纳米钯催化芳基重氮盐的 Suzuki 和 Heck 偶联反应

赵晓霞^{*a} 常宏宏^b 李 兴^b 魏文珑^b^(a) 太原科技大学化学与生物工程学院 太原 030021)^(b) 太原理工大学化学化工学院 太原 030024)

摘要 开发了一种使用纳米 Al_2O_3 作载体, 由四三苯基膦钯衍生的纳米钯催化剂催化的使用芳基重氮盐作原料的高效绿色 Suzuki 和 Heck 偶联反应来制备联苯类和芳基烯类化合物的方法. 该反应体系以乙醇作反应溶剂, 在空气中于 25 °C 下, 催化剂可高效催化芳基重氮盐分别与芳基硼酸和烯烃的 Suzuki 和 Heck 偶联反应, 各类考察的反应底物都给出较高的收率, 而且催化剂循环利用 4 次后, 其催化活性和反应收率都没有明显降低.

关键词 纳米钯; Suzuki; Heck; $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$; 联苯类化合物; 芳基烯

Nanoparticles Pd-Catalyzed Suzuki and Heck Cross-Coupling Reactions of Arenediazonium Tetrafluoroborate Salts

Zhao, Xiaoxia^{*,a} Chang, Honghong^b Li, Xing^b Wei, Wenlong^b^(a) College of Chemistry and Biological Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030021)^(b) College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

Abstract An efficient protocol for the Suzuki and Heck reactions of arenediazonium tetrafluoroborate salts catalyzed by $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ -derived nanoparticles palladium catalyst has been developed. This method is able to prepare a variety of biaryls and aryl olefin under air atmosphere at 25 °C in ethanol. In the presence of this catalyst, the cross-coupling reactions of arenediazonium tetrafluoroborate salts with arylboronic acids and olefin proceed smoothly and afford the desired coupling products with good yields, respectively. The catalyst could be recycled 4 times without loss of activity and decrease of yield.

Keywords nanoparticle palladium; Suzuki; Heck; $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$; biphenyls; aryl olefin

联芳基和芳基烯化合物在天然产物、液晶材料、配体和药用分子^[1]等的合成中有着广泛的应用, 是有机化学和催化化学的研究热点. 近些年来通过过渡金属分别催化芳基化合物之间的偶联和芳基化合物与烯烃化合物之间的偶联反应方法来合成联芳基和芳基烯化合物一直是化学工作者研究的重点和热点. 在这些反应中常用的芳基亲电试剂主要以卤代芳烃和磺酸芳基酯类化合物为主. 而在近几年, 芳基重氮盐作为一种好的芳基亲电试剂, 由于其容易制备、价格低、活性高且反应绿色^[2,3], 在偶联反应中得到了充分的应用^[4-7].

20 世纪以来, 过渡金属催化的偶联反应, 尤其是钯催化的偶联反应在有机合成的各个领域得到了广泛的应用^[8-15]. 经过对钯催化剂进行适当修饰或选择合适的

配体, 由此得到高活性的钯催化剂, 可以在温和条件下实现芳基重氮盐与多种类型化合物的偶联反应. 通过化学工作者的不懈努力, 利用这些钯催化剂已经建立了一系列方法学, 这类经典方法学经过长期的完善, 反应条件较透彻, 收率较高, 因此在实验室和工业生产中得到广泛应用. 近年来, 许多课题组开发出了多种活性高、选择性好的钯催化剂用于芳基重氮盐的偶联反应, 尤其是关于重氮盐的 Suzuki 和 Heck 偶联反应更是得到了一定的发展^[16-25]. 本工作将利用通过浸渍法把四三苯基膦钯负载在纳米 Al_2O_3 上得到的纳米钯催化剂应用到重氮盐分别与芳基硼酸和烯烃的 Suzuki 和 Heck 偶联反应中.

* E-mail: kdhyzxx@163.com

Received July 12, 2014; revised September 11, 2014; published online October 23, 2014.

