新型 1,10-菲咯啉衍生物的设计与合成

金海明^a 邹亮^a 陈南雨^a 孙圆圆^a 罗书平^{*,a}Junge Henrik^b Beller Matthias^b^(a) 浙江工业大学化学工程学院 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地 杭州 310014^(b) 罗斯托克大学莱布尼茨催化研究所 罗斯托克 18059 德国

摘要 以功能化氮配体为导向, 设计合成了一类新型 1,10-菲咯啉衍生物 **1a~1d**. 以 1-溴代芳基-3-氯-丙酮(**2**)和邻苯二胺(**3**)为原料, 一锅法混酸催化合成 4,7-二溴代芳基-1,10-菲咯啉(**4**), 收率可达 64%. 以有机锂试剂为卤锂交换试剂和亲核试剂, 以 CO₂ 为淬灭剂, 对溴代菲咯啉中间体进行定向结构修饰, 合成了 2,9-二烷基-4,7-二(羧芳基)-1,10-菲咯啉衍生物, 收率可达 59%, 为获得 2,9-烷基化的羧酸功能化的菲咯啉提供了一条反应简洁、操作方便的合成路线.

关键词 1,10-菲咯啉衍生物; 邻苯二胺; 一锅法; 羧酸

Design and Synthesis of Novel 1,10-Phenanthroline Derivatives

Jin, Haiming^a Zou, Liang^a Chen, Nanyu^a Sun, Yuanyuan^a Luo, Shuping^{*,a}Henrik, Junge^b Matthias, Beller^b^(a) State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014^(b) Leibniz Institute for Catalysis at the University of Rostock (LIKAT), Rostock 18059, Germany

Abstract To access functionalized nitrogen ligands, a series of novel 1,10-phenanthroline derivatives **1a~1d** were designed and synthesized. Starting from 1-bromoaryl-3-chloroacetone (**2**) and *o*-phenylenediamine (**3**), 4,7-dibromoaryl-1,10-phenanthroline (**4**) were obtained in up to 64% yield by using a straightforward one-pot method catalyzed by mixed acids. Next, halogen lithium exchange reactions were performed to give **4**. Finally, quenching of the reaction mixture with CO₂ gave the desired 2,9-dialkyl-4,7-bis(carboxy-aryl)-1,10-phenanthroline derivatives **1** in up to 59% yield. This work provides a simple and convenient route to synthesize new 2,9-alkylated carboxylic acid-functionalized phenanthrolines.

Keywords 1,10-phenanthroline derivatives; *o*-phenylenediamine; one pot; carboxylic acid

1,10-菲咯啉及其衍生物是典型的二齿氮配体, 它是由三个六元芳香环组成的共轭体系, 其中两个电子云密度较高的氮原子正好位于菲咯啉的 1, 10 位, 使其能与金属形成稳定的五元螯合环^[1]. 因此其可以与各种金属形成丰富多彩的配合物, 可广泛用于催化反应、金属检测、荧光探针、光学传感器和光电材料等领域^[2]. 由于配体结构对配合物的物理化学性能有非常重要的影响, 1,10-菲咯啉及其衍生物的结构设计与合成一直是有机合成领域的研究热点. 菲咯啉母环的常用合成方法有: (1)以邻硝基苯胺为起始物, 分步与烯酮、 α -卤代酮或烯醛进行 Skraup 反应合成制得 1,10-菲咯啉及其衍生物,

反应步骤多, 操作繁琐^[3]; (2)以邻苯二胺为起始物, 与烯酮、烯醛或 α -卤代酮等经一步 Skraup 反应合成得到产物^[4], 反应条件较苛刻, 反应过程中常需采用剧毒的砷酸作为氧化剂, 收率较低, 其合成方法有待进一步改进^[5].

