2	4b	H	H	4-Cl	5	71	169~170 (170~171) ^[19,24]
3	4c	H	H	3-Cl	6	70	138.2~138.6
4	4d	H	H	3-CH ₃	4	81	134.2~134.3
5	4e	H	H	4-NO ₂	4	69	179~180 (179~180) ^[19] , (183~185) ^[24]
6	4f	H	H	4-COOH	4	76	161.3~162.6 (162~163) ^[19,24]
7	4g	H	4-CH ₃	H	3	89	136~137 (134~135) ^[19] , (131~132) ^[24]
8	4h	H	4-CH ₃	4-NO ₂	6	75	144~145
9	4i	H	4-CH ₃	4-Cl	5	72	154~155
10	4j	H	4-CH ₃	3-Cl	5	71	107.2~107.5
11	4k	H	4-CH ₃	3-CH ₃	3	86	124~125
12	4l	H	4-CH ₃	4-COOH	3	77	150.0~151.2
13	4m	H	4-CH ₃	4-CH ₃ O	3	81	161~166.1
14	4n	H	4-CH ₃ O	H	4	80	145.3~146.2 (142~143) ^[19]
15	4o	H	4-CH ₃ O	4-NO ₂	6	67	146.2~146.8
16	4p	H	4-CH ₃ O	4-Cl	4	82	159.1~159.8 (149~151) ^[23]
17	4q	H	4-CH ₃ O	3-Cl	3	79	116.7~119.8
18	4r	H	4-CH ₃ O	4-COOH	4	71	137.3~140.9
19	4s	H	4-CH ₃ O	4-CH ₃ O	4	76	153.3~154.6
20	4t	H	4-Cl	H	5	78	133.3~135.3 (116~117) ^[23,24]
21	4u	H	4-Cl	3-CH ₃	5	76	115.3~116.1
22	4v	H	4-Cl	4-CH ₃ O	6	68	129.2~130.1
23	4w	H	4-Cl	4-Cl	4.5	82	118~119 (155~157) ^[23]
24	4x	H	4-Cl	3-Cl	4.5	72	127~130
25	4y	H	4-Cl	4-NO ₂	6	65	149~150
26	4z	H	4-Cl	4-COOH	7	81	159~160
27	4a ¹	4-NO ₂	H	3-CH ₃	6	85	137.6~140.7
28	4b ¹	4-NO ₂	4-CH ₃	H	5	81	165.4~169.5
29	4c ¹	4-NO ₂	4-CH ₃	3-CH ₃	5.5	83	161.3~162.7
30	4d ¹	4-NO ₂	4-CH ₃ O	H	5	84	143.2~145.1
31	4e ¹	4-NO ₂	4-Cl	H	6	80	140.4~142.4
32	4f ¹	H	2-OH	3-Cl	5	78	96.4~97.7
33	4g ¹	H	2-OH	4-Cl	5.5	79	101.8~102.8

续表

Entry	Product	R ¹	R ²	R ³	Time/h	Yield ^b /%	m.p./°C
34	4h ¹	H	2-OH	4-CH ₃ O	4.5	74	110.1~111.4
35	4i ¹	H	2-OH	4-NO ₂	3	83	153.9~155.2
36	4j ¹	H	4-CH ₃	2-Cl	12	Trace	—
37	4k ¹	H	4-CH ₃ O	2-Cl	12	Trace	—
38	4l ¹	H	4-Cl	2-Cl	12	Trace	—
39	4m ¹	4-NO ₂	4-CH ₃	2-Cl	12	Trace	—
40	4n ¹	4-NO ₂	4-CH ₃ O	2-Cl	12	Trace	—
41	4o ¹	4-NO ₂	4-Cl	2-Cl	12	Trace	—

^a All products were characterized by comparison of their melting points, ¹H NMR and IR spectra with those of authentic samples; ^b Yields refer to the isolated products.

3 结论

在探索合成多取代β-氨基酮类化合物过程中, 出于解决负载型催化剂存在负载率不稳定, 活化后活性降低等因素, 结合地方资源, 探索制备了硅胶负载稀土氯化铽新型负载型催化剂, 这种催化剂经多次制备发现, 自身具有负载率稳定, 制备活化和回收活化温度容易控制等特点, 在催化合成多取代β-氨基酮类化合物时具有催化产率高, 催化反应时间短, 催化剂可回收再利用以及避免稀土用量大等特点. 合成反应过程具有操作简单, 条件温和, 不污染环境和对设备不造成腐蚀等优点. 诸如此类有机催化反应体系值得我们进一步深入研究.

