席夫碱修饰的介孔分子筛 MCM-41 催化有机反应的研究进展

谢绍雷 惠永海 王长春 解正峰*

(石油天然气精细化工教育部&新疆维吾尔自治区重点实验室 新疆大学化学化工学院 乌鲁木齐 830046)

摘要 介孔分子筛 MCM-41 在催化、吸附和分离等方面具有优异的性能, 而席夫碱在催化、生物活性和医药等方面也表现出很好的活性, 席夫碱配合物修饰的介孔分子筛 MCM-41 催化有机反应的应用已成为有机化学研究的热点之一. 针对近年来席夫碱修饰的介孔分子筛 MCM-41 在烯烃的氧化、醇的氧化、Suzuki 偶联、不对称催化及其它反应中的应用研究进行了综述.

关键词 MCM-41; 席夫碱; 非均相催化; 有机合成

Research Progress of Schiff Base Modified MCM-41 Catalyst in Organic Reactions

Xie, Shaolei Hui, Yonghai Wang, Changchun Xie, Zhengfeng*

(Key Laboratory of Oil & Gas Fine Chemicals, Ministry of Education & Xinjiang Uyghur Autonomous Region, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046)

Abstract Mesoporous molecular sieves MCM-41 has showed excellent activity in catalysis, adsorption and separation, and Schiff base also revealed good activity in catalysis, biological activity and medicine. The catalytic application of Schiff base modified MCM-41 has become one of the hot issues in the research of organic chemistry. The application of Schiff base modified MCM-41 as heterogeneous catalyst to oxidation of olefin, alcohols, Suzuki reaction, asymmetry catalysis and other reactions is presented in this review.

Keywords MCM-41; Schiff base; heterogeneous catalysis; organic synthesis

早在 1992 年, Kresge 等^[1]首次报道了介孔分子筛 MCM-41 的合成方法, 由于其高度有序且均匀分布的六方孔道结构、较宽的孔径范围(2~50 nm)、较大的比表面($>1\,000\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)和良好的水热性、机械稳定性以及弱酸性等特点, 使其在石油、精细化工的大分子吸附、分离以及催化领域中有广泛的应用价值^[2a,2b]. 早期人们主要是采用十六烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基氢氧化胺为模板, 加入少量的起催化作用的铝源及四甲胺硅酸酯, 在碱性条件下用水热晶化法于 150 °C 晶化 48 h 合成了 MCM-41. 而目前, 其合成方法主要有溶胶-凝胶法、水热法及微波合成法等方法^[3], 其中溶胶-凝胶法和水热法由于操作方便, 简单易行等特点, 成为大多数人们的首选. MCM-41 与其配合物的负载方法包括共缩聚法^[4]和后嫁接法^[5], 共缩聚法是指在模板剂的作用下,

以硅烷和正硅酸乙酯的混合物为硅源前体一步共聚合成介孔材料. 后嫁接法又可以理解为有机官能团改性法, 其又可分为逆接法和正接法, 正接法是先对 MCM-41 进行改性使其具有活泼的官能团如 NH_2 , SH , Cl 等之后与有机配合物结合得到有机-无机介孔材料, 而逆接法是将硅烷偶联剂与有机化合物形成配合物后, 通过改性使其固载于 MCM-41 表面.

最初, 介孔分子筛主要应用于催化反应, 后来研究人员利用其孔道特性不断拓展, 相继发展到纳米材料^[6]、生物吸附^[7a,7b]以及催化材料^[8]等领域, 成为介孔材料研究领域的新热点^[9]. 通常人们对介孔分子筛进行改性以增加壁厚、晶化孔壁、掺杂金属原子以及在粒子表面涂覆疏水性膜等方法提高其应用性能^[10], 尤其利用有机官能团改性的 MCM-41 在有机合成中的应用越来越

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

Received November 12, 2012; revised December 3, 2012; published online December 6, 2012.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21162026, 20962018), and the Xinjiang Autonomous Region Youth Science Foundation (No. 2011211B05).