为提高 1,10-菲咯啉及其配合物的负载性能或水溶性, 会在其对称位置引入双羧基、双磺酸基等官能团. Alonso-Vante 等^[6]报道了菲咯啉 2, 9 位引入苯甲酸基团的合成方法, 五步反应, 总收率较低. Thiruppathi 等报道了 4, 7 位苯基上含有磺酸基团的 1,10-菲咯啉衍生物^[7]. 由于菲咯啉的 2, 9 位取代基对金属配合物结构和

* E-mail: luoshuping@zjut.edu.cn

Received January 5, 2015; revised March 20, 2015; published online April 10, 2015.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21361130021, 21376222).

国家自然科学基金(Nos. 21361130021, 21376222)资助项目.

光物理性能具有重要作用, 我们报道了先用有机锂对 2, 9 位进行烷基化反应, 然后磺化获得 5,6-二磺酸功能化的 1,10-菲咯啉衍生物^[8]. 为了进一步研究功能化菲咯啉在配合物中应用, 设计以 4,7-二芳基菲咯啉为基本配体骨架, 在 4 位和 7 位的芳基引入羧酸基团, 作为负载的连接官能团, 同时保留 2 位和 9 位的烷基取代基, 其结构及合成方法尚未见文献报道.

本文设计以 1-溴代芳基-3-氯丙酮和邻苯二胺为原料, 一锅法合成 4,7-二溴代芳基-1,10-菲咯啉, 然后以有机锂试剂为卤锂交换试剂和亲核试剂, 以 CO₂ 为淬灭剂, 对溴代菲咯啉中间体进行定向结构修饰, 合成 2,9-二烷基-4,7-二(羧芳基)-1,10-菲咯啉衍生物(图 1). 在探索合成路线的基础上, 并对反应影响因素进行研究, 获得较优的合成条件.

1 结果与讨论

1.1 4,7-二溴代芳基-1,10 菲咯啉(4)合成

选择以邻苯二胺(**3**)为原料, 与两倍 1-溴代芳基-3-氯丙酮(**2**)同时或先后进行两步 Skraup 反应, 一锅法合成获得菲咯啉结构化合物 **4**, 可减少反应步骤, 避免分步法中较繁琐反应操作. 为系统研究一锅法中催化剂、物料比等影响因素对反应的影响, 以 **2a** 和 **3** 为模型反应, 合成研究数据如表 1 所示.

由表 1 可知, 当以单一酸为催化剂和溶剂时, 盐酸的催化效果较好, 收率可达 28%. 推测其原因可能是盐酸的酸性强于乙酸, 有利于催化底物环化和芳构化. 但采用浓硫酸为催化剂时收率反而较盐酸有所降低, 可能是由于浓硫酸的强氧化性导致原料或产物碳化造成的 (Entries 1~3). 而当采用不同的混酸催化剂时, 盐酸与浓硫酸作为混酸催化剂相比其它的混酸催化剂反应得