References

- [1] (a) Cordova, A. *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 102.
(b) Kobayashi, S.; Ishitani, H. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1069.
(c) Tramontini, M. *Synthesis* **1973**, 12, 703.
- [2] Xu, X. J.; Chen, G. X. *Acta Chim. Sinica* **1982**, 40, 463 (in Chinese).

- (徐秀娟, 陈光旭, 化学学报, **1982**, 40, 463.)
- [3] Xu, X. J.; Chen, G. X.; Liu, L. J. *Chem. J. Chin. Univ.* **1982**, 3, 83 (in Chinese).
(陈光旭, 徐秀娟, 刘立军, 高等学校化学学报, **1982**, 3, 83.)
 - [4] Yi, L.; Zou, J. H.; Xu, X. J. *Chemistry* **1991**, 5, 20 (in Chinese).
(易林, 邹君华, 徐秀娟, 化学通报, **1991**, 5, 20.)
 - [5] Manabe, K.; Kobayashi, S. *Org. Lett.* **1999**, 1, 1965.
 - [6] Iimura, S.; Nobutou, D.; Manabe, K.; Kobayashi, S. *Chem. Commun.* **2003**, 1644.
 - [7] Zeng, H. Y.; Li, H.; Shao, H. W. *Ultrason. Sonochem.* **2009**, 16, 758.
 - [8] Li, J. Z.; Peng, Y. Q.; Song, G. H. *Catal. Lett.* **2005**, 102, 159.
 - [9] Azizi, N.; Torkiyan, L.; Saidi, M. R. *Org. Lett.* **2006**, 8, 207.
 - [10] Wang, R.; Li, B. G.; Huang, T. K.; Shi, L.; Lu, X. X. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 2071.
 - [11] Dai, Y.; Li, B. D.; Quan, H. D.; Lu, C. X. *Chin. Chem. Lett.* **2010**, 21(1), 31.
 - [12] Yue, C. B.; Yi, T. F.; Zhu, C. B.; Liu, G. J. *Ind. Eng. Chem.* **2009**, 15(5), 653.
 - [13] Kureshy, R. I.; Agrawal, S.; Saravanan, S.; Khan, N. H.; Shah, A. K.; Abdl, S. H. R.; Bajaj, F. C.; Suresh, E. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51(3), 489.
 - [14] Chang, C. T.; Liao, B. S.; Liu, S. T. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 9257 (in Chinese).
 - [15] Wang, L. M.; Han, J. W.; Sheng, J.; Fan, Z. Y.; Tian, H. J. *Org. Chem.* **2005**, 25, 591 (in Chinese).
(王利民, 韩建伟, 盛佳, 有机化学, **2005**, 25, 591.)
 - [16] Wang, L. M.; Han, J. W.; Sheng, J.; Fan, Z. Y.; Tian, H. *Catal. Commun.* **2005**, 6, 201.
 - [17] Yi, W. B.; Cai, C. J. *Fluorine Chem.* **2006**, 127, 1515.
 - [18] Kassae, M. Z.; Mohammadi, R.; Masrouri, H. *Chin. Chem. Lett.* **2011**, 22(10), 1203.
 - [19] Li, Z.; Ma, X. L.; Liu, J.; Feng, X.; Tian, G. Q.; Zhu, A. G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, 272, 132.
 - [20] Wu, H.; Shen, Y.; Fan, L. Y.; Wan, Y.; Zhang, P.; Chen, C. F.; Wang, W. X. *Tetrahedron* **2007**, 63(11), 2404.
 - [21] Bigdeli, M. A.; Nemati, F.; Mahdavinia, G. H. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48(38), 6801.
 - [22] Xu, T.; Kob, N.; Drago, R. S.; Nicholas, J. B.; Haw, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12231.
 - [23] Shen, W.; Wang, L. M.; Tian, H. J. *Fluorine Chem.* **2008**, 129(4), 267.
 - [24] Yi, W. B.; Cai, C. J. *Fluorine Chem.* **2006**, 127(6), 1515.

(Li, L.; Fan, Y.)