

吡啶吡啶喹啉铱负载催化剂的合成及在 2-氨基苯并噻唑
N-烷基化反应中的应用李家豪^a 刘洪强^{a,b} 张 博^a 葛冰洋^a 王大伟^{*,a}^(a) 江南大学化学与材料工程学院 教育部合成与生物胶体重点实验室 江苏无锡 214122^(b) 蚌埠中实化学技术有限公司 安徽蚌埠 233000

摘要 设计合成了一种多氮唑类三齿配体,并将其与铱配合物成功负载至 MoS₂ 纳米片上,制备出了非均相催化剂 IPQ-Ir@MoS₂。利用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线能谱仪(EDS)、X 射线光电能谱(XPS),对该催化剂进行表征与分析。该催化剂能够实现 2-氨基苯并噻唑与苯甲醇的无溶剂 N-烷基化反应,在反应中表现出优异的催化活性和良好的底物普适性,对反应机理进行了探索。

关键词 借氢;脱氢;三齿配体;铱;负载型催化剂

Synthesis of Supported Indazolyl-Pyridyl-Quinoline Iridium
Catalyst and Its Application to N-Alkylation of
2-AminobenzothiazolesLi, Jiahao^a Liu, Hongqiang^{a,b} Zhang, Bo^a Ge, Bingyang^a Wang, Dawei^{*,a}^(a) Key Laboratory of Synthetic and Biological Colloids, Ministry of Education, School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122^(b) China Synchem Technology Co., Ltd., Bengbu, Anhui 233000

Abstract The tridentate indazolyl-pyridyl-quinoline ligand was designed and synthesized, and its iridium complex was successfully loaded on MoS₂ nanosheets. The resulting IPQ-Ir@MoS₂ was fully characterized by means of scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive spectrometer (EDS) and X-ray photoelectron spectrometry (XPS). This iridium composite could realize N-alkylation of 2-aminobenzothiazole with benzyl alcohol under solvent-free condition. It showed excellent catalytic activity and good tolerance. At the same time, the reaction mechanism was also explored.

Keywords borrowing hydrogen; dehydrogenation; tridentate ligand; iridium; supported catalyst

含多种杂原子的功能化合物是一类重要天然产物,在药物、染料、生物医学、农业、精细化工等领域都具有广泛的应用价值^[1]。其中,有机胺类化合物广泛存在于多种天然产物中,由于它们具有独特的生物活性,在临床医学上被广泛应用作治疗风湿病、哮喘、抗组胺、以及消炎抗菌的药物^[2](图 1)。

由于含氮有机化合物的用途广泛,近些年通过烷基化反应形成 C—N 键从而合成有机胺类的方法引起了科学家的广泛关注^[3]。传统的合成 N-烷基化化合物的方法主

要有: (1)以卤代烃为烷基化试剂与胺反应合成有机胺类化合物^[4a-4c],该方法不仅采用毒性较强的卤化物,而且会产生大量造成环境污染的副产物,不符合可持续发展理念。(2)以醛酮为烷基化试剂通过还原胺化生成有机胺类化合物^[4d,4e],但是,该方法对于一级胺的单烷基化选择性比较低。(3)烯烃的氢胺化反应也能够合成有机胺类化合物^[4d-4i],该方法使用价格低廉的烯烃进行加成反应,原子利用率高,但是大部分的体系需要特定的烯烃类型,对底物范围的限制性很大。除此以外,还有 Gabriel

* Corresponding author. E-mail: wangdw@jiangnan.edu.cn

Received August 17, 2021; revised September 8, 2021; published online October 9, 2021.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21776111).

国家自然科学基金(No. 21776111)资助项目。

合成法、Buchwald-Hartwig 交叉偶联反应等^[5]。

近些年来,随着绿色化学和可持续发展理念的加快发展,醇作为烷基化试剂,通过借氢策略与胺类化合物发生 *N*-烷基化反应合成取代芳香胺的方法,受到了越来越多科学家的青睐^[6]。与传统的方法相比,该反应采用与卤代烃等烷基化试剂相比更加廉价绿色的醇作为烷基化试剂^[7]。其次醇作为氢源不需要加入另外的还原剂,且该反应脱氢-缩合-还原三步一锅反应完成,副产物只有水,原子利用率高,是一种较为绿色环保的方法^[8]。

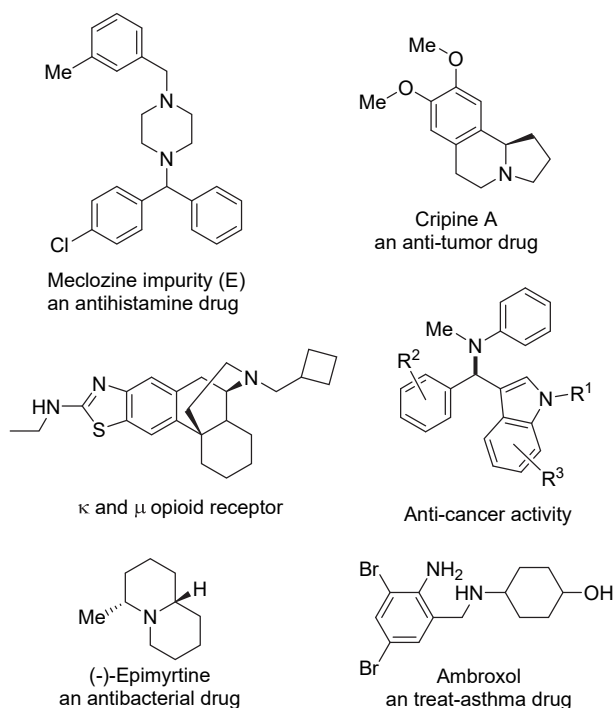
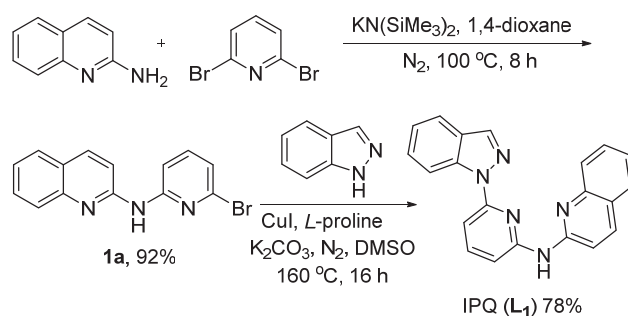


图 1 医药上几种重要的有机胺

Figure 1 Pharmaceutically important organic amine

由于非对称的三齿配体与金属配位后形成的螯合物具有良好的稳定性,且表现出较优的反应催化活性,因此被广泛应用于均相和非均相催化剂的合成^[9]。我们课题组在近些年成功合成了多种多氮唑类的三齿配体,并将其成功运用至催化各类有机反应中^[10]。在我们课题组前期工作的基础上^[11],本文设计合成了非对称三齿配体 Indazolyl-pyridyl-quinoline (IPQ, **L1**, Scheme 1), 其具有大的共轭结构和多种类型的芳环结构,同时,载体 MoS_2 纳米片具有一定尺寸的空隙,适合配合物的进入,利用其与纳米片层间的 π - π 堆积作用,将其成功负载至载体 MoS_2 纳米片上,最后得到非均相催化剂 IPQ-Ir@MoS_2 , 并对该催化剂进行了充分的表征。该催化剂在无溶剂条件下能够实现杂环芳胺与苯甲醇的 *N*-烷基反应,并表现出优异的催化活性和广泛的底物适用性,且该催化剂循环使用五次后,仍能保持一定的反应

活性,是一种绿色经济的合成 *N*-烷基化化合物的方法。



图式 1 配体 **L1** 的合成方法
Scheme 1 Synthesis of ligand **L1**

1 结果与讨论

1.1 催化剂 IPQ-Ir@MoS_2 的表征分析

催化剂制备完成后,将所制备的 IPQ-Ir@MoS_2 通过扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X射线能谱分析(EDS)、X射线光电能谱分析(XPS)对其结构进行表征。

1.1.1 扫描电镜(SEM)表征分析

首先,通过扫描电子显微镜对该催化剂的结构进行表征分析(如图 2 所示)。图 2a 和 2b 是载体 MoS_2 纳米片的 SEM 图,可以看出 MoS_2 载体为类似花瓣的片状结构,纳米片之间具有一定的空隙,有利于配合物的进入。图 2c 和 2d 是 MoS_2 纳米片负载配合物后的催化剂 IPQ-Ir@MoS_2 的 SEM 图,从图中可以明显看出,纳米片表面附着了大量的块状结构,表明配合物已成功负载在 MoS_2 纳米片上。

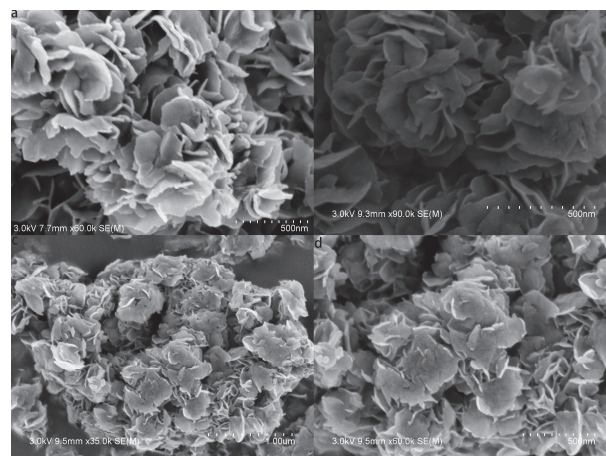


图 2 (a, b) MoS_2 纳米片的 SEM 图; (c, d)非均相催化剂 IPQ-Ir@MoS_2 的 SEM 图

Figure 2 (a, b) SEM images of MoS_2 ; (c, d) SEM images of IPQ-Ir@MoS_2

1.1.2 透射电镜(TEM)表征分析

随后,继续通过透射电子显微镜对该催化剂的微观

结构进行进一步的表征分析(如图 3 所示). 图 3a 和 3b 是载体 MoS_2 纳米片的 TEM 图, 可以进一步观察到该材料为片层状结构. 图 3c 和 3d 为催化剂 IPQ-Ir@ MoS_2 的 TEM 图, 在 10 nm 状态下可以观察到有明显的块状颗粒分布在其表面, 进一步说明了铱负载在该纳米片上, 同时发现了金属的晶格条纹, 并测得该晶面平均间距为 0.24 nm, 这个实验结果在正常金属铱晶面间距范围内.