表 1 不同反应条件对收率的影响^a

Table 1 Different condition effect on the reaction

Entry	Catalyst	<i>n</i> (2a) : <i>n</i> (3)	Yield ^b /%
1	AcOH	2.3 : 1	12
2	HCl	2.3 : 1	28
3	H ₂ SO ₄	2.3 : 1	19
4	HCl : TFA (<i>V</i> : <i>V</i> =1 : 1)	2.3 : 1	33
5	HCl : CH ₃ SO ₃ H (<i>V</i> : <i>V</i> =1 : 1)	2.3 : 1	31
6	HCl : H ₃ PO ₄ (<i>V</i> : <i>V</i> =1 : 1)	2.3 : 1	30
7	HCl : H ₂ SO ₄ (<i>V</i> : <i>V</i> =1 : 1)	2.3 : 1	36
8	HCl : H ₂ SO ₄ (<i>V</i> : <i>V</i> =2 : 1)	2.3 : 1	40
9	HCl : H ₂ SO ₄ (<i>V</i> : <i>V</i> =3 : 1)	2.3 : 1	42
10	HCl : H ₂ SO ₄ (<i>V</i> : <i>V</i> =4 : 1)	2.3 : 1	47
11	HCl : H ₂ SO ₄ (<i>V</i> : <i>V</i> =5 : 1)	2.3 : 1	44
12	HCl : H ₂ SO ₄ (<i>V</i> : <i>V</i> =4 : 1)	2.1 : 1	42
13	HCl : H ₂ SO ₄ (<i>V</i> : <i>V</i> =4 : 1)	2.5 : 1	47
14	HCl : H ₂ SO ₄ (<i>V</i> : <i>V</i> =4 : 1)	2.7 : 1	48
15	HCl : H ₂ SO ₄ (<i>V</i> : <i>V</i> =4 : 1)	2.9 : 1	44
16	HCl : H ₂ SO ₄ (<i>V</i> : <i>V</i> =4 : 1)	3.1 : 1	41
17 ^c	HCl : H ₂ SO ₄ (<i>V</i> : <i>V</i> =4 : 1)	2.3 : 1	34
18 ^d	HCl : H ₂ SO ₄ (<i>V</i> : <i>V</i> =4 : 1)	2.3 : 1	41
19 ^e	HCl : I ₂ /KI	2.3 : 1	64

^aThe generate reaction conditions: **2a** (10 mmol), 30 mL of mixed acids (volume ratio) as catalyst and solvent, stirred at 100 °C; ^b isolated yield; ^c the reaction temperature was 80 °C; ^d the reaction temperature was 120 °C; ^e the amount of I₂ is 1 mmol, the amount of KI is 1 mmol

到的收率更高 (Entries 4~7). 通过对盐酸与浓硫酸用量的考察发现, 当盐酸 : 浓硫酸 = 4 : 1 时, 收率最高为 47%. 继续减少混酸中浓硫酸的比例, 收率反而降低 (Entries 7~11).

随后对反应底物的投料比进行了研究, 增加 **2a** 的量时中间体 **4a** 收率逐渐增加, 当超过 2.3 equiv. 时收率增加不明显, 至 2.9 equiv. 时, 收率反而降低 (Entries 12~16). 因此确认 **3** : **2a** = 1 : 2.3 作为反应较佳投料比.

图 1 新型 1,10-菲咯啉衍生物及其合成路线

Figure 1 The synthetic route of novel 1,10-phenanthroline derivatives

借鉴雷钢铁课题组报道分步法的催化体系, 采用盐酸作溶剂, 催化量的碘和碘化钾(10%)原位形成的氢碘酸作氧化剂时, 收率可达 64%。

1.2 4,7-二芳基-1,10-菲咯啉羧酸衍生物(1)合成

当 4,7-二溴代芳基-1,10-菲咯啉(**4**)中加入过量的有机锂试剂时, 其 4, 7 位的溴代芳基进行卤锂交换反应得到芳基锂, 而过量的烷基锂由于亲核性更强, 优先进攻菲咯啉的 2, 9 位碳, 最后用 CO₂ 淬灭生成的芳基锂得到羧酸化的目标产物。以 4,7-二(4-溴苯基)-1,10-菲咯啉(**4a**)为底物, 异丙基锂为有机锂试剂, 首先研究一锅法中的有机锂用量对收率的影响, 数据如表 2 所示。

表 2 有机锂试剂用量对收率的影响
Table 2 The effect of organic lithium reagent

$n(\mathbf{4a}) : n(i\text{-PrLi})^a$	1 : 4	1 : 5	1 : 6	1 : 7
Yield ^b /%	40	48	59	43

^a The amount of **4a** is 2 mmol; ^b isolated yield.