国家自然科学基金(Nos. 21162026, 20962018)及新疆自治区青年基金(No. 2011211B05)资助项目.

越广泛.

席夫碱是含有亚胺或亚胺取代特性基团的一类有机化合物, 其结构多样化, 具有良好的配位能力, 可以和大多数金属配位生成配合物. 鉴于其结构的特殊性和灵活性, 在催化领域^[11a]、生物活性^[11b,11c]和医药方面^[11d]的应用研究越来越受人们的青睐. 由于小分子的席夫碱金属配合物之间容易发生分子间的二聚反应使其失去原有的活性, 因此选用合适的载体将其固载于某些材料上, 如壳聚糖、二氧化硅、大分子聚合物和介孔分子筛等材料上, 将会大大提高反应位点的活性. 另外, 固载席夫碱与各种金属配位可以大大增加反应活性, 且固载后的催化剂具有易于分离、可重复利用等优点. 因此, 固载席夫碱配合物类催化剂的研究引起人们的高度重视^[12a~12c].

据此, 我们将席夫碱修饰的介孔分子筛 MCM-41 与金属配位得到的非均相催化剂在有机反应中的研究现状进行了总结, 按不同反应类型分为烯烃的氧化、醇的氧化、Suzuki 偶联及不对称催化等几个方面, 阐述了此类非均相催化剂在有机合成中反应中的催化应用.

1 在烯烃氧化反应中的应用

近年来席夫碱配位的 MCM-41 材料在烯烃氧化方面中的研究取得了一定的进展, 与传统的均相催化剂相比, 具有更好的催化活性和选择性, 尤其在烯烃的不对称环氧化领域有着更加广阔的发展前景.

1.1 固载金属锰配位的席夫碱

目前, 在席夫碱与过渡金属配位的研究中, 锰配位的报道较多, 其中介孔分子筛 MCM-41 固载金属锰(Mn)配位的席夫碱催化效果更好, 备受人们的关注.

早在 1999 年, Lau 等^[13]首次将金属 Mn(III)与席夫碱的配合物固载于介孔分子筛 MCM-41 上, 制备了两种锰配位的非均相催化剂 **L1** 和 **L2** (Scheme 1), 并应用于环己烯的氧化反应中, 研究发现 **L2** 比 **L1** 具有更高的活性, 可能是 **L1** 中邻位苯环上的氧桥键与锰配位时钝化

了金属 Mn 的活性位点或形成聚合体改变了孔道结构所致, 从而降低了其催化活性.

2005 年, Kureshy 等^[14]将吡啶氮氧化物嫁接到 MCM-41 的内表面, 再与金属锰配合得到一种非均相催化剂(Scheme 2), 并将其应用于苯乙烯及衍生物的不对称环氧化中, 可得 62%~69%的选择性, 相比使用均相催化剂时 36%~51%的选择性提高了许多. 另外, 不对称氧化茚和 2,2-二甲基色烯等大体积化合物时, 能达到 82%~98%选择性^[15]. 研究发现配体类型对催化剂的固载及其活性有着重要的影响. 该催化剂循环使用 4 次依然达到 88%的产率和 66% 选择性, 为均相催化剂的多相化应用提供了很好的例证.

2006 年, Zhao 等^[16]采用了多步嫁接法将手性 Salen 化合物与锰配位后固载于 MCM-41 表面(Scheme 3), 并通过 IR, XRD, UV 和 ICP 等手段对其结构进行了表征后, 利用氧气或异丁醛为氧源, 催化氧化环己烯、苯乙烯、1,2-二氢萘和 α -甲基苯乙烯等一系列烯烃类化合物, 表现出很好的催化活性. 尤其在环己烯的氧化中得到 99%以上的转化率和大于 92%的选择性, 且催化剂连续使用 6 次选择性依然保持在 88%以上. 随后此课题组^[17]继续利用 *m*-CPBA(间氯过氧苯甲酸)和 NaClO 为氧源研究了烯烃的不对称环氧化反应, 研究发现, *m*-CPBA 为氧源的选择性和转化率都比 NaClO 的高, 而且前者能够多次重复利用. 这也是锰与手性 Salen 化合物配位使用在非均相催化中的典范.