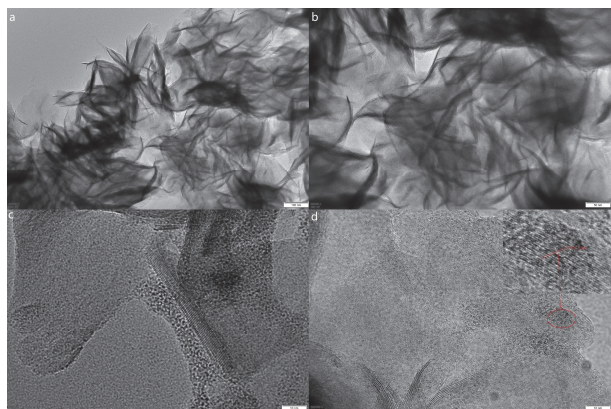


图 3 (a, b) MoS_2 纳米片的 TEM 图; (c, d) 非均相催化剂 IPQ-Ir@ MoS_2 的 TEM 图

Figure 3 (a, b) TEM images of MoS_2 ; (c, d) TEM images of IPQ-Ir@ MoS_2

1.1.3 X 射线能谱分析(EDS)表征分析

为了进一步研究该催化剂元素的种类及含量, 对其进行了 EDS 表征(如图 4 所示). 在元素衍射曲线图中, 1.9 和 9.2 keV 处 Ir 元素的特征峰能够证实该催化剂中 Ir 元素的存在. 同样, 该衍射曲线也检测到 Mo、S、C、N、Cl 元素的特征吸收峰, 更进一步说明金属配合物已成功负载在 MoS_2 纳米片上. 同时, 从各元素的分布图可以看出, 所有元素在催化剂上呈均匀分布, 也未发生团聚现象.

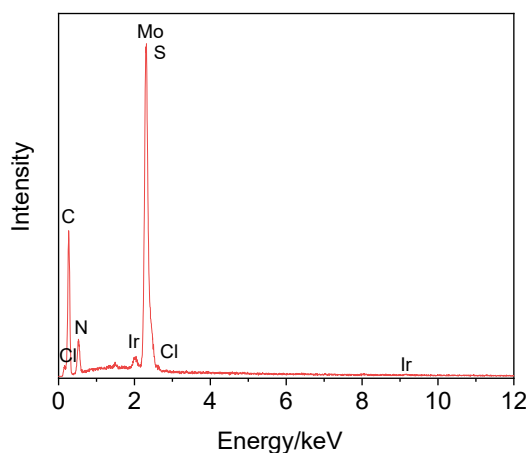


图 4 IPQ-Ir@ MoS_2 能谱元素衍射曲线
Figure 4 EDS spectra of IPQ-Ir@ MoS_2

1.1.4 X 射线光电能谱分析(XPS)表征分析

最后, 通过 X 射线光电子能谱技术分析了 IPQ-Ir@ MoS_2 的表面化学状态和化学成分(如图 5 所示). XPS 光谱证实催化剂中同时存在 C、N、O、Mo、S、Cl 和 Ir 元素. 谱图中出峰的元素种类和位置与预期一致. 其中 Ir 4f_{5/2} 和 Ir 4f_{7/2} 的特征峰在 64.8 和 61.9 eV 处出现, 进一步证明金属配合物已成功负载到 MoS_2 纳米片上.

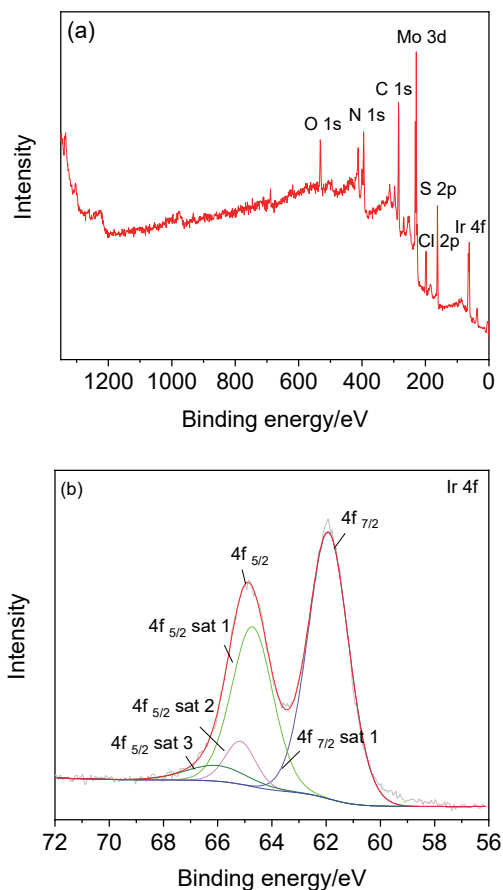


图 5 (a) IPQ-Ir@ MoS_2 的 XPS 光谱, 以及(b) Ir 4f 的精细谱
Figure 5 (a) XPS spectrum of IPQ-Ir@ MoS_2 , and (b) high-resolution of Ir 4f

1.2 催化剂 IPQ-Ir@ MoS_2 反应活性测试

考虑到取代的氨基苯并噻唑衍生物具有重要的用途^[12], 选择苯甲醇(2a)与 2-氨基苯并噻唑(3a)的 *N*-烷基化反应作为模型反应, 测试了该催化剂 IPQ-Ir@ MoS_2 的反应活性.

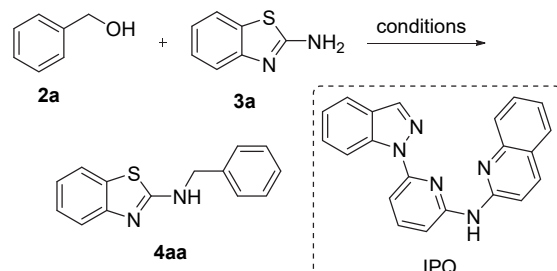
1.2.1 反应条件的优化

为了探究该反应最佳实验条件, 考察了碱、时间和温度对该反应的影响, 优化探索结果见表 1. 考虑到反应的绿色和可持续发展, 首先在无溶剂条件下对碱的种类进行了筛选. 实验发现当使用 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 作为反应的碱时, 没有监测到目标产物(表 1, Entries 1~2), 选择 K_2CO_3 作为反应的碱时也仅能得到 45% 的收率,

但当使用 KO^tBu、Cs₂CO₃、NaOH 时, 该反应获得较高的产率, 其中 NaOH 作为碱可以给出最好的结果(表 1, Entries 3~6). 接着, 尝试以甲苯和对二甲苯为反应溶剂, 结果表明均能够获得较好的产率(表 1, Entries 7~8). 随后, 对反应时间和反应温度进行了筛选, 实验发现 16 h、130 °C 为该反应的最佳反应时间和温度(表 1, Entries 9~12). 最后, 实验发现, 在只加入催化剂的条件下, 表现出较低的催化活性(表 1, Entries 13).

表 1 反应条件优化^{a,b}

Table 1 Optimization of reaction conditions



Entry	Base	Time/h	Temp./°C	Yield/%
1	Na ₂ CO ₃	16	130	<5
2	NaHCO ₃	16	130	<5
3	K ₂ CO ₃	16	130	45
4	Cs ₂ CO ₃	16	130	85
5	KO ^t Bu	16	130	82
6	NaOH	16	130	94
7 ^c	NaOH	16	130	94
8 ^d	NaOH	16	130	90
9	NaOH	12	130	90
10	NaOH	24	130	94
11	NaOH	16	110	78
12	NaOH	16	150	94
13	—	16	130	<5

^a Reagents and conditions: **2a** (1.5 mmol), **3a** (0.5 mmol), IPQ-Ir@MoS₂ (15 mg, 0.08 mol%, Ir 4.8% loading, w/w), base (0.2 mmol). ^b Yields of isolated product. ^c Toluene (2.0 mL). ^d Xylene (2.0 mL).