当异丙基锂的量为 4 equiv. 时, 收率仅为 40%, 并且通过低分辨质谱与高效液相发现, 其中含有 30% 的单烷基化副产物存在, 而当异丙基锂用量为 5 equiv. 时, 产物收率达到 48% 并且其中单烷基化杂质的含量为 17%。当异丙基锂的量达到 6 equiv. 时, 反应收率达到 59%, 并且过柱后杂质含量只有 5%。但是继续增加异丙基锂的用量时, 收率反而降低, 副产物增多。因此, 异丙基的用量为溴代菲咯啉 6 倍为宜。

有机锂进攻菲咯啉的 2, 9 位可在室温条件下进行, 反应时间对收率的影响如表 3 所示。当回到室温后反应时间为 1 h 时, CO₂ 淬灭后收率仅有 5%, 而主要产物则为 4,7-二(4-羧基)苯基-1,10-菲咯啉。当室温反应时间分别为 2 h 时, 收率为 27%。当室温反应时间分别为 3 h 时, 收率为 45%。继续增加室温反应时间至 4 h 时, 收率为 59%, 再增加反应时间时, 收率则基本保持不变。因此选择 4 h 为室温最佳反应时间。

表 3 室温反应时间对收率的影响

Table 3 The effect of reaction time at room temperature

Entry	$n(\mathbf{4a}) : n(i\text{-PrLi})^a$	Time/h	Yield ^b /%
1	1 : 6	1	33
2	1 : 6	2	39
3	1 : 6	3	50
4	1 : 6	4	59
5	1 : 6	5	47

^a The amount of **4a** is 2 mmol; ^b isolated yield.

优化反应条件后, 2,9-二异丙基-4,7-二(4-羧基)苯基-1,10-菲咯啉(**1a**)以中等的收率得到, 反应路线简洁, 后处理方便, 并用相同的方法成功合成得到其它三个羧酸功能化的 1,10-菲咯啉衍生物 **1b**, **1c** 和 **1d**。

2 结论

以 1-溴代芳基-3-氯丙酮与邻苯二胺为原料, 设计两个多步一锅法反应, 并对其催化剂、物料比和反应时间等关键影响因素进行优化研究, 合成了四个羧酸功能化的 1,10-菲咯啉衍生物, 总收率可达 37%。该合成路线新颖, 反应操作简便, 为氮配体的结构修饰提供一个新方法。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

底物 **2** 按文献[4]自制, 其余底物及试剂均购自商业公司, 所有溶剂都经过重蒸除水。NMR 分析使用瑞士 Bruker 公司的 Advance III 500MHz 核磁共振仪; IR 分析使用瑞士 Bruker 公司的 EQINOX55 傅里叶红外光谱仪; MS 分析使用美国 Thermo 公司 LCQ advantage 质谱仪; HRMS 分析使用美国 Agilent 公司的 Agilent 6210 TOF LC/MS。

3.2 实验方法

3.2.1 4,7-二(4-溴苯基)-1,10-菲咯啉(**4a**)的合成

盐酸/硫酸法: 在装有回流冷凝管、温度计及尾气吸收装置的 100 mL 三口瓶中加入邻苯二胺(1.08 g, 10 mmol)、30 mL 浓盐酸和 7.5 mL 浓硫酸, 升温至 100 °C, 缓慢加入 3-氯-1-(4-溴)苯基丙酮(5.64 g, 23 mmol), 反应 3 h。反应完过滤, 滤渣用甲醇溶解, 氨水中和至 pH=7~8, 过滤, 滤渣经甲醇冲洗后柱层析纯化(硅胶, 乙酸乙酯), 收率 47%。

盐酸/氢碘酸法: 在装有回流冷凝管、温度计及尾气吸收装置的 100 mL 三口瓶中加入邻苯二胺(1.08 g, 10 mmol)、30 mL 浓盐酸、碘(0.254 g, 1 mmol)和碘化钾(0.166 g, 1 mmol)作氧化剂, 升温至 100 °C, 缓慢加入 3-氯-1-(4-溴)苯基丙酮(5.64 g, 23 mmol), 反应 3 h。反应完过滤, 滤渣用甲醇溶解, 氨水中和至 pH=7~8, 过滤, 滤渣经甲醇冲洗后柱层析纯化(硅胶, 乙酸乙酯)得出 **4a**。收率 64%。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 9.25 (d, $J=4.5$ Hz, 1H, CH), 7.82 (s, 1H, CH), 7.74~7.62 (m, 2H, CH), 7.57 (d, $J=4.4$ Hz, 1H, CH), 7.50~7.33 (m, 2H, CH); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ : 149.91 (s), 147.21 (s), 146.84 (s), 136.72 (s), 131.91 (s), 131.21 (s), 126.13 (s), 123.90 (s), 123.42 (s), 123.04 (s); ESI-MS m/z : 491 [M+H]⁺, 513 [M+Na]⁺, 1003 [2M+Na]⁺。