Project supported by the Natural Science Foundation of Shanxi Province (Nos. 2012021007-2, 2011011010-2) and the Scientific and Technological Innovation Programs of Higher Education Institutions in Shanxi (No. 20120006).

山西省自然科学基金(Nos. 2012021007-2, 2011011010-2)及山西省高等教育机构科技创新基金(No. 20120006)资助项目.

1 结果与讨论

由于 Al_2O_3 的比表面较大作为载体已体现出了它的优点^[26], 已经有关于它作为载体负载一些过渡金属制备成纳米催化剂应用到偶联反应中的报道. 鉴于此, 我们采用浸渍法把 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 负载到纳米 Al_2O_3 上制备成纳米钯催化剂, 同时把这个催化剂分别应用到芳基重氮盐与芳基硼酸和烯烃的 Suzuki 和 Heck 偶联反应中. 当催化剂确定后, 对 Suzuki 和 Heck 偶联反应的主要影响因素是溶剂、催化剂用量和反应温度. 因此以苯基四氟硼酸根重氮盐与苯硼酸的反应作模板反应分别对反应溶剂、催化剂用量和反应温度进行了筛选.

1.1 溶剂对 Suzuki 反应的影响

以苯基四氟硼酸根重氮盐与苯硼酸的偶联反应作模板反应, 纳米级 Al_2O_3 作为载体负载的纳米钯催化剂用量为 0.3 mol% Pd, 25 °C 下考察了各种溶剂对该反应的影响, 实验结果见表 1.

表 1 溶剂对苯基四氟硼酸根重氮盐与苯硼酸 Suzuki 反应的影响^a

Table 1 Effect of solvents on the Suzuki coupling of benzenediazonium tetrafluoroborate and phenylboronic acid

Entry	Solvent	Time/h	Yield ^b /%
1	DMF	4	16
2	Dioxane	4	9
3	H ₂ O	4	11
4	CH ₃ OH	4	81
5	CH ₃ CH ₂ OH	4	84

^a Reaction conditions: benzenediazonium tetrafluoroborate (0.3 mmol), phenylboronic acid (0.33 mmol, 1.1 equiv.), $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst (6 mg, 0.3 mol% Pd), solvent (1.5 mL). ^b Isolated yield.

由表 1 可以看出, 所有筛选的溶剂中, 当单独使用 DMF, Dioxane 和 H_2O 作溶剂时, 反应效果都比较差, 分别给出 16%, 9%和 11%的收率(表 1, Entries 1~3), 而 CH_3OH 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 则分别给出 81%和 84%的收率(表 1, Entries 4, 5); 因此, 选用 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 作反应溶剂(表 1, Entry 5)进行催化剂用量的筛选.

2.2 催化剂用量对 Suzuki 反应的影响

以苯基四氟硼酸根重氮盐与苯硼酸的偶联反应作模板反应, 确定了以乙醇作溶剂后, 紧接着在 25 °C 的温度下, 反应进行 4 h 后考察了催化剂用量对该反应收率的影响, 实验结果见表 2.

由表 2 可以得出当催化剂量是 0.3 mol% Pd 时, 反应给出 84%的收率(表 2, Entry 1), 随着催化剂用量的不断增加, 收率不断增加(表 2, Entries 2, 3). 然而, 当催化

表 2 催化剂用量对 Suzuki 反应的影响^a

Table 2 Effect of catalyst loading on the Suzuki coupling

Entry	Pd/mol%	Time/h	Yield ^b /%
1	0.3	4	84
2	0.4	4	94
3	0.5	4	95

^a Reaction conditions: benzenediazonium tetrafluoroborate (0.3 mmol), phenylboronic acid (0.33 mmol, 1.1 equiv.), $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst, EtOH (1.5 mL). ^b Isolated yield.

剂用量增加到 0.5 mol% Pd 时, 产物取得的收率只比催化剂用量为 0.4 mol% Pd 时高 1 个百分点(表 2, Entry 3 vs. 2), 综合考虑催化剂用量选择 0.4 mol% Pd 最合适.