2007 年, 赵继全等^[18]合成了 MCM-41 负载手性 Salen-Mn(III)配合物, 研究了其在 1,2-二氢萘不对称环氧化反应中的催化性能(Scheme 4). 负载型催化剂的催化活性比相应均相催化剂的低, 但对映体选择性有所提高. 在 NaClO/PyNO 氧化剂体系中 20 °C 反应 12 h, 1,2-二氢萘环氧化物的收率达 45.9%, 对映体过量值为 84.3%, 遗憾的是负载型催化剂在循环使用 5 次后 Mn 的流失达 34%.

Scheme 1

Scheme 2

Scheme 3

Scheme 4

近年, Das 等^[19]将锰与 Salen 配位的催化剂(*R,R*)-[Mn(3,5-dtButsalhd)]-ClO₄-CAT 固载到氨基官能团化的 Laponite(蒙脱石)、MCM-41 和 FSM-16 等材料上, 利用 *m*-CPBA/NMO 为氧源, 将其应用于苯乙烯类化合物的不对称环氧化反应当中(Scheme 5). 结果表明, Laponite 固载后的环氧化产物和选择性都高于 MCM-41 和 FSM-16 材料.

Scheme 5

2009 年, Liu 课题组^[20]也将锰作为中心原子的席夫碱手性配合物嫁接到咪唑官能团改性的 MCM-41 上, 研究了其在烯烃的不对称环氧化反应中的催化活性(Eq. 1). 该反应的亮点是, 催化剂用量少(仅需 0.68 mol%), 时间短、活性高, 1 h 内得到 99% 以上的转化率, 由此说

明该催化剂的活性位点很好地分散在材料表面. 这也是离子液体型非均相催化剂应用在烯烃环氧化中的成功尝试.

1.2 固载金属钼配位的席夫碱

过渡金属钼的氧化物, 由于其独特的共价键结构很容易与席夫碱化合物进行配位, 因此其被应用于各种有机催化反应中的研究越来越广泛, 尤其在烯烃的不对称环氧化反应中的研究较多.

2006 年, Farzaneh 课题组^[21]采用嫁接法制备出席夫碱修饰的 MCM-41 后与 MoO₃ 配位, 各种表征结果显示, 材料的介孔六方孔道结构保持完整. 将其应用于 TBHP 为氧源的直链烯烃和环己烯、环辛烯的氧化中, 得到 99% 的转化率和 99% 的选择性. 随后该课题组^[22a,22b]又利用各种杂环醛制备的席夫碱与金属钼配位, 得到不同配位类型的均相催化剂, 都表现出很好的稳定性和催化活性, 同时对反应机理也提出了合理的解释(Scheme 6).

Scheme 6

2012 年, Mishra 等^[23]将类似的官能团结构与金属铜配位固载于 SiO_2 和 Al_2O_3 的内表面, 得到新的非均相催化剂也被应用在烯烃的环氧化反应中.

2009 年, Tangestaninejad 等^[24]将氮和硫原子与 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 螯合的席夫碱配合物固载于 MCM-41 表面, 应用于直链烯烃和环烯烃中的氧化反应中(Eq. 2), 结果表明以 1,2-二氯乙烷为溶剂, TBHP 为氧源反应 2 h 就能得到 99% 的转化率和 100% 的选择性, 且催化剂循环使用 5 次其活性保持不变.

后来, Masteri-Farahani^[25]将一系列氨基酸与乙酰丙酮合成的席夫碱化合物嫁接于介孔分子筛 MCM-41 表面, 并与金属钼配位得到非均相催化剂(Scheme 7). 经 FT-IR、原子吸收光谱、XRD 和 BET 表征, 材料固载过程中保持了有序的六方孔道, 并在以 THBP 为氧源的环

烯烃的氧化研究中发现, 由于位阻和电子效应影响, 氧化活性的顺序是环辛烯 > 环己烯 > 1-己烯 > 1-辛烯, 且催化剂能多次循环使用.