1.2.2 底物普适性的考察

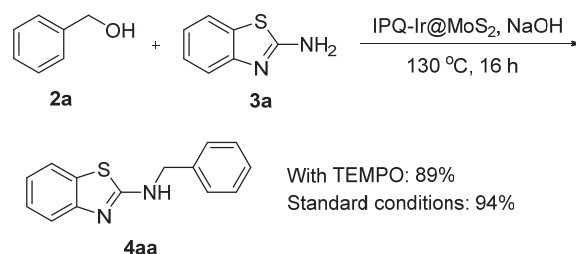
确定最佳的反应条件后, 考察了该反应的底物普适性(如表 2 所示). 首先, 以 2-氨基苯并噻唑为反应底物, 探索其与不同结构的苯甲醇反应, 实验结果表明 IPQ-Ir@MoS₂ 对于催化该反应的官能团普适性较好. 当苯甲醇苯环的取代基无论是甲基、甲氧基等供电子取代基, 还是三氟甲基等吸电子取代基, 该反应都能以较高的收率得到相应的目标产物(78%~96%). 其中, 当 2-氨基苯并噻唑与含有给电子取代基的苯甲醇反应时, 产率较高(**4aa**~**4aq**). 同时观察到空间位阻对该反应有所影响, 苯甲醇苯环上的取代基为多取代或者萘环取代时, 该反应的产率有所下降(**4ar**~**4at**). 不过, 当苯甲醇换成其他芳香杂环醇时, 该反应也能成功获得相应的目标产物(**4au**). 除此以外, 还考察了该催化剂对一级脂肪

醇底物的普适性, 实验结果表明, 该催化剂对脂肪醇也表现出较高的催化活性, 以较高的收率获得预期产物(**4av**~**4ax**). 最后, 研究了苯甲醇与各种类型取代基取代的 2-氨基苯并噻唑反应情况, 实验结果表明, 该催化剂仍能表现出较高的催化活性(**4ba**~**4bc**).

1.3 反应机理的探索

基于催化剂 IPQ-Ir@MoS₂ 在该反应中表现出优异的催化活性, 为进一步了解催化剂及反应过程, 对反应的机理进行了探索.

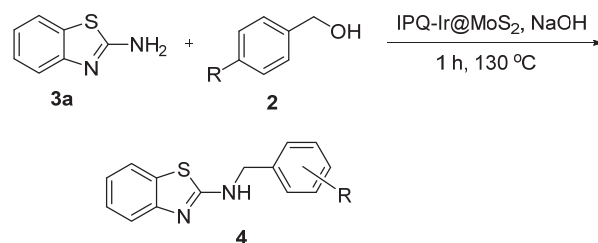
首先, 我们尝试用自由基捕获剂 2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基氮氧化合物(TEMPO, 1.0 equiv.)对该反应进行机理类型的鉴别. 实验表明, TEMPO 存在的条件下, 该反应依然能顺利进行且以较高的收率得到目标产物 **4aa** (Scheme 2), 因此排除了这一反应体系为自由基反应历程的可能.



图式 2 对照实验

Scheme 2 Control experiments

随后, 探索了该反应取代基的电子效应对该反应的影响. 选择 2-氨基苯并噻唑(**3a**)作为反应底物与不同对位取代的苯甲醇反应(如 Scheme 3 所示). 反应 1 h 后, 通过 GC-MS 分析并绘制 Hammett 方程图(如图 6 所示). 该方程斜率说明在反应的初始阶段该催化体系会受到电子云密度的影响, 斜率为负值, 表明在苯甲醇苯环对位上取代基为供电子基团时, 苯甲醇能够更快地脱氢形成苯甲醛中间体, 促使醛与 2-氨基苯并噻唑进一步缩合, 对该反应的进行更有利.

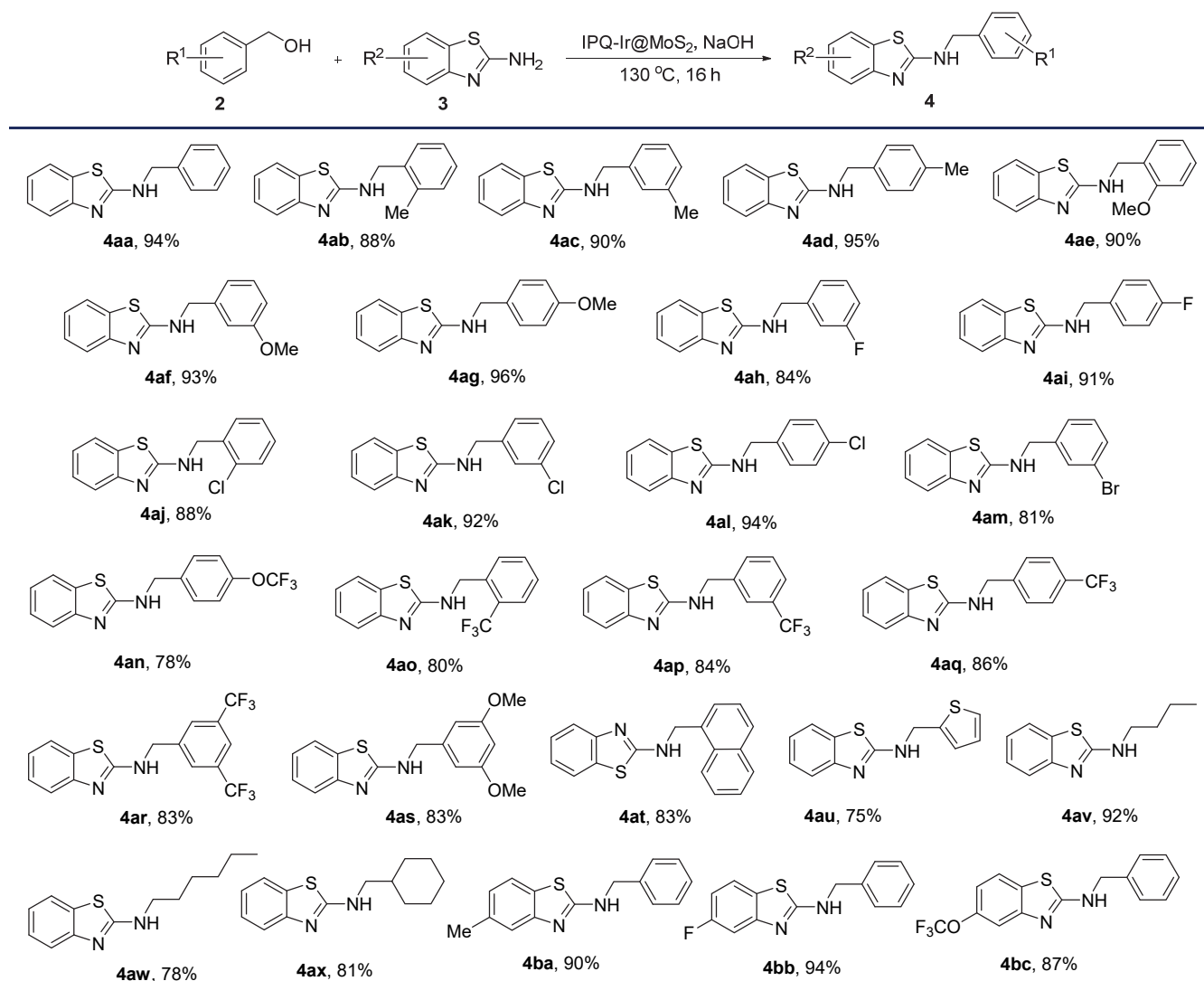


图式 3 配体 4 的合成

Scheme 3 Synthesis of ligand 4

最后, 对该反应的中间体进行了捕捉尝试(如图 7 所示). 采用 2-氨基苯并噻唑(**3a**)与苯甲醇(**2a**)的反应为

表 2 底物的普适性考察^{a,b}
Table 2 Substrate scope of the reaction



^a Reagents and conditions: **2** (1.5 mmol), **3** (0.5 mmol), IPQ-Ir@MoS₂ (15 mg, 0.08 mol%, Ir 4.8% loading, w/w), Base (0.2 mmol). ^b Yields of isolated product.