2.3 溶剂用量对 Suzuki 反应的影响

选定溶剂和催化剂用量后, 以 0.4 mol% 的纳米 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 作催化剂, 乙醇为溶剂, 25 °C 下考察了溶剂用量对反应收率的影响, 实验结果见表 3.

表 3 溶剂用量对 Suzuki 反应的影响^a

Table 3 Effect of solvent dose on the Suzuki coupling

Entry	Solvent dose/mL	Time/h	Yield ^b /%
1	1.0	4	83
2	1.5	4	94
3	2.0	4	97
4	2.5	4	93

^a Reaction conditions: benzenediazonium tetrafluoroborate (0.3 mmol), phenylboronic acid (0.33 mmol, 1.1 equiv.), $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst (8 mg, 0.4 mol% Pd), EtOH, temperature (25 °C). ^b Isolated yield.

由表 3 可以看出, 随着溶剂用量的增加, 收率先增加后减少, 当溶剂用量为 2.0 mL 时, 收率达到最大值为 97%, 故最适合的溶剂用量为 2.0 mL(表 3, Entry 3).

2.4 纳米钯催化体系的底物普适性

根据以上实验确定了反应的最优条件为: 芳基重氮盐(0.3 mmol), 芳基硼酸(1.1 equiv.), 0.4 mol% Pd 纳米 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 作催化剂, EtOH 为溶剂, 25 °C 下进行反应. 紧接着, 我们在此条件下, 对不同官能团取代的芳基重氮盐和芳基硼酸的适应性进行了考察, 实验结果见表 4.

从表 4 的实验结果可以看出, 对于芳基重氮盐来说, 苯环上取代基的电子效应对反应的活性和收率有较大的影响, 吸电子基团相对于供电子基团取代的苯基四氟硼酸根重氮盐都可以取得更高的收率(表 4, Entries 5~7 vs. Entries 2~4), 而位阻效应对反应活性和收率没有太大的影响(表 4, Entry 4 vs. Entries 2, 3; Entry 7 vs. Entries 5, 6). 对于芳基硼酸来说, 从电子效应方面考虑, 含有给电子官能团的芳基硼酸反应活性较高, 有利于 Suzuki

偶联反应进行, 相对反应时间比较短(表 4, Entries 8~11 vs. Entries 12~14), 而吸电子基取代时使芳基硼酸的反应活性明显降低, 吸电子能力越强越不利于反应的进行(表 4, Entries 12, 13 vs. Entry 14); 位阻效应相对于电子效应对反应的收率影响较小, 但也有一定的影响, 多取代的芳基硼酸也可取得好的结果(表 4, Entry 15).

表 4 芳基重氮盐与芳基硼酸的 Suzuki 反应^a

Table 4 Suzuki couplings of aryl arenediazonium tetrafluoroborate salts and arylboronic acids

Entry	R ¹	R ²	Product	t/h	Yield ^b /%
1	H	H		4	97
2	<i>o</i> -CH ₃	H		5	76
3	<i>m</i> -CH ₃	H		5	81
4	<i>p</i> -CH ₃	H		5	85
5	<i>o</i> -NO ₂	H		4	90
6	<i>m</i> -NO ₂	H		3	94
7	<i>p</i> -NO ₂	H		3	99
8	H	2-Me		4	72
9	H	3-Me		4	76
10	H	4-Me		4	81
11	H	3-OMe		4	73
12	H	3-NO ₂		10	63 ^c

Entry	R ¹	R ²	Product	t/h	Yield ^b /%
13	H	4-NO ₂		10	69 ^c
14	H	4-Cl		6	71
15	H	3,5-Me ₂		8	95

^a Reaction conditions: arenediazonium tetrafluoroborate salt (0.3 mmol), arylboronic acid (1.1 equiv.), Pd/Al₂O₃ catalyst (8 mg, 0.4 mol% Pd), EtOH (2.0 mL), temperature (25 °C). ^b Isolated yield. ^c 90 °C was used.