最近, Gomes 等^[26]采用顺接法将经氨基修饰的 MCM-41 介孔材料与 2-吡啶甲醛缩合为内孔道的席夫碱化合物之后, 在微波辅助条件下与钼的氧化物配位, 得到 MCM-41-pyim/Mo 的非均相催化剂(Scheme 8), 经 ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{29}Si NMR, N_2 -吸附-脱附和 FT-IR 表征, MCM-41 的六方有序孔道结构保持完整, 催化环辛烯的环氧化反应中表现出高活性、能循环使用等优点. 但不足的是这种配合物易水解、不稳定, 此课题组正在努力改进这种固载催化剂的稳定性及在其它烯烃的氧化方面的应用研究.

1.3 固载金属钼配位的席夫碱

2009 年, Rahiman 等^[27]将氧化钼镶嵌在卟啉环化合物的空腔结构中, 固载于金属铝或钼掺杂的 MCM-41 介孔分子筛内表面, 得到一种新颖的非均相催化剂(Eq. 3), 利用亚碘酰苯(PhIO)为氧化剂, 将其应用于烯烃环氧化反应中. 由于含氧二聚体的生成, 催化活性比相应的均相催化剂高出许多, 且催化剂可以循环使用三次.

2011 年, Koner 等^[28]采用嫁接法将氨基修饰的 MCM-41 与乙酰丙酮化合物缩合为亚胺, 之后与氧化钼配位得到一种有机-无机混杂非均相催化剂(Eq. 4). 在乙腈中催化氧化一系列烯烃(包括芳香型和脂肪型), 可达 100% 的转化率和 90% 的选择性. 催化剂在循环使用过程中未分解且金属离子未丢失, 很好地证明了其配位能力.

Scheme 7

Scheme 8

(3)

剂(Eq. 5), 研究了其以过氧叔丁醇为氧源的反-1-羟基-2-己烯, 肉桂醇, 香叶醇等底物的环氧化反应, 达到 60%~99%的转化率和 100%的选择性.

(5)

(4)

同年, Farzaneh 等^[29]报道了将水杨醛和组氨酸合成的亚胺与金属钒的配合物固载于金属铝掺杂的 MCM-41 表面, 制得 VO(Sal-His)/Al-MCM-41 非均催化

1.4 固载其它金属配位的席夫碱

在烯烃的氧化反应中, MCM-41 修饰的席夫碱与金属锰、钼和钒配位较多之外, 其它过渡金属配位的席夫碱与介孔材料组合的非均相催化剂也受到人们的广泛关注^[30a,30b].

2005 年, Lin 等^[31]将 Co(II)与席夫碱配合物嫁接于 MCM-41 介孔分子筛表面, 并以 H₂O₂ 为氧源将其用于催化烯烃的环氧化反应中(Eq. 6), 遗憾的是仅有 56.5% 的转化率.

随后, Koner 课题组^[32]将金属铜或镍与席夫碱的配合物成功固载于 MCM-41 表面, 将其应用于以过氧叔丁醇为氧源的烯烃环氧化反应中(Eq. 7). 铜配位催化时能得到 97%的转化率, 其环氧化物选择性达 89%, 而镍的配合物在乙腈中能达到 100%的转化率和 61%的产率, 且这类催化剂能够循环使用多次.

2009 年, 晋春等^[33]采用多步接枝法将席夫碱与钴的配合物 $\text{Co}(\text{CBP-PHEN-Sal})$ 嫁接到介孔分子筛 MCM-41 的表面, 制备出固载型非均相催化剂 $\text{Co}(\text{CBP-PHEN-Sal})\text{-MCM-41}$ (Eq. 8). 在异丁醛存在条件下, 加入适量乙腈, 以分子氧为氧源, 将其应用于各种烯烃的环氧化反应中, 其转化率达为 88.6%, 环氧化物的选择性达 97%, 循环使用催化剂四次活性依然未减.