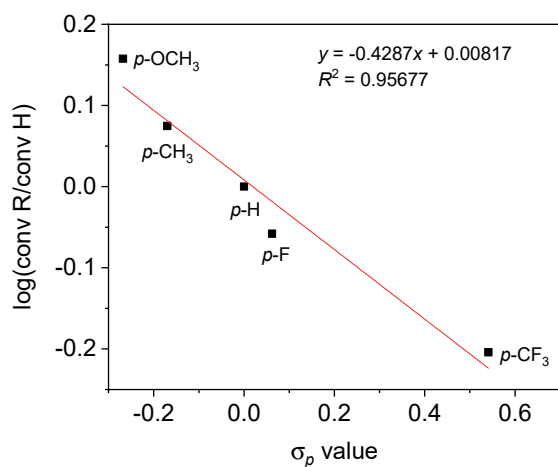


图 6 Hammett 方程
Figure 6 Hammett plot equation

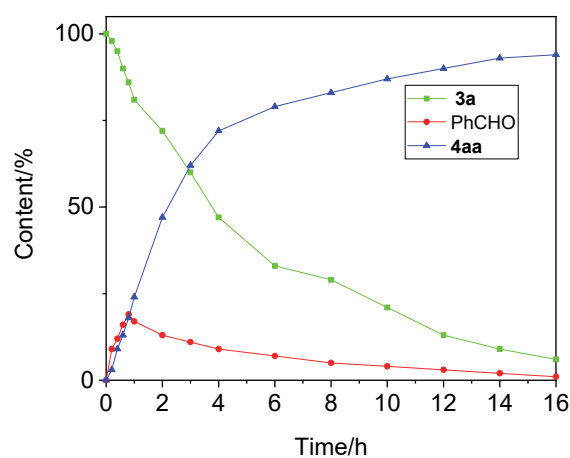
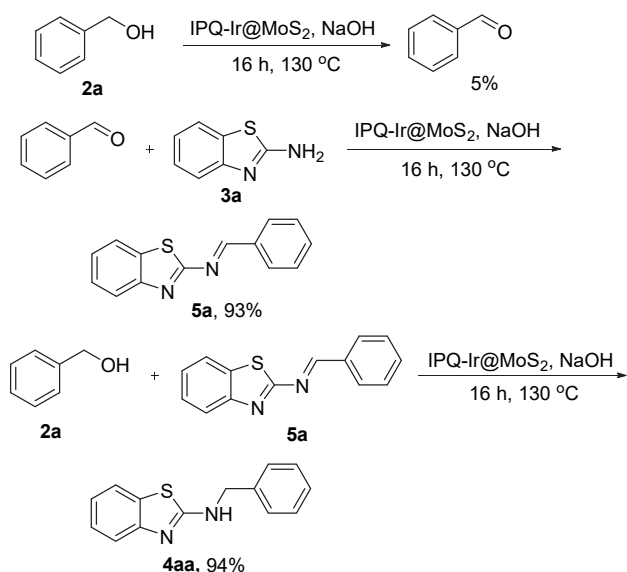


图 7 化合物 4aa 合成过程中中间体的研究
Figure 7 Intermediate research for the synthesis of 4aa

模型,在不同的反应时间下,对该反应体系通过GC-MS进行捕获及分析.数据表明,该反应在初始阶段产生了苯甲醛中间体,进一步证实了醛的形成和消耗是该反应的关键步骤.

同时进行了两组中间体捕获的对照实验(如 Scheme 4 所示).首先在标准反应条件下,仅加入苯甲醇(**2a**)作为反应物,实验发现能够以 15% 的收率得到中间体苯甲醛.随后,在标准反应状态下,将苯甲醛与 2-氨基苯并噻唑进行反应,能够高产率地得到中间体 *N*-(苯并噻唑-2-基)-1-苯基甲胺(**5a**).最后, **5a** 与苯甲醇 **2a** 在标准条件下继续反应得到目标产物 **4aa**.

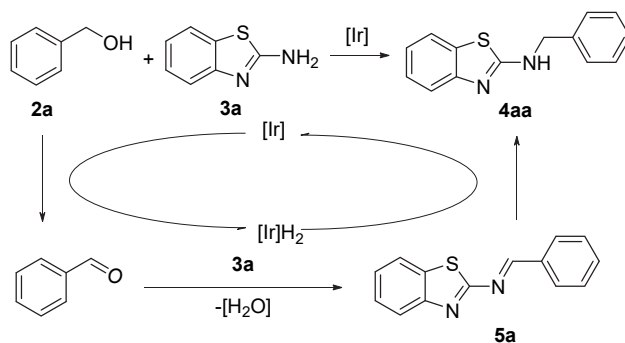


图式 4 中间体捕获实验
Scheme 4 Capture of intermediates

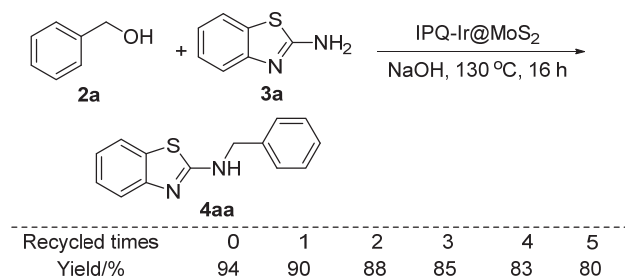
综上,通过中间体捕获实验及相关文献报道^[8b],推测出该反应合理的反应机理,如 Scheme 5 所示.该反应需要经历以下三个步骤:(1)苯甲醇在催化剂和碱的协同作用下脱去两个氢,形成苯甲醛这一关键中间体;(2)苯甲醛与 2-氨基苯并噻唑发生缩合反应并脱去一分子水生成化合物 **5a**;(3)化合物 **5a** 在催化剂的作用下经过还原生成最终的产物 **4aa**.

1.4 催化剂 IPQ-Ir@MoS₂ 回收循环实验

为研究该催化剂的循环利用效果,我们进行了催化剂的回收循环实验的研究.将每次反应结束后的反应体系离心回收催化剂,并将其用甲醇和去离子水洗涤数次,干燥后再次按照反应条件的比例投料.实验结果见 Scheme 6 所示.由 Scheme 6 可知,目标产物 **4aa** 的收率随着催化剂使用次数的增加而呈降低趋势,表明在反应过程中该催化剂的反应活性有略微的降低,但是整体上看,该催化剂循环使用 5 次以后,依然保持了较高的催化活性.



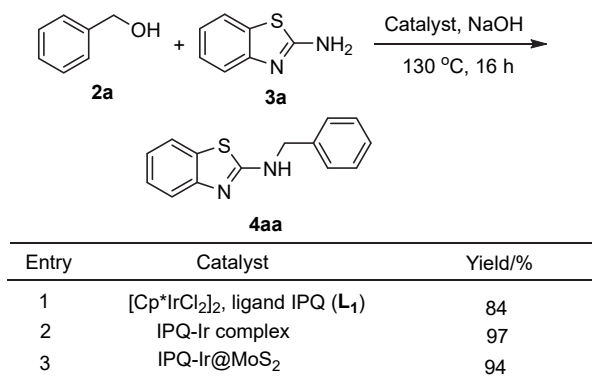
图式 5 合成 **4aa** 的反应机理
Scheme 5 Reaction mechanism of the synthesis of **4aa**



图式 6 催化剂 IPQ-Ir@MoS₂ 的回收试验
Scheme 6 Recycled experiments of IPQ-Ir@MoS₂

1.5 催化合成 *N*-苄基苯并[d]噻唑-2-胺(**4aa**)对照实验

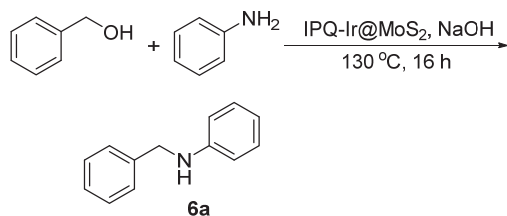
为进一步了解该负载型催化剂对 2-氨基苯并噻唑 *N*-烷基化反应的影响,进行了如下对照实验(Scheme 7).实验结果表明,在相同的反应条件下,直接将金属盐 [Cp*IrCl₂]₂, 配体 IPQ (**L₁**)加入反应体系时,该反应能获得 84% 的产率.然而,如果将配体 IPQ 与金属盐先配位形成 IPQ-Ir 络合物,再将该络合物投入反应,可分离获得 97% 的产物 **4aa**.与非均相催化剂相比,虽然非均相化后的催化剂产率略有降低,但是回收实验表明该催化剂可以循环使用,依然保持很好的催化活性,具有一定的优越性.



图式 7 催化合成 **4aa** 对照实验
Scheme 7 Control experiment of catalytic synthesis **4aa**

1.6 催化剂 IPQ-Ir@MoS₂ 催化合成 *N*-苄基苯胺

基于催化剂在催化 2-氨基苯并噻唑的 *N*-烷基化反应中表现出的优异的催化性能, 最后, 尝试将其运用到催化苯胺与苯甲醇的借氢反应中, 结果表明, 该催化剂仍表现出优异的催化活性, 该反应能以 89% 的产率得到目标产物 *N*-苄基苯胺(**6a**) (Scheme 8).



图式 8 IPQ-Ir@MoS₂ 催化合成 *N*-苄基苯胺

Scheme 8 *N*-Benzyl aniline was synthesized by IPQ-Ir@MoS₂

2 结论

综上所述, 本文制备了一种 MoS₂ 纳米片负载的含铱催化剂 IPQ-Ir@MoS₂, 并进行了 SEM、TEM、EDS、XPS 等表征. 实验结果表明, 所制备催化剂具有类似花状的片层结构, 且成功将铱负载至载体 MoS₂ 纳米片上. 在无溶剂状态下该催化剂对 2-氨基苯并噻唑与苯甲醇发生的 *N*-烷基化反应表现出了较高的催化活性, 对各种底物具有较高的普适性. 通过对照实验及中间体的捕获对该反应的机理进行了探索, 最后对催化剂的回收循环实验进行了探索. 该催化体系与其他添加有机溶剂的方法相比, 是一种更加绿色环保的实现杂芳胺与醇的 *N*-烷基化反应的方法, 符合绿色化学和环境友好的发展理念.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

除特殊说明外, 所有试剂均由商业供应商提供, 使用时无需进一步净化. 所有得到的产物均采用 ¹H NMR、¹³C NMR 进行表征, 以四甲基硅烷(TMS)为内标, DMSO-*d*₆ (¹H NMR 为 δ 2.50, ¹³C NMR 为 δ 39.5)或 CDCl₃ (¹H NMR 为 δ 7.26, ¹³C NMR 为 δ 77.1)为参考. 采用市售 100~400 目硅胶板(SGF254)进行薄层分析, 在 230~430 目硅胶上进行柱层析分离. 在 Bruker Advance III HD 400 MHz 谱仪上进行 ¹H NMR, ¹³C NMR 和 ¹⁹F NMR 分析. 高分辨质谱(HRMS)在 LTQ-FTUHRA 质谱仪上记录. 在日立 S-4800 场发射扫描电子显微镜上对催化剂进行了 SEM 图像和 EDS 能谱分析. 在日本电子株式会社 JEM-2100plus 透射电子显微镜上对催化剂进行了 TEM 分析. XPS 数据由电子能量分析仪(ESCALAB 250Xi, Thermo Fisher Co, USA)记录及分析.