3.2.2 4,7-二(5-溴噻吩-2)-1,10-菲咯啉(**4b**)的合成

在装有回流冷凝管、温度计及尾气吸收装置的 100ml 三口瓶中加入邻苯二胺(1.08 g, 10 mmol)、30 mL 浓盐酸和 7.5 mL 浓硫酸, 升温至 100 °C, 缓慢加入 3-

氯-2-(5-溴)噻吩丙酮(5.78 g, 23 mmol), 反应 3 h. 反应完过滤, 滤渣用甲醇溶解, 氨水中和至 pH=7~8, 过滤, 滤渣经甲醇冲洗后柱层析纯化(硅胶, 乙酸乙酯), 收率 44%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 9.22 (d, $J=3.8$ Hz, 1H, CH), 8.27 (s, 1H, CH), 7.66 (d, $J=3.7$ Hz, 1H, CH), 7.25 (d, $J=23.8$ Hz, 2H, CH); ESI-MS m/z : 503 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 1027 $[2\text{M}+\text{Na}]^+$.

3.2.3 2,9-二异丙基-4,7-二(4-羧基苯基)-1,10-菲咯啉(1a)的合成

在两口烧瓶中加入 4,7-二(4-溴)苯基-1,10-菲咯啉(1.0 g, 2.04 mmol)、干冰和丙酮冷却至 -78°C , 氩气保护下滴加 1.0 mol/L 异丙基锂正己烷溶液(10.2 mL, 10 mmol), 低温反应 2 h 后逐渐升至常温并搅拌 4 h, 干冰和丙酮冷却至 -78°C , 并通入 CO_2 , 反应液由黑逐渐变黄. 等反应液不再变色后加入水和乙酸乙酯, 分层取有机相, 真空除去溶剂后柱层析纯化[硅胶, $V(\text{甲醇}):V(\text{乙酸乙酯})=1:4$]得 **1a**, 收率 59%. ^1H NMR (500 MHz, $\text{CD}_3\text{OD}+\text{CDCl}_3$) δ : 8.30 (d, $J=8.2$ Hz, 4H, CH), 8.08 (d, $J=4.15$ Hz, 4H, CH), 7.76 (t, 4H, CH), 3.85~3.90 (m, 2H, CH), 1.64 (d, $J=6.9$ Hz, 12H, CH_3); ^{13}C NMR δ : 161.78 (s), 159.44 (s), 140.84 (s), 137.13 (s), 125.37 (s), 121.18 (s), 121.11 (s), 116.72 (s), 114.73 (s), 112.39 (s), 28.75 (s), 13.69 (s); IR (KBr) ν : 3387, 1711, 1622, 1588, 1500, 1461, 1390, 1260, 1217, 1106, 1069, 1011, 865, 824, 802, 741, 701 cm^{-1} . HRMS calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+=505.2122$, found 505.2132.