为了拓展催化剂的应用范围, 紧接着, 我们选择苯基四氟硼酸根重氮盐与丙烯酸甲酯的 Heck 偶联反应作模板反应, 使用 1.0 mol% Pd 的纳米钯作催化剂, 考察了芳基重氮盐与烯烃的反应活性并对其进行条件筛选, 实验结果如表 5 所示.

表 5 苯基四氟硼酸根重氮盐与丙烯酸甲酯 Heck 反应的条件筛选^a

Table 5 Screening of conditions on the Heck coupling of benzenediazonium tetrafluoroborate and methyl acrylate

Entry	Solvent	Catalyst loading/mol%	Time/h	Yield ^b /%
1	DMSO	1.0	26	N.D.
2	Dioxane	1.0	26	47
3	H ₂ O	1.0	26	12
4	CH ₃ OH	1.0	26	53
5	CH ₃ CH ₂ OH	1.0	26	64
6	CH ₃ CH ₂ OH	1.5	26	75
7	CH ₃ CH ₂ OH	2.0	26	89
8	CH ₃ CH ₂ OH	2.3	26	96

^a Reaction conditions: benzenediazonium tetrafluoroborate (0.2 mmol), methyl acrylate (0.3 mmol, 1.5 equiv.), Pd/Al₂O₃ catalyst, solvent (2.0 mL), temperature (25 °C). ^b Isolated yield.

由表 5 实验数据可看出, 溶剂为 EtOH 时, 反应收率 64%(表 5, Entry 5); 溶剂为 DMSO 时, 没有检测到偶联产品(表 5, Entry 1); 其它溶剂如 H₂O, MeOH 和 Dioxane 都给出比 EtOH 低的收率(表 5, Entries 2~4 vs. Entry 5), 故最终选择 EtOH 作溶剂. 催化剂的筛选得出随着催化剂用量的增加, 收率明显提高, 当用量为 2.3 mol% Pd 时收率就可达到 96%(表 5, Entry 8), 故催化剂用量选择 2.3 mol% Pd.

在上述最优条件下, 苯基四氟硼酸根重氮盐选择 0.2 mmol, 催化剂用量为 2.3 mol% Pd, 溶剂为 EtOH, 用量为 2.0 mL, 反应温度为 25 °C, 丙烯酸甲酯用量为

1.5 equiv., 该条件下反应进行 26 h, 标准底物收率为 96%; 接着在该条件下对其它芳基重氮盐进行了考察, 实验结果见表 6. 从表中结果可以看出, 对于苯基四氟硼酸根重氮盐来说, 取代基的电子效应对反应收率没有大的影响(表 6, Entries 2~4 vs. Entries 5, 6), 而取代基的位阻效应对反应的收率有较大的影响, 邻位取代的芳基重氮盐取得更高的收率(表 6, Entry 2 vs. Entries 3, 4, Entry 5 vs. Entry 6), 而对位取代的则得到较低的反应收率(表 6, Entries 4, 6).

表 6 芳基重氮盐与丙烯酸甲酯的 Heck 反应^a

Table 6 Heck couplings of arenediazonium tetrafluoroborate salts and methyl acrylate

Entry	R ³	Product	t/h	Yield ^b /%
1	H		26	96
2	<i>o</i> -CH ₃		28	91
3	<i>m</i> -CH ₃		28	85
4	<i>p</i> -CH ₃		28	57
5	<i>o</i> -NO ₂		26	89
6	<i>p</i> -NO ₂		26	72

^a Reaction conditions: arenediazonium tetrafluoroborate salt (0.2 mmol), methyl acrylate (1.5 equiv.), Pd/Al₂O₃ catalyst (46 mg, 2.3 mol% Pd), CH₃CH₂OH (2.0 mL), temperature (25 °C). ^b Isolated yield.

2.5 催化剂的回收利用

以苯基四氟硼酸根重氮盐与苯硼酸的偶联反应作模板反应, 使用该纳米钯作催化剂, 乙醇为溶剂, 25 °C 下考察催化剂的回收利用, 实验结果见表 7.