3.2 实验方法

3.2.1 配体 L₁ 的合成

按照相关文献报道方法^[13]. 在氮气气氛下, 将 2-氨基喹啉(793 mg, 5.5 mmol)与 2,6-二溴吡啶(1.18 g, 5.0 mmol)溶解至 1,4-二氧六环(15 mL)中, 接着加入双(三甲基硅烷基)氨基钾(1.10 g, 5.5 mmol), 于 100 °C 油浴锅中反应 8 h. 反应结束后将其冷却至室温, 将反应体系用水淬灭后加入乙酸乙酯(15 mL×3)萃取, 合并有机相, 用饱和食盐水洗涤有机相, 无水 MgSO₄ 干燥, 减压浓缩得到粗产品, 用柱层析(*V*_{石油醚}:*V*_{乙酸乙酯}=8:1)纯化产物得到淡黄色固体 *N*-(6-溴吡啶-2-基)喹啉-2-胺(**1a**) 1.38 g, 产率 92%. m.p. 126.5~127.6 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.44 (d, *J*=8.2 Hz, 1H), 7.98 (d, *J*=8.6 Hz, 2H), 7.85 (d, *J*=8.4 Hz, 1H), 7.68 (dd, *J*=8.0, 1.5 Hz, 1H), 7.62 (ddd, *J*=8.5, 6.9, 1.5 Hz, 1H), 7.53 (t, *J*=7.9 Hz, 1H), 7.36 (ddd, *J*=8.0, 6.9, 1.2 Hz, 1H), 7.13 (d, *J*=8.9 Hz, 1H), 7.07 (d, *J*=7.5 Hz, 1H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 153.59, 152.05, 146.93, 140.24, 139.17, 138.00, 129.94, 127.54, 127.19, 124.65, 124.14, 120.59, 113.56, 110.99. HRMS calcd for C₁₄H₁₁BrN₃ [M+H]⁺ 300.0136, found 300.0137.

在氮气气氛下, 将 **1a** (300 mg, 1.0 mmol), 吡啶(118 mg, 1.0 mmol), CuI (19 mg, 0.1 mmol), *L*-proline (23 mg, 0.2 mmol), K₂CO₃ (276 mg, 2.0 mmol)依次加入反应管中, 于 160 °C 油浴锅中反应 16 h. 反应结束后将其冷却至室温, 反应液用水淬灭, 加入二氯甲烷(15 mL×3)萃取, 合并有机相, 并用无水 MgSO₄ 干燥, 减压浓缩得到粗产品, 采用柱层析(*V*_{石油醚}:*V*_{乙酸乙酯}=10:1)纯化产物得到白色固体 *N*-(6-(1*H*-吡啶-1-基)吡啶-2-基)喹啉-2-胺(IPQ, L₁) 263 mg, 产率 78%. m.p. 154.6~155.4 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.59 (d, *J*=8.5 Hz, 1H), 8.07 (s, 1H), 7.85 (d, *J*=8.5 Hz, 2H), 7.79 (d, *J*=8.4 Hz, 1H), 7.69~7.60 (m, 2H), 7.57 (d, *J*=7.9 Hz, 1H), 7.55~7.45 (m, 2H), 7.27 (q, *J*=7.0 Hz, 3H), 7.11 (t, *J*=7.3 Hz, 1H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 152.64, 152.39, 152.05, 147.07, 140.37, 138.66, 137.79, 136.67, 129.94, 127.64, 127.55, 127.05, 125.98, 124.65, 123.99, 122.38, 120.88, 115.03, 113.92, 108.30, 106.76; HRMS calcd for C₂₁H₁₆N₅ [M+H]⁺ 338.1406, found 338.1404.

3.2.2 载体 MoS₂ 纳米片的制备

根据文献报道^[14], 利用水热合成法合成 MoS₂ 纳米片. 将硫脲(2.28 g, 30.0 mmol)和钼酸铵四水合物(1.24 g, 1.0 mmol)溶解在去离子水(35 mL)中, 转移至 45 mL 聚四氟乙烯内衬中, 搅拌 30 min 后密封, 放置于水热反应釜中 220 °C 下反应 18 h. 反应结束后, 将其冷却至室

温, 离心将所得固体经过水和无水乙醇洗涤, 真空干燥得到 MoS₂ 纳米片(1.10 g).

3.2.3 非均相催化剂 IPQ-Ir@MoS₂ 的制备

在氮气气氛下, 将 IPQ (709 mg, 2.17 mmol) 和 [Cp*IrCl₂]₂ (821 mg, 1.03 mmol) 加入反应管中, 随后加入 10 mL 无水甲醇溶液, 于 65 °C 下反应 24 h. 反应结束后, 离心后收集固体. 将所收集固体在氮气气氛下, 与 MoS₂ 纳米片(5.00 g)置于 DMSO 中, 160 °C 下反应 48 h, 反应过程中配合物与 MoS₂ 纳米片通过 π - π 堆积作用吸附负载, 最终得到催化剂 IPQ-Ir@MoS₂ (5.87 g). 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)分析表明, IPQ-Ir@MoS₂ 中 Ir 的负载量为 4.8 wt%.

3.2.4 IPQ-Ir@MoS₂ 催化 2-氨基苯并噻唑与苯甲醇的 *N*-烷基化反应

在 25 mL 干燥反应管中, 依次加入苯甲醇 **2a** (162 mg, 1.5 mmol), 2-氨基苯并噻唑(75 mg, 0.5 mmol), 催化剂 IPQ-Ir@MoS₂ (15 mg, 0.08 mol%, Ir 4.8% loading, w/w)于 130 °C 油浴锅中搅拌反应 16 h, 反应过程中用 TLC 板追踪反应进度, 反应结束后, 待其冷却至室温, 加入水淬灭, 乙酸乙酯(5 mL×3)萃取, 合并有机相, 并用无水 MgSO₄ 干燥, 减压浓缩得到的粗产品用柱层析纯化(*V*_{石油醚}:*V*_{乙酸乙酯}=5:1), 得到产物 **4aa** (112 mg, 94%).

N-苄基苯并[d]噻唑-2-胺(**4aa**)^[15a]: 112 mg 白色固体, 产率 94%. m.p. 157.2~157.9 °C (Lit.^[15f] 157~158 °C); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.55 (t, *J*=5.8 Hz, 1H), 7.69 (dd, *J*=7.9, 1.3 Hz, 1H), 7.51~7.33 (m, 5H), 7.32~7.19 (m, 2H), 7.04 (td, *J*=7.6, 1.2 Hz, 1H), 4.63 (d, *J*=5.4 Hz, 2H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 166.72, 152.94, 139.42, 130.91, 128.86, 127.87, 127.51, 126.03, 121.46, 121.43, 118.59, 47.69.

N-(2-甲基苄基)苯并[d]噻唑-2-胺(**4ab**)^[15b]: 111.92 mg 白色固体, 产率 88%. m.p. 157.7~158.9 °C (Lit.^[15f] 157~158 °C); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.39 (t, *J*=5.2 Hz, 1H), 7.65 (d, *J*=6.5 Hz, 1H), 7.41 (d, *J*=8.1 Hz, 1H), 7.36~7.30 (m, 1H), 7.24~7.12 (m, 4H), 7.05~6.97 (m, 1H), 4.59 (d, *J*=4.8 Hz, 2H), 2.33 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO) δ : 166.52, 153.01, 136.98, 136.46, 130.97, 130.55, 128.32, 127.66, 126.30, 126.01, 121.43, 121.40, 118.58, 46.00, 19.15.

N-(3-甲基苄基)苯并[d]噻唑-2-胺(**4ac**)^[15c]: 114 mg 黄色固体, 产率 90%. m.p. 164.4~165.7 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.51 (t, *J*=5.7 Hz, 1H), 7.69 (dd, *J*=7.8, 1.3 Hz, 1H), 7.42 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.31~7.15 (m, 4H), 7.13~6.98 (m, 2H), 4.59 (d, *J*=5.4 Hz, 2H),

2.31 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 166.73, 152.97, 139.29, 137.94, 130.92, 128.86, 128.78, 128.45, 128.16, 126.02, 124.98, 121.42, 118.57, 47.72, 21.51.