2011 年, Wang 等^[34]将三种不同的席夫碱与金属镉配位后固载于氨基功能化的 MCM-41 表面, 催化烯烃的环氧化反应(Eq. 9). 催化活性最强的是 $\text{Cr}(\text{Sal-Ala})\text{-MCM-41}$, 不过只有 52.6%的转化率和 73.5%的环氧化产物.

同年, Hamad 等^[35]将 1-羟基-2-萘甲醛与氨基基修饰的 MCM-41 席夫碱介孔材料与醋酸铜配位, 得到一种有机-无机杂化的非均相催化剂, 室温下催化顺丁烯二酸的氧化反应(Eq. 10), 10 min 得到 90%以上的产率.

2 在醇的氧化反应中的应用

介孔分子筛固载席夫碱与金属配位制得的非均相催化剂除了在烯烃的氧化反应中的应用最广外, 人们对其在醇的氧化反应中的催化性能也进行了初步的探究.

Wang 等^[36]将一系列席夫碱与金属铬的配合物固载于 MCM-41 表面(Scheme 9), 用过氧化氢为氧源催化氧化各种醇类化合物, 得到了较好的催化效果. 表 1 展示了在不同的反应条件下催化剂的循环使用情况, 结果表明, 脂肪醇比芳香醇的催化效果更佳.

3 在 Suzuki 偶联反应中的应用

Suzuki 偶联反应是合成联芳烃化合物的最有效方法之一, 近几年来一直是催化化学和有机化学的研究热点. 但其以昂贵的金属钯的络合物作为催化剂, 在均相催化反应中, 催化剂难以回收和重复使用, 而多相催化体系则可以克服均相催化体系以上的缺陷.

Scheme 9

表1 固载型配合物在醇氧化中催化性能的研究

Table 1 Catalytic performance of the representative immobilized complex in the oxidation of alcohols

Substrate	Reaction conditions	Recycle run	Conversion/%	Major product	Yield/%
	Benzyl alcohol: 0.05 mol, H ₂ O ₂ : 0.125 mol, Cat.: 0.25 g, 50 °C, 4 h	1	45		45
		2	44		44
		3	43		42
		4	41		38
	2-Hexanol: 0.05 mol, H ₂ O ₂ : 0.0625 mol, Cat.: 0.2 g, 80 °C, 3 h	1	92		89
		2	91		88
		3	86		82
		4	80		74
	Cyclovaleranol: 0.05 mol, H ₂ O ₂ : 0.0625 mol, Cat.: 0.25 g, 80 °C, 3 h	1	99		99
		2	98		98
		3	95		93
		4	91		87
	1-Hexanol: 0.1 mol, H ₂ O ₂ : 0.125 mol, Cat.: 0.2 g, 80 °C, 10 h	1	69		65
		2	67		62
		3	63		57
		4	59		53
	Cyclohexanol: 0.05 mol, H ₂ O ₂ : 0.0625 mol, Cat.: 0.2 g, 80 °C, 6 h	1	97		97
		2	96		94
		3	92		88
		4	89		82

2010年, Bhunia 等^[37]将氨丙基修饰的MCM-41与噻唑甲醛合成席夫碱化合物后与氯化钯配位得到非均相催化剂, 在 H₂O/EtOH (V:V=1:5)为溶剂下高效催化 Suzuki 偶联反应(Eq. 11), 催化剂表现出很高的重复使用性.

Dhara 等^[38]也将氯化钯与吡啶的席夫碱配合物固载于介孔分子筛 MCM-41 上, 高效催化了 Suzuki-Miyaura 偶联反应(Eq. 12), 催化剂循环使用6次转化率依然可达 95%, 这种非均相体系和高效的重复使用性为工业催化生产提供了一个可行性方案.

4 在不对称催化反应中的应用

早在 2003 年, Baleizão 等^[39]将手性 Salen 席夫碱与氧化钒的配合物固载于疏丙基修饰的硅材料(SiO₂, ITQ-2 和 MCM-41)表面, 将其应用在不对称的硅氢化反应中(Eq. 13). 研究发现苯环上含有较大基团时有利于目标产物的生产, 溶剂对反应也有较大的影响, 最好的溶剂是氯仿, 能达到 78%的转化率和 90%的选择性. 尽管此手性介孔材料(VOsalen@MCM-41)为催化剂时, 转化率和选择性都较低, 不过此催化剂应用于不对称催化反应中开辟了新的路径.