实验结果表明, 纳米钯催化剂经过循环利用 4 次后, 其催化效率和催化活性都没有明显降低, 更重要的是所考察反应的收率都没有明显降低.

2 结论

报道了以纳米 Pd/Al₂O₃ 作催化剂, 乙醇为溶剂, 25

表 7 钯催化剂的循环使用实验^a

Table 7 Recycling test of Pd catalyst in the coupling reaction of benzenediazonium tetrafluoroborate and phenylboronic acid

Run	Time/h	Yield ^b /%
0	4	97
1	4	97
2	5	97
3	5	96
4	7	95

^a Reaction conditions: benzenediazonium tetrafluoroborate (0.3 mmol, 1.0 equiv.), phenylboronic acid (0.33 mol, 1.1 equiv.), Pd/Al₂O₃ catalyst (8 mg, 0.4 mol% Pd), EtOH (2.0 mL), temperature (25 °C). ^b Isolated yield.

°C 条件下纳米钯催化芳基重氮盐分别与芳基硼酸和烯烃的 Suzuki 和 Heck 偶联反应. 对于 Suzuki 偶联反应, 所有考察的芳基重氮盐和芳基硼酸, 反应都获得了中等到较高的收率; 而对于 Heck 偶联反应, 芳基重氮盐与脂肪族烯烃可以取得较高的反应收率.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

¹H NMR 在 Bruker Avance 300 (600 MHz) 上测定, TMS 为内标, CDCl₃ 为溶剂. 所有试剂均为市售分析纯, 未经进一步处理; 柱层析采用 300~400 目的柱层析硅胶.

3.2 催化剂的制备

称取 0.4 g 四三苯基膦钯(Pd[P(C₆H₅)₃]₄)和 1.6 g 氧化铝(Al₂O₃)放置于 50 mL 圆底烧瓶中, 在氮气保护下加入 20 mL DMF 溶剂后于 90 °C 条件下搅拌 15 h, 膜过滤, 再用 45 mL 丙酮洗涤滤饼得到固体粉末产品, 最后把得到的固体粉末产品置于真空烘箱中于 50 °C 下干燥 5 h 得到所需的纳米钯催化剂.

3.3 实验方法

3.3.1 芳基重氮盐与芳基硼酸的 Suzuki 偶联反应

在装有搅拌子的反应试管中依次加入 0.3 mmol 四氟硼酸芳基重氮盐, 1.1 equiv. 的芳基硼酸和 0.4 mol% Pd 的催化剂和溶剂乙醇(2.0 mL), 反应于 25 °C 条件下搅拌反应, TLC 跟踪反应进程, 反应结束后, 反应液经过滤并用二氯甲烷洗涤即可得到纳米钯催化剂继续回收利用; 滤液浓缩后用石油醚/乙酸乙酯柱层析洗脱分离就可以得到交叉偶联产物.

3.3.2 芳基重氮盐与烯烃的 Heck 偶联反应

在装有搅拌子的反应试管中依次加入 0.2 mmol 四氟硼酸芳基重氮盐、纳米钯催化剂(2.3 mol% Pd)、溶剂乙醇(2.0 mL)和烯烃(1.5 equiv.), 反应在 25 °C 条件下搅拌反应, TLC 跟踪反应进程, 反应结束后, 反应液经过滤并用二氯甲烷洗涤即可得到纳米钯催化剂继续回收

利用; 滤液浓缩后用石油醚/乙酸乙酯柱层析洗脱分离就可以得到交叉偶联产物。

联苯^[16]: 白色固体; m.p. 65~66 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.31~7.34 (m, 2H), 7.40~7.43 (m, 4H), 7.57~7.58 (m, 4H).

2-甲基联苯^[16]: 无色液体; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 2.26 (s, 3H), 7.21~7.26 (m, 4H), 7.31~7.34 (m, 3H), 7.40 (t, J =7.2 Hz, 2H).

3-甲基联苯^[16]: ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 2.42 (s, 3H), 7.16 (d, J =7.8 Hz, 1H), 7.31~7.34 (m, 2H), 7.38~7.43 (m, 4H), 7.58 (dd, J =7.8, 1.2 Hz, 2H).

4-甲基联苯^[2,16,26]: ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 2.39 (s, 3H), 7.24 (d, J =8.4 Hz, 2H), 7.30~7.32 (m, 1H), 7.40~7.43 (m, 2H), 7.47~7.49 (m, 2H), 7.57 (dd, J =7.8, 1.2 Hz, 2H).

2-硝基联苯^[25]: ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.30~7.32 (m, 2H), 7.37~7.45 (m, 4H), 7.46~7.48 (m, 1H), 7.59~7.62 (m, 1H), 7.84 (dd, J =7.8, 1.2 Hz, 1H).

3-硝基联苯^[25]: ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.41~7.44 (m, 1H), 7.48~7.51 (m, 2H), 7.59~7.63 (m, 3H), 7.90~7.92 (m, 1H), 8.19~8.20 (m, 1H), 8.46 (t, J =1.8 Hz, 1H).

4-硝基联苯^[25]: ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.45 (dd, J =7.8, 5.4 Hz, 1H), 7.51 (t, J =7.8 Hz, 2H), 7.63 (d, J =7.2 Hz, 2H), 7.74 (d, J =9.0 Hz, 2H), 8.30 (d, J =8.4 Hz, 2H).

3-甲氧基联苯^[26]: ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 3.85 (s, 3H), 6.89 (dd, J =6.0, 1.8 Hz, 1H), 7.13 (t, J =7.8 Hz, 1H), 7.18 (d, J =7.8 Hz, 1H), 7.32~7.35 (m, 2H), 7.42 (t, J =8.4 Hz, 2H), 7.58 (t, J =7.2 Hz, 2H).

4-氯联苯^[22]: 白色固体; m.p. 32 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.34~7.37 (m, 1H), 7.39~7.41 (m, 2H), 7.43 (dd, J =7.8, 6.4 Hz, 2H), 7.50~7.52 (m, 2H), 7.55 (dd, J =7.8, 1.2 Hz, 2H).

3,5-二甲基联苯^[22]: ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 2.39 (s, 6H), 7.01 (s, 1H), 7.22 (s, 2H), 7.34 (t, J =7.2 Hz, 1H), 7.43 (t, J =7.8 Hz, 2H), 7.58 (dd, J =7.8, 1.2 Hz, 2H).

(*E*)-苯丙烯酸甲酯^[25]: ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 3.84 (s, 3H), 6.48 (d, J =16.0 Hz, 1H), 7.41~7.42 (m, 3H), 7.55~7.56 (m, 2H), 7.73 (d, J =16.0 Hz, 1H).

(*E*)-2-甲基苯丙烯酸甲酯^[23]: ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 2.44 (s, 3H), 3.81 (s, 3H), 6.37 (d, J =16.0 Hz, 1H), 7.21 (t, J =7.9 Hz, 2H), 7.27~7.29 (m, 1H), 7.56 (d, J =7.9 Hz, 1H), 7.99 (d, J =16.0 Hz, 1H).

(*E*)-3-甲基苯丙烯酸甲酯^[25]: ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 2.37 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 6.43 (d, J =16.0 Hz, 1H), 7.19~7.21 (m, 1H), 7.26~7.29 (m, 1H), 7.34 (d, J =7.2 Hz, 2H), 7.67 (d, J =16.0 Hz, 1H).

(*E*)-4-甲基苯丙烯酸甲酯^[25]: ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 2.37 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 6.40 (d, J =16.0 Hz, 1H), 7.20 (d, J =8.0 Hz, 2H), 7.42 (d, J =8.0 Hz, 2H), 7.68 (d, J =16.0 Hz, 1H).

(*E*)-2-硝基苯丙烯酸甲酯^[25]: ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 3.84 (s, 3H), 6.38 (d, J =15.8 Hz, 1H), 7.54~7.57 (m, 1H), 7.63~7.68 (m, 2H), 8.05~8.06 (m, 1H), 8.13 (d, J =15.8 Hz, 1H).

(*E*)-4-硝基苯丙烯酸甲酯^[25]: ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 3.72 (s, 3H), 6.57 (d, J =16.1 Hz, 1H), 7.80 (d, J =8.7 Hz, 2H), 7.73 (d, J =16.1 Hz, 1H), 8.26 (d, J =8.7 Hz, 2H).

辅助材料(Supporting Information) 所合成目标化合物的 ¹H NMR 图谱。这些材料可以免费从本刊网站 (<http://sioc-journal.cn/>) 上下载。

References

- [1] Hassan, J.; Sévignon, M.; Gozzi, C.; Schulz, E.; Lemaire, M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359.
- [2] Darses, S.; Michaud, G.; Genêt, J. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1875.
- [3] Roglans, A.; Pla-Quintana, A.; Moreno-Mañas, M. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4622.
- [4] Bonin, H.; Fouquet, E.; Felpin, F. X. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 3063.
- [5] Li, Y. W.; Yan, X. Y.; Li, X.; Chang, H. H.; Wei, W. L. *Shanxi Chem. Ind.* **2011**, *31*, 33 (in Chinese).
(李彦威, 严旭影, 李兴, 常宏宏, 魏文珑, 山西化工, **2011**, *31*, 33.)
- [6] Taylor, J. G.; Moro, A. V.; Correia, C. R. D. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 1403.
- [7] Mo, F. Y.; Dong, G. B.; Zhang, Y.; Wang, J. B. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 1582.
- [8] Yin, L. X.; Jürgen, L. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 133.
- [9] Kohta, S.; Lahiri, K.; Kashinath, D. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 9633.
- [10] Pröckl, S. S.; Kleist, W.; Gruber, M. A.; Köhler, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 1881.
- [11] Consorti, C. S.; Flores, F. R.; Dupont, J. J. *Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12054.
- [12] Mo, F. Y.; Qiu, D.; Jiang, Y. B.; Zhang, Y.; Wang, J. B. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 518.
- [13] Yang, Z. G.; Zhou, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11833.
- [14] Qin, L. N.; Ren, X. F.; Lu, Y. P.; Li, Y. X.; Zhou, J. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 5915.
- [15] Jiang, L.; Li, Z. N.; Zhao, D. F. *Chin. J. Org. Chem.* **2010**, *30*, 200 (in Chinese).
(姜岚, 李争宁, 赵德峰, 有机化学, **2010**, *30*, 200.)
- [16] Andrus, M. B.; Song, C. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3761.
- [17] Qin, Y. C.; Wei, W.; Luo, M. M. *Synlett* **2007**, 2410.
- [18] Kueth, J. T.; Childers, K. G. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1577.

- [19] Felpin, F. X.; Fouquet, E.; Zakri, C. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 649.
- [20] Masllorens, J.; Moreno-Mañas, M.; Pla-Quintana, A.; Roglans, A. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1559.
- [21] Pastre, J. C.; Carlos, C. R. D. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1657.
- [22] Li, X.; Yan, X. Y.; Chang, H. H.; Wang, L. C.; Zhang, Y.; Chen, W. W.; Li, Y. W.; Wei, W. L. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 495.
- [23] Li, X.; Wang, L. C.; Chang, H. H.; Zhang, C. X.; Wei, W. L. *Appl. Catal. A: Gen.* **2013**, *462~463*, 15.
- [24] Heshmatpour, F.; Abazari, R.; Balalaie, S. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 3001.
- [25] Dai, M. J.; Liang, B.; Wang, C. H.; Chen, J. H.; Yang, Z. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 221.
- [26] Feng, G. F.; Liu, F. J.; Lin, C.; Li, W. T.; Wang, S. N.; Qi, C. Z. *Catal. Commun.* **2013**, *37*, 27.

(Zhao, C.)