N-(4-甲基苄基)苯并[d]噻唑-2-胺(**4ad**)^[15d]: 121 mg 黄色固体, 产率 95%. m.p. 188.3~189.1 °C (Lit.^[15a] 188.9~189.4 °C); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.50 (t, *J*=5.8 Hz, 1H), 7.71 (dd, *J*=7.9, 1.3 Hz, 1H), 7.43 (dd, *J*=8.2, 1.2 Hz, 1H), 7.31 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.27~7.23 (m, 1H), 7.20 (d, *J*=7.8 Hz, 2H), 7.06 (td, *J*=7.5, 1.2 Hz, 1H), 4.59 (d, *J*=5.7 Hz, 2H), 2.33 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 166.68, 152.94, 136.59, 136.33, 130.86, 129.39, 129.06, 127.86, 126.00, 121.40, 118.53, 47.46, 21.15.

N-(2-甲氧基苄基)苯并[d]噻唑-2-胺 (**4ae**)^[15e]: 121 mg 黄色固体, 产率 90%. m.p. 178.3~179.4 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.26 (t, *J*=5.6 Hz, 1H), 7.58 (dd, *J*=7.9, 1.3 Hz, 1H), 7.30 (dd, *J*=8.0, 1.2 Hz, 1H), 7.23 (dd, *J*=7.5, 1.7 Hz, 1H), 7.20~7.10 (m, 2H), 6.97~6.90 (m, 2H), 6.83 (td, *J*=7.5, 1.1 Hz, 1H), 4.49 (d, *J*=5.4 Hz, 2H), 3.75 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 166.72, 157.34, 152.98, 130.91, 128.86, 128.48, 126.70, 125.98, 121.37, 120.63, 120.51, 118.52, 111.05, 55.81, 42.95.

N-(3-甲氧基苄基)苯并[d]噻唑-2-胺(**4af**)^[15e]: 126 mg 白色固体, 产率 93%. m.p. 179.8~180.9 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.44 (dd, *J*=7.9, 1.3 Hz, 2H), 7.23 (dd, *J*=8.1, 1.2 Hz, 1H), 7.13 (dt, *J*=8.1, 7.0 Hz, 2H), 6.96 (dd, *J*=7.6, 1.2 Hz, 1H), 6.90~6.86 (m, 1H), 6.84 (t, *J*=2.1 Hz, 1H), 6.75~6.69 (m, 1H), 4.47 (s, 2H), 3.62 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 168.37, 160.02, 152.19, 139.19, 130.25, 129.88, 126.00, 121.47, 120.89, 119.88, 118.63, 113.38, 113.10, 55.23, 49.49.

N-(4-甲氧基苄基)苯并[d]噻唑-2-胺(**4ag**)^[15a]: 130 mg 淡黄色固体, 产率 96%. m.p. 173.3~174.2 °C (Lit.^[15b] 170~171 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.50 (dd, *J*=7.9, 1.3 Hz, 1H), 7.40 (dd, *J*=8.1, 1.2 Hz, 1H), 7.27~7.19 (m, 3H), 7.01 (td, *J*=7.6, 1.2 Hz, 1H), 6.84~6.78 (m, 2H), 6.06 (s, 1H), 4.48 (s, 2H), 3.73 (d, *J*=2.6 Hz, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 166.27, 158.30, 151.19, 128.36, 128.07, 127.63, 124.95, 120.61, 119.80, 117.90, 113.17, 54.29, 47.88.

N-(3-氟苄基)苯并[d]噻唑-2-胺(**4ah**)^[15f]: 108 mg 白色固体 **4ah**, 产率 84%. m.p. 141.1~142.2 °C (Lit.^[15f] 141~143 °C); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.55 (d, *J*=5.2 Hz, 1H), 7.64 (dd, *J*=7.8, 1.2 Hz, 1H), 7.44~7.37

(m, 1H), 7.33 (td, $J=8.0, 6.1$ Hz, 1H), 7.25~7.13 (m, 3H), 7.08~6.93 (m, 2H), 4.62 (d, $J=4.9$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6) δ : 166.70, 162.76 (d, $J=243.6$ Hz), 152.88, 142.56 (d, $J=7.0$ Hz), 130.99, 130.78 (d, $J=8.3$ Hz), 126.07, 123.77 (d, $J=2.8$ Hz), 121.59, 121.45, 118.72, 114.46 (d, $J=21.4$ Hz), 114.23 (d, $J=21.0$ Hz), 47.12 (d, $J=2.0$ Hz); ^{19}F NMR (376 MHz, DMSO- d_6) δ : -113.21.

N-(4-氟苄基)苯并[d]噻唑-2-胺(**4ai**)^[15a]: 118 mg 白色固体, 产率 91%. m.p. 148.0~148.9 °C (Lit.^[15a] 148.0~149.2 °C); ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.53 (d, $J=5.3$ Hz, 1H), 7.65 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.48~7.35 (m, 3H), 7.26~7.09 (m, 3H), 7.00 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 4.59 (d, $J=5.1$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6) δ : 166.66, 161.82 (d, $J=242.6$ Hz), 152.93, 135.62 (d, $J=3.0$ Hz), 130.95, 129.87 (d, $J=8.1$ Hz), 126.04, 121.51, 121.42, 118.65, 115.58 (d, $J=21.3$ Hz), 46.97; ^{19}F NMR (376 MHz, DMSO- d_6) δ : -115.68.

N-(2-氯苄基)苯并[d]噻唑-2-胺(**4aj**)^[15a]: 120.89 mg 白色固体, 产率 88%. m.p. 134.5~135.3 °C (Lit.^[15a] 134.7~135.2 °C); ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.55 (d, $J=4.8$ Hz, 1H), 7.65 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.52~7.35 (m, 3H), 7.33~7.22 (m, 2H), 7.19 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.00 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 4.68 (d, $J=4.3$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6) δ : 166.53, 152.85, 136.42, 132.86, 131.05, 129.73, 129.54, 129.32, 127.69, 126.05, 121.62, 121.46, 118.77, 45.54.

N-(3-氯苄基)苯并[d]噻唑-2-胺(**4ak**)^[15e]: 126 mg 白色固体 **4ak**, 产率 92%. m.p. 144.8~145.7 °C; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.61 (d, $J=5.6$ Hz, 1H), 7.69 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.52~7.41 (m, 2H), 7.41~7.29 (m, 3H), 7.24 (t, $J=7.7$ Hz, 1H), 7.05 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 4.65 (d, $J=5.1$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6) δ : 166.66, 152.85, 142.13, 133.60, 130.98, 130.70, 127.59, 127.43, 126.46, 126.07, 121.60, 121.45, 118.73, 47.07.

N-(4-氯苄基)苯并[d]噻唑-2-胺(**4al**)^[15e]: 130 mg 白色固体, 产率 94%. m.p. 188.1~189.2 °C (Lit.^[15a] 188.2~188.8 °C); ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.55 (t, $J=5.7$ Hz, 1H), 7.68 (dd, $J=7.8, 1.3$ Hz, 1H), 7.52~7.34 (m, 5H), 7.23 (td, $J=7.7, 1.3$ Hz, 1H), 7.03 (td, $J=7.6, 1.2$ Hz, 1H), 4.61 (d, $J=5.6$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6) δ : 166.63, 152.86, 138.55, 132.06, 130.93, 129.67, 128.80, 126.04, 121.55, 121.44, 118.67, 46.93.

N-(3-溴苄基)苯并[d]噻唑-2-胺(**4am**)^[15e]: 129 mg 白

色固体, 产率 81%. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.55 (t, $J=5.7$ Hz, 1H), 7.67 (dd, $J=7.9, 1.2$ Hz, 1H), 7.58 (d, $J=1.9$ Hz, 1H), 7.48~7.36 (m, 3H), 7.29 (t, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.25~7.19 (m, 1H), 7.02 (td, $J=7.6, 1.2$ Hz, 1H), 4.62 (d, $J=5.3$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6) δ : 166.62, 152.83, 142.41, 131.04, 130.95, 130.47, 130.34, 126.87, 126.08, 122.21, 121.61, 121.48, 118.72, 46.98.

N-(4-(三氟甲氧基)苄基)苯并[d]噻唑-2-胺(**4an**)^[15a]: 126 mg 白色固体, 产率 78%. m.p. 149.8~150.7 °C (Lit.^[15a] 149.8~150.7 °C); ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.62 (d, $J=5.2$ Hz, 1H), 7.69 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.54 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.46 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.34 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.25 (t, $J=7.7$ Hz, 1H), 7.05 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 4.69 (d, $J=4.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6) δ : 166.69, 152.92, 147.90, 147.88, 138.98, 131.00, 129.65, 126.01, 124.43 (q, $J=254.6$ Hz), 121.54, 121.41, 118.71, 46.93; ^{19}F NMR (376 MHz, DMSO- d_6) δ : -57.02.