2004 年, González-Arellano 等^[40]将金属钨、镍与手性席夫碱配合物固载于改性的 MCM-41, ITQ-2 和 ITQ-6 等硅基材料上, 得到手性非均相催化剂, 将其应用在烯烃和亚胺的不对称氢化反应中(Scheme 10), 其中 ITQ-2 的催化活性最好. 重复使用催化剂 8 次之后, 依然得到 90%

Scheme 10

的转化率, 但产物的对映选择性仅有 10%~15%, 这也是这种新型催化剂在不对称氢化反应中的首次尝试.

Kim 等^[41]将金属钛配位的席夫碱手性化合物固载于介孔分子筛 MCM-41 表面, 在非均相体系下高效催化了苯甲醛和三甲基硅氰的不对称氰化反应(Eq. 14), 达到 100%的转化率和 92%的对映选择性.

2006 年, Thakur 等^[42]将一种新型的双边手性席夫碱与金属钴配位后固载于疏丙基修饰的 MCM-41 表面, 高效催化了环氧丙烷衍生物的不对称催化反应(Eq. 15), 得到多种手性中间体产物, 达到 70%的收率和 99%以上的选择性.

5 在其他反应中的应用

2008 年, Gao 等^[43]将钒配位的席夫碱配合物固载到 MCM-41 上(Eq. 16), 经 XRD, UV, FT-IR 表征确定此催化剂成功固载于介孔分子筛内表面, 并在硫醚类化合物的氧化中表现出很高的催化活性, 达到 90%的转化率, 且升高温度有利于亚砷选择性的提高, 达 80%以上.

2011 年, Dash 等^[44]将氨基修饰的 MCM-41 与水杨醛制备得到的席夫碱化合物与铁配位得到有机-无机杂化的非均相催化剂, 将其应用在环己烷的氧化反应中 (Eq. 17), 可得 68% 的转化率, 其中环己醇为 27%, 环己酮的选择性达到 72%, 且催化剂可以重复使用三次活性未减。

最近, Koner 课题组^[45]将席夫碱与钒的配合物固载于介孔分子筛 MCM-41 表面, 在水相室温下成功催化了 KBr 为溴源、30% 的 H₂O₂ 为氧化剂的溴代苯酚的一系列底物 (Eq. 18)。结果显示产物中无溴化氢生成, 是一种环境友好型合成溴代有机化合物新方法, 可达 100% 的转化率和 99% 的收率, 同时该催化剂稳定, 活性高, 并能循环使用。

R = o-CHO, o-COCH₃, p-Cl

6 展望

近年来, 材料科学的迅速发展给有机合成、催化带来了福音。然而, 席夫碱类化合物修饰的 MCM-41 与金属配位制备的多相催化剂具有高效、易得、稳定和环保等优点, 使其越来越广泛地被应用于有机合成和催化领域。尽管目前这种催化剂主要应用在氧化反应中, 但鉴于多相催化剂催化活性高, 能循环使用和潜在的工业价值, 使其逐渐被各种类型的有机反应所尝试, 而在不对称催化中的应用也开始受到人们青睐。我们相信随着非均相催化剂的不断发展, 介孔分子筛 MCM-41 修饰的更多有机金属配合物催化剂将被人们合成出来, 其催化的有机反应会越来越多, 从而为具有生物活性和临床药用价值化合物的合成带来新的契机。

References

- [1] Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* **1992**, 352, 710.
- [2] (a) Song, C. E.; Lee, S. G. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3495.
(b) Oye, G.; Sjöblom, J. S. M. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2001**, 89, 439.
- [3] Zhao, X. S.; Su, F.; Yan, Q.; Guo, W.; Bao, X. Y.; Lv, L.; Zhou, Z. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 637.
- [4] Burkett, S. L.; Sims, S. D.; Mann, S. *Chem. Commun.* **1996**, 11, 1367.
- [5] Lim, M. H.; Stein, A. *Chem. Mater.* **1999**, 11, 3285.
- [6] Salis, A.; Meloni, D.; Ligas, S.; Casula, M. F.; Monduzzi, M.; Solinas, V.; Dumitriu, E. *Langmuir* **2005**, 21, 5511.
- [7] (a) Pan, C.; Ye, M.; Liu, Y.; Feng, S.; Jiang, X.; Han, G.; Zhu, J.; Zou, H. *J. Proteome Res.* **2006**, 5, 3114.
(b) Mello, M. R.; Phanon, D.; Silveira, G. Q.; Llewellyn, P. L.; Ronconi, C. M. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, 143, 174.
- [8] El Kadib, A.; Hesemann, P.; Molvinger, K.; Brandner, J.; Biolley, C.; Gaveau, P.; Moreau, J. J. E.; Brunel, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 2882.
- [9] Taguchi, A.; Schüth, F. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, 77, 1.
- [10] Zhao, H.; Cai, M. Z. *Chin. J. Chem.* **2006**, 24, 1669.
- [11] (a) Yang, Y. L.; Xie, Z. F.; Wang, J. D. *Chin. J. Chem.* **2011**, 29, 2091.
(b) Desai, S. B.; Desai, P. B.; Desai, K. R. *Heterocycl. Commun.* **2001**, 7, 83.
(c) Filomeni, G.; Cerchiaro, G.; Ferreira, A. M. D. C.; Martino, A. D.; Pedersen, J. Z.; Rotilio, G.; Ciriolo, M. J. *Biol. Chem.* **2007**, 282, 12010.
(d) Baseer, M. A.; Jadhav, V. D.; Phule, R. M. *Orient. J. Chem.* **2000**, 16, 553.
- [12] (a) Corma, A. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2372.
(b) Shan, G. F.; Yuan, X.; Wu, J.; Luo, H. A. *J. Central South Univ. (Nat. Sci. Ed.)*, **2011**, 42, 2959 (in Chinese).
(单高峰, 袁霞, 吴剑, 罗和安, 中南大学学报(自然科学版), **2011**, 42, 2959.)
(c) Zhou, G. P.; Yu, L.; Hui, Y. H.; Xie, Z. F. *Acta Chim. Sinica* **2012**, 70, 1289 (in Chinese).
(周广鹏, 余蕾, 惠永海, 解正峰, 化学学报, **2012**, 70, 1289.)
- [13] Lau, S. H.; Caps, V.; Yeung, K. W.; Wong, K. Y.; Tsang, S. C. *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 32, 279.

- [14] Kureshy, R. I.; Ahmad, I.; Khan, N. H.; Abdi, S. H. R.; Singh, S.; Pandia, P. H.; Jasra, R. V. *J. Catal.* **2005**, *235*, 28.
- [15] Kureshy, R. I.; Khan, N. H.; Abdi, S. H. R.; Patel, S. T.; Iyer, P. K.; Subramanian, P. S.; Jasra, R. V. *J. Catal.* **2002**, *209*, 99.
- [16] Zhang, Y.; Zhao, J.; He, L.; Zhao, D.; Zhang, S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *94*, 159.
- [17] Zhao, D.; Zhao, J.; Zhao, S.; He, L.; Wang, W. *Chin. Sci. Bull.* **2007**, *52*, 2337.
- [18] Zhao, J. Q.; Zhang, Y. R.; Zhang, Y. C. *Chin. J. Catal.* **2007**, *28*, 85 (in Chinese).
(赵继全, 张雅然, 张月成, 催化学报, **2007**, *28*, 85.)
- [19] Das, P.; Silva, A.; Carvalho, A.; Pires, J.; Freire, C. *Catal. Lett.* **2009**, *129*, 367.
- [20] Lou, L.; Yu, Y.; Yu, K.; Jiang, S.; Dong, Y.; Liu, S. *Sci. China, Ser. B* **2009**, *52*, 1417.
- [21] Masteri-Farahani, M.; Farzaneh, F.; Ghandi, M. J. *Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *243*, 170.
- [22] (a) Masteri-Farahani, M.; Farzaneh, F.; Ghandi, M. J. *Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *248*, 53.
(b) Masteri-Farahani, M.; Farzaneh, F.; Ghandi, M. *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 6.
- [23] Mishra, G. S.; Kumar, A.; Tavares, P. B. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2012**, *357*, 125.
- [24] Tangestaninejad, S.; Moghadam, M.; Mirkhani, V.; Mohammad-poor-Baltork, I.; Ghani, K. *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 853.
- [25] Masteri-Farahani, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, *316*, 45.
- [26] Gomes, A. C.; Bruno, S. M.; Gago, S.; Lopes, R. P.; Machado, D. A.; Carminatti, A. P.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Gonçalves, I. S. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 3543.
- [27] Kalilur Rahiman, A.; Shanmuga Bharathi, K.; Sreedaran, S.; Rajesh, K.; Narayanan, V. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 1810.
- [28] Bhunia, S.; Koner, S. *J. Porous Mater.* **2011**, *18*, 399.
- [29] Zamanifar, E.; Farzaneh, F. *React. Kinet., Mech. Catal.* **2011**, *104*, 197.
- [30] (a) Jana, S.; Bhunia, S.; Dutta, B.; Koner, S. *Appl. Catal., A* **2011**, *392*, 225.
(b) Baleizão, C.; Gigante, B.; Sabater, M. J.; Garcia, H.; Corma, A. *Appl. Catal., A* **2002**, *228*, 279.
- [31] Luo, Y.; Lin, J. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *86*, 23.
- [32] (a) Bhunia, S.; Koner, S. *Polyhedron* **2011**, *30*, 1857.
(b) Jana, S.; Dutta, B.; Bera, R.; Koner, S. *Langmuir* **2007**, *23*, 2492.
- [33] Jin, C.; Guo, Y.; Xue, W. H.; Meng, S. M.; Li, R. F. *Petrochem. Technol.* **2009**, *38*, 486 (in Chinese).
(晋春, 郭永, 薛万华, 孟双明, 李瑞丰, 石油化工, **2009**, *38*, 486.)
- [34] Wang, X.; Wu, G.; Wang, F.; Wei, W.; Sun, Y. *Chin. J. Catal.* **2011**, *32*, 1812.
- [35] Hamad, F. B.; Mubofu, E. B.; Makame, Y. M. M. *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 444.
- [36] (a) Wang, X.; Wu, G.; Li, J.; Zhao, N.; Wei, W.; Sun, Y. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *276*, 86.
(b) Wang, X.; Wu, G.; Wei, W.; Sun, Y. *Transition Met. Chem.* **2010**, *35*, 213.
- [37] Bhunia, S.; Sen, R.; Koner, S. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 3993.
- [38] Dhara, K.; Sarkar, K.; Srimani, D.; Saha, S. K.; Chattopadhyay, P.; Bhaumik, A. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6395.
- [39] (a) Baleizão, C.; Gigante, B.; Garcia, H.; Corma, A. *J. Catal.* **2003**, *215*, 199.
(b) Baleizão, C.; Gigante, B.; Garcia, H.; Corma, A. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 10461.
- [40] González-Arellano, C.; Corma, A.; Iglesias, M.; Sánchez, F. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1316.
- [41] Kim, J. H.; Kim, G. J. *Catal. Lett.* **2004**, *92*, 123.
- [42] Thakur, S. S.; Chen, S. W.; Li, W.; Shin, C. K.; Kim, S. J.; Koo, Y. M.; Kim, G. J. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1862.
- [43] Gao, J.; Lu, L.; Zhou, W.; Gao, G.; He, M. *J. Porous Mater.* **2008**, *15*, 127.
- [44] Singha, S.; Parida, K.; Dash, A. *J. Porous Mater.* **2011**, *18*, 707.
- [45] Bhunia, S.; Saha, D.; Koner, S. *Langmuir* **2011**, *27*, 15322.

(Zhao, C.)