3.2.4 2,9-二正丁基-4,7-二(4-羧基苯基)-1,10-菲咯啉(1b)的合成

在两口烧瓶中加入 4,7-二(4-溴)苯基-1,10-菲咯啉(1.0 g, 2.04 mmol), 干冰和丙酮冷却至 -78°C , 氩气保护下滴加 2.5 M 正丁基锂正己烷溶液(4.0 mL, 10 mmol), 低温反应两小时后逐渐升至常温并搅拌 4 h, 干冰和丙酮冷却至 -78°C , 并通入 CO_2 , 反应液由黑逐渐变黄. 等反应液不再变色后加入水和乙酸乙酯, 分层取有机相, 真空除去溶剂后柱层析纯化[硅胶, $V(\text{甲醇}):V(\text{乙酸乙酯})=1:4$]得 **1b**, 收率 41%. ^1H NMR (500 MHz, $\text{CD}_3\text{OD}+\text{CDCl}_3$) δ : 8.47 (d, $J=8.5$ Hz, 2H, CH), 8.12 (d, $J=8.3$ Hz, 2H, CH), 7.95 (d, $J=4.3$ Hz, 4H, CH), 7.68 (s, 4H, CH_2), 2.48~2.57 (m, 4H, CH_2), 1.52 (t, $J=7.6$ Hz, 4H, CH_2), 1.15~1.23 (m, 4H, CH_2), 0.92 (t, $J=6.4$ Hz, 6H, CH_3); ^{13}C NMR δ : 169.07 (s), 162.72 (s), 145.78 (s), 131.75 (s), 131.03 (s), 129.66 (s), 129.11 (s), 123.67 (s), 123.12 (s), 122.78 (s), 38.31 (s), 32.15 (s), 22.30 (s), 13.23 (s); IR (KBr) ν : 3402, 3241, 2254, 1634, 1383, 1196, 1051, 904, 619 cm^{-1} . HRMS calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$

533.2430, found 533.2435.

3.2.5 2,9-二异丙基-4,7-二(5-羧基噻吩-2-基)-1,10-菲咯啉(1c)的合成

在两口烧瓶中加入 4,7-二(5-溴噻吩-2-基)-1,10-菲咯啉(1.0 g, 2 mmol), 干冰和丙酮冷却至 -78°C , 氩气保护下滴加 1.0 mol/L 异丙基锂正己烷溶液(10.0 mL, 10 mmol), 低温反应 2 h 后逐渐升至常温并搅拌 4 h, 干冰和丙酮冷却至 -78°C , 并通入 CO_2 , 反应液由黑逐渐变黄. 等反应液不再变色后加入水和乙酸乙酯, 分层取有机相, 真空除去溶剂后柱层析纯化[硅胶, $V(\text{甲醇}):V(\text{乙酸乙酯})=1:4$]得 **1c**, 收率 49%. ^1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 8.56 (s, 2H, CH), 8.21 (s, 2H, CH), 7.98 (d, $J=3.8$ Hz, 2H, CH), 7.74 (d, $J=3.8$ Hz, 2H, CH), 3.83~3.89 (m, 2H, CH), 1.66 (d, $J=6.9$ Hz, 12H, CH_3); ^{13}C NMR δ : 162.61 (s), 159.66 (s), 144.51 (s), 143.22 (s), 141.43 (s), 135.04 (s), 132.62 (s), 126.73 (s), 125.49 (s), 124.78 (s), 35.80 (s), 22.45 (s); IR (KBr) ν : 3402, 1704, 1630, 1530, 1460, 1401, 1124, 619 cm^{-1} . HRMS calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+=517.1250$, found 517.1265.

3.2.6 2,9-二仲丁基-4,7-二(4-羧基苯基)-1,10-菲咯啉(1d)的合成

在两口烧瓶中加入 4,7-二(4-溴苯基)-1,10-菲咯啉(1.0 g, 2 mmol), 干冰和丙酮冷却至 -78°C , 氩气保护下滴加 1.3 M 仲丁基锂正己烷溶液(7.6 mL, 10 mmol), 低温反应 2 h 后逐渐升至常温并搅拌 4 h, 干冰和丙酮冷却至 -78°C , 并通入 CO_2 , 反应液由黑逐渐变黄. 等反应液不再变色后加入水和乙酸乙酯, 分层取有机相, 真空除去溶剂后柱层析纯化[硅胶, $V(\text{甲醇}):V(\text{乙酸乙酯})=1:4$]得 **1d**, 收率 35%. ^1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 8.1~8.4 (m, 2H, CH), 7.2~8.0 (m, 6H, CH), 3.1~3.3 (m, 2H, CH), 1.95~2.2 (m, 4H), 1.3~1.6 (m, 6H, CH_3), 0.7~1.1 (m, 6H, CH_3); IR (KBr) ν : 3436, 1840, 1644, 1456, 1405, 1318, 1261, 1096, 1023, 918, 875, 801, 737, 701, 595 cm^{-1} . HRMS calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+=533.2434$, found 533.2437.

References

- [1] (a) Dotsenko, I. A.; Curtis, M.; Samoshina, N. M.; Samoshin, V. V. *Tetrahedron* **2011**, 67, 7470.
(b) Nam, H.; Jeong, M.; Sohn, O.-J.; Rhee, J. I.; Oh, J.; Kim, Y.; Lee, S. *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, 10, 195.
- [2] (a) Wang, T.; Chen, F.; Qin, J.; He, Y. M.; Fan, Q. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 7172.
(b) Jeong, M.; Nam, H.; Sohn, O.-J.; Rhee, J. I.; Kim, H. J.; Cho, C.-W.; Lee, S. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, 11, 97.
(c) Van den Bosch, B.; Chen, H. C.; van der Vlugt, J. I.; Brouwer, A. M.; Reek, J. N. *ChemSusChem* **2013**, 6, 790.
(d) Colombo, A.; Dragonetti, C.; Magni, M.; Roberto, D.;

- Demartin, F.; Caramori, S.; Bignozzi, C. A. *ACS Appl. Mat. Interfaces* **2014**, *6*, 13945.
- (e) Wei, J.; Zhang, T.-T.; Jia, J.; Wu, H.-S. *Struct. Chem.* **2015**, *26*, 421.
- (f) Luo, S.-P.; Mejía, E.; Friedrich, A.; Pazidis, A.; Junge, H.; Surkus, A.-E.; Jackstell, R.; Denurra, S.; Gladiali, S.; Lochbrunner, S.; Beller, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 419.
- [3] (a) Saggadi, H.; Luart, D.; Thiebault, N.; Polaert, I.; Estel, L.; Len, C. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 21456.
- (b) Výprachtický, D.; Kaňková, D.; Pokorná, V.; Kmínek, I.; Dzhabarov, V.; Cimrová, V. *Aust. J. Chem.* **2014**, *67*, 915.
- [4] Cai, L.-L.; Zhao, H.-Y.; Zhang, W.-L.; Dai, L. *WO 2010127574*, **2010** [*Chem. Abstr.* **2010**, 1405570].
- [5] Zhang, H.-M.; Cao, H.-J.; Zhang, Z.-Y.; Peng, J.-J.; Cui, H.-Y.; Zhang, T.-J.; Lei, G.-T. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 621 (in Chinese).
- (张红梅, 曹湖军, 张志勇, 彭娟娟, 崔宏宇, 张天静, 雷钢铁, 有机化学, **2012**, *32*, 621.)
- [6] Alonso-Vante, N.; Nierengarten, J.-F.; Sauvage, J.-P. *J. Org. Chem.* **1994**, *4*, 113.
- [7] Thiruppathi, D.; Karuppasamy, P.; Ganesan, M.; Sivasubramanian, V. K.; Rajendran, T.; Rajagopal, S. *Int. J. Chem. Kinet.* **2014**, *46*, 606.
- [8] Karnahl, M.; Mejía, E.; Rockstroh, N.; Tschierlei, S.; Luo, S.-P.; Grabow, K.; Kruth, A.; Brüser, V.; Junge, H.; Lochbrunner, S.; Beller, M. *ChemCatChem* **2014**, *6*, 82.

(Li, L.; Lu, Z.)