N-(2-(三氟甲基)苄基)苯并[d]噻唑-2-胺(**4ao**)^[15a]: 123 mg 白色液体, 产率 80%. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.57 (d, $J=5.1$ Hz, 1H), 7.70 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.67~7.56 (m, 3H), 7.47~7.35 (m, 2H), 7.19 (td, $J=7.7, 1.3$ Hz, 1H), 7.00 (td, $J=7.6, 1.2$ Hz, 1H), 4.80 (d, $J=5.0$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6) δ : 166.58, 152.77, 137.63, 133.16, 131.05, 129.42, 129.06 (q, $J=273.0$ Hz), 128.04, 127.43 (q, $J=3.4$ Hz), 126.40 (q, $J=6.0$ Hz), 126.05, 121.67, 121.46, 118.82, 44.23; ^{19}F NMR (376 MHz, DMSO- d_6) δ : -58.82. HRMS calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{N}_2\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 309.0673, found 309.0672.

N-(3-(三氟甲基)苄基)苯并[d]噻唑-2-胺(**4ap**)^[15a]: 129 mg 白色液体, 产率 84%. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.65 (t, $J=5.9$ Hz, 1H), 7.79 (s, 1H), 7.76~7.70 (m, 2H), 7.65 (dt, $J=15.0, 7.5$ Hz, 2H), 7.43 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.26 (td, $J=7.7, 1.3$ Hz, 1H), 7.07 (td, $J=7.6, 1.2$ Hz, 1H), 4.75 (d, $J=5.7$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6) δ : 166.59, 152.77, 141.06, 131.97, 130.92, 130.03 (q, $J=31.0$ Hz), 129.94, 129.55, 128.38, 126.08 (q, $J=271.0$ Hz), 124.33 (q, $J=3.4$ Hz), 121.64, 121.51, 118.69, 47.04; ^{19}F NMR (376 MHz, DMSO- d_6) δ : -61.05. HRMS calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{N}_2\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 309.0673, found 309.0676.

N-(4-(三氟甲基)苄基)苯并[d]噻唑-2-胺(**4aq**)^[15a]: 105 mg 白色固体, 产率 86%. m.p. 164.1~164.9 °C (Lit.^[15a] 164.2~164.8 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.63~7.56 (m, 3H), 7.51 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.41 (dd, $J=$

8.1, 1.2 Hz, 1H), 7.30~7.25 (m, 1H), 7.09 (td, $J=7.7$, 1.1 Hz, 1H), 4.70 (s, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 167.57, 151.79, 141.62, 130.28 (q, $J=32.2$ Hz), 129.43, 127.79, 126.17, 125.78 (q, $J=3.8$ Hz), 125.39 (q, $J=271.1$ Hz), 121.98, 120.97, 118.88, 48.77.

N-(3,5-双(三氟甲基)苄基)苯并[d]噻唑-2-胺(**4ar**): 156 mg 白色液体, 产率 83%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.85 (d, $J=1.8$ Hz, 2H), 7.79 (s, 1H), 7.57 (dd, $J=7.9$, 1.2 Hz, 1H), 7.36 (dd, $J=8.1$, 1.2 Hz, 1H), 7.25 (ddd, $J=8.2$, 5.5, 1.3 Hz, 1H), 7.10 (td, $J=7.6$, 1.2 Hz, 1H), 4.75 (s, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 167.55, 151.71, 140.47, 132.10 (q, $J=33.4$ Hz), 130.20, 127.66, 127.24 (q, $J=271.4$ Hz), 126.23, 122.15, 121.89 (q, $J=3.6$ Hz), 121.06, 118.81, 48.36. HRMS calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{F}_6\text{N}_2\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 377.0547, found 377.0544.

N-(3,5-二甲氧基苄基)苯并[d]噻唑-2-胺(**4as**): 125 mg 白色固体, 产率 83%. m.p. 144.3~145.2 °C; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 8.50 (t, $J=5.6$ Hz, 1H), 7.68 (dd, $J=7.9$, 1.2 Hz, 1H), 7.41 (d, $J=7.9$ Hz, 1H), 7.23 (td, $J=7.7$, 1.3 Hz, 1H), 7.03 (td, $J=7.6$, 1.2 Hz, 1H), 6.58 (d, $J=2.3$ Hz, 2H), 6.42 (t, $J=2.3$ Hz, 1H), 4.56 (d, $J=5.3$ Hz, 2H), 3.73 (s, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 166.75, 161.03, 152.92, 141.79, 130.92, 126.03, 121.47, 121.41, 118.59, 105.85, 99.11, 55.58, 47.79. HRMS calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 301.1011, found 301.1013.

N-(萘-1-基甲基)苯并[d]噻唑-2-胺(**4at**)^[15a]: 121 mg 白色固体, 产率 83%. m.p. 150.1~150.9 °C (Lit.^[15a] 150.1~150.8 °C); ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 8.59 (t, $J=5.1$ Hz, 1H), 8.21~8.11 (m, 1H), 7.96 (dd, $J=7.9$, 1.7 Hz, 1H), 7.87 (d, $J=8.2$ Hz, 1H), 7.69 (dd, $J=7.8$, 1.3 Hz, 1H), 7.63~7.52 (m, 3H), 7.51~7.43 (m, 2H), 7.25 (td, $J=7.7$, 1.3 Hz, 1H), 7.04 (td, $J=7.6$, 1.2 Hz, 1H), 5.11 (d, $J=4.8$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 166.52, 153.00, 134.49, 133.87, 131.52, 131.01, 129.06, 128.34, 126.86, 126.38, 126.16, 126.08, 125.96, 124.03, 121.53, 121.47, 118.67, 45.92.

N-(噻吩-2-基甲基)苯并[d]噻唑-2-胺(**4au**)^[15c]: 92 mg 白色固体, 产率 75%. m.p. 198.9~199.9 °C (Lit.^[15j] 199~201 °C); ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 8.59 (t, $J=5.6$ Hz, 1H), 7.72 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.53~7.41 (m, 2H), 7.31~7.25 (m, 1H), 7.14 (d, $J=3.4$ Hz, 1H), 7.08 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.05~6.99 (m, 1H), 4.82 (d, $J=5.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 166.30, 152.78, 142.28, 130.98, 127.20, 126.37, 126.06, 125.71, 121.60, 121.47, 118.72, 42.64.

N-正丁基苯并[d]噻唑-2-胺(**4av**)^[15g]: 95 mg 白色固体, 产率 92%. m.p. 69.7~70.9 °C (Lit.^[15g] 69.6~70.6 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.56 (dd, $J=7.9$, 1.3 Hz, 1H), 7.49 (dd, $J=8.1$, 1.1 Hz, 1H), 7.27 (ddd, $J=8.2$, 7.4, 1.3 Hz, 1H), 7.04 (td, $J=7.6$, 1.2 Hz, 1H), 3.36 (t, $J=7.1$ Hz, 2H), 1.70~1.60 (m, 2H), 1.46~1.34 (m, 2H), 0.92 (t, $J=7.4$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 168.46, 152.44, 130.18, 125.93, 121.21, 120.84, 118.41, 45.60, 31.64, 20.10, 13.77.

N-己基苯并[d]噻唑-2-胺(**4aw**): 91 mg 白色固体, 产率 78%. m.p. 58.4~59.3 °C (Lit.^[15g] 58.5~59.4 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.57 (dd, $J=7.9$, 1.2 Hz, 1H), 7.50 (dd, $J=8.1$, 1.1 Hz, 1H), 7.27 (ddd, $J=8.2$, 7.3, 1.3 Hz, 1H), 7.05 (td, $J=7.6$, 1.2 Hz, 1H), 3.37 (t, $J=7.1$ Hz, 2H), 1.66 (p, $J=7.5$ Hz, 2H), 1.43~1.32 (m, 2H), 1.31~1.20 (m, 4H), 0.92~0.81 (m, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 168.38, 152.41, 130.18, 125.93, 121.22, 120.83, 118.45, 45.90, 31.47, 29.54, 26.59, 22.58, 14.03.

N-(环己基甲基)苯并[d]噻唑-2-胺(**4ax**)^[15h]: 100 mg 白色固体, 产率 81%. m.p. 134.3~135.1 °C; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 8.01 (t, $J=5.4$ Hz, 1H), 7.64 (dd, $J=7.9$, 1.3 Hz, 1H), 7.39 (dd, $J=8.1$, 1.2 Hz, 1H), 7.21 (ddd, $J=8.1$, 7.4, 1.3 Hz, 1H), 7.00 (td, $J=7.5$, 1.2 Hz, 1H), 3.27~3.19 (m, 2H), 1.80~1.57 (m, 6H), 1.29~1.10 (m, 3H), 1.02~0.87 (m, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 166.85, 153.19, 130.69, 125.89, 121.21, 121.11, 118.30, 50.81, 37.63, 30.88, 26.51, 25.87.

N-苄基-5-甲苯并[d]噻唑-2-胺(**4ba**)^[15a]: 114 mg 白色固体, 产率 90%. m.p. 179.9~181.1 °C (Lit.^[15a] 179.7~180.2 °C); ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 8.43 (t, $J=5.7$ Hz, 1H), 7.51 (d, $J=1.8$ Hz, 1H), 7.44~7.35 (m, 4H), 7.31 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 7.07 (dd, $J=8.2$, 1.8 Hz, 1H), 4.62 (d, $J=5.7$ Hz, 2H), 2.36 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 166.02, 150.76, 139.49, 130.94, 130.58, 128.84, 127.85, 127.48, 127.03, 121.37, 118.24, 47.65, 21.22.

N-苄基-5-氟苯并[d]噻唑-2-胺(**4bb**)^[15a]: 121 mg 黄色固体, 产率 94%. m.p. 181.2~182.5 °C (Lit.^[15k] 180~184 °C); ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 8.47 (s, 1H), 7.58 (d, $J=8.8$ Hz, 1H), 7.32 (d, $J=8.3$ Hz, 5H), 7.24 (d, $J=6.8$ Hz, 1H), 7.02 (t, $J=9.4$ Hz, 1H), 4.55 (s, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 166.63, 157.73 (d, $J=236.4$ Hz), 149.64, 139.38, 131.98 (d, $J=11.1$ Hz), 128.96, 127.94, 127.62, 119.03 (d, $J=8.7$ Hz), 113.40 (d, $J=23.5$ Hz), 108.48 (d, $J=27.2$ Hz), 47.70; ^{19}F NMR (376 MHz,

DMSO-*d*₆) δ : -121.80.

N-苄基-5-(三氟甲氧基)苯并[d]噻唑-2-胺(**4bc**)^[15a]: 141 mg 白色固体, 产率 87%. m.p. 176.6~177.8 °C (Lit.^[15a] 176.2~177.1 °C); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.69 (t, *J*=5.8 Hz, 1H), 7.86~7.77 (m, 1H), 7.44 (d, *J*=8.8 Hz, 1H), 7.41~7.34 (m, 4H), 7.31~7.25 (m, 1H), 7.23~7.18 (m, 1H), 4.62 (d, *J*=5.7 Hz, 2H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 167.88, 152.07, 142.72 (q, *J*=2.0 Hz), 139.12, 131.98, 128.89, 127.86, 127.58, 124.54 (q, *J*=254.0 Hz), 119.56, 118.84, 115.00, 47.70.

N-苄基苯胺(**6a**)^[15i]: 81.5 mg 白色油状液体, 产率 89%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.76~7.59 (m, 5H), 7.58~7.50 (m, 2H), 7.11 (tt, *J*=7.3, 1.1 Hz, 1H), 7.00~6.91 (m, 2H), 4.59 (s, 2H), 4.17 (s, 1H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 148.60, 139.97, 129.70, 129.03, 127.88, 127.60, 117.91, 113.29, 48.56.

3.2.5 IPQ-Ir@MoS₂ 催化 2-氨基苯并噻唑与苯甲醇的 *N*-烷基化反应回收实验

在上述冷却至室温的反应体系中加入 5 mL 乙酸乙酯, 然后离心并收集固体, 依次用去离子水(5 mL×3)、甲醇(5 mL×3)、无水乙醇(5 mL×3)洗涤, 收集固体, 真空干燥到回收催化剂 IPQ-Ir@MoS₂ (14 mg).

辅助材料(Supporting Information) 产物的核磁共振氢谱、碳谱和氟谱. 这些材料可以免费从本刊网站 (<http://sioc-journal.cn/>) 上下载.

References

- (a) Wu, P.; Givskov, M.; Nielsen, T. E. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 11245.
(b) Sharma, A.; Gudala, S.; Ambati, S. R.; Penta, S.; Mahapatra, S. P.; Vedula, R. R.; Pola, S.; Acharya, B. *J. Chin. Chem. Soc.* **2017**, *64*, 589.
(c) Wen, L. R.; Wang, N. N.; Du, W. B.; Zhu, M. Z.; Pan, C.; Zhang, L. B.; Li, M. *Chin. J. Chem.* **2021**, *39*, 1831.
(d) Li, Z.; Wang, Q.; Pu, M.; Yang, Z.; Lei, M. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 437 (in Chinese).
(李哲伟, 王赛阅, 蒲敏, 杨作银, 雷鸣, 化学学报, **2020**, *78*, 437.)
(e) Gu, L.; He, Y.; Li, M.; Zeng, L.; Zhao, Z.; Zhou, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 1072 (in Chinese).
(周娅琴, 赵志恒, 曾亮, 李鸣, 何永辉, 谷利军, 有机化学, **2021**, *41*, 1072.)
(f) Han, F.; Wang, T.; Feng, B.; Xu, Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 2831 (in Chinese).
(韩峰, 王婷, 冯斌, 徐清, 有机化学, **2021**, *41*, 2831.)
(g) Liu, J.; Xie, Y.; Yang, Q.; Huang, N.; Wang, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 2374 (in Chinese).
(刘金妮, 谢益碧, 阳青青, 黄年玉, 王龙, 有机化学, **2021**, *41*, 2374.)
- (a) Froidevaux, V.; Negrell, C.; Caillol, S.; Pascual, J. P.; Boutevin, B. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 14181.
(b) Properzi, R.; Marcantoni, E. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 779.
(c) Dua, R.; Shrivastava, S.; Sonwane, S. K.; Srivastava, S. K. *Adv. Biol. Res.* **2011**, *5*, 120.
(d) Qin, H. L.; Liu, J.; Fang, W. Y.; Ravindar, L.; Rakesh, K. P. *Eur. J. Med. Chem.* **2020**, *194*, 112245.
(e) Zhang, M. Z.; Chen, Q.; Yang, G. F. *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, *89*, 421.
(f) Sedelmeier, G.; Sedelmeier, J. *Chimia (Aarau)* **2017**, *71*, 730.
(g) Hai, M.; Guo, L.-N.; Wang, L.; Duan, X.-H. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 895 (in Chinese).
(海曼, 郭丽娜, 王乐, 段新华, 化学学报, **2019**, *77*, 895.)
(h) Yao, K.; Liu, H.; Yuan, Q.; Liu, Y.; Liu, D.; Zhang, W. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 993 (in Chinese).
(姚坤, 刘浩, 袁乾家, 刘燕刚, 刘德龙, 张万斌, 化学学报, **2019**, *77*, 993.)
- (a) Zhang, Y.; Ge, X.; Lu, H.; Li, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 1845.
(b) Luo, M.-J.; Lv, G.-F.; Li, Y.; Li, J.-H. *Green Chem.* **2021**, *23*, 2044.
(c) Li, W.; Zhang, S.; Feng, X.; Yu, X.; Yamamoto, Y.; Bao, M. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 2521.
(d) Wang, Y.; Zheng, Z.; Yuan, Y.; Wang, M.; Guo, Z.; Jiang, Y.-Y.; Bai, L.-P.; Li, Y. *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 579.
(e) Long, Y.; Su, Z.; Zheng, Y.; He, S.; Zhong, J.; Xiang, H.; Zhou, X. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 3398.
(f) Rae, J.; Frey, J.; Jerhaoui, S.; Choppin, S.; Wencel-Delord, J.; Colobert, F. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 2805.
(g) Wu, Y.; Chen, J.; Li, Q.; Wei, W. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 589 (in Chinese).
(吴燕, 陈锦杨, 李强, 魏文廷, 有机化学, **2020**, *40*, 589.)
(h) Zhang, J.; Wu, F.; Wang, X.; Xie, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 3026 (in Chinese).
(谢建伟, 汪小创, 吴丰田, 张洁, 有机化学, **2019**, *39*, 3026.)
- (a) Wolfe, J. P.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6054.
(b) Navarro, O.; Marion, N.; Mei, J.; Nolan, S. P. *Chem.-Eur. J.* **2012**, *18*, 5142.
(c) Yang, J.; Huang, D.; Wang, K.; Wang, J.; Su, Y.; Deng, Z.; Yang, T.; Hu, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 2029 (in Chinese).
(杨金字, 黄丹凤, 王克虎, 王君姣, 苏瀛鹏, 邓周斌, 杨天宇, 胡雨来, 有机化学, **2021**, *41*, 2029.)
(d) Mizuta, T.; Sakaguchi, S.; Ishii, Y. *J. Org. Chem.* **2015**, *70*, 2195.
(e) Abdel-Magid, A. F.; Carson, K. G.; Harris, B. D.; Maryanoff, C. A.; Shah, R. D. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3849.
(f) Severin, R.; Doye, S. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1407.
(g) Pan, S.; Endo, K.; Shibata, T. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 780.
(h) Huang, H.; Lin, H.; Wang, M.; Liao, J. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 1229 (in Chinese).
(黄浩, 林华鑫, 王敏, 廖建, 化学学报, **2020**, *78*, 1229.)
(i) Xu, W.; Wang, N.; Zhang, M.; Shi, D. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 1735 (in Chinese).
(徐文韬, 王宁, 张梦烨, 史达清, 有机化学, **2019**, *39*, 1735.)
- (a) Kim, H. J.; Kim, J.; Cho, S. H.; Chang, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16382.
(b) Froehr, T.; Sindlinger, C. P.; Kloeckner, U.; Finkbeiner, P.; Nachtsheim, B. J. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3754.
(c) Jiang, Q.; Xu, B.; Zhao, A.; Jia, J.; Liu, T.; Guo, C. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 8750.
(d) Sun, J.; Wang, Y.; Pan, Y. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 8945.
(e) Renault, Y. J. G.; Lynch, R.; Marelli, E.; Sharma, S. V.; Pubill-Ulldemolins, C.; Sharp, J. A.; Cartmell, C.; Cardenas, P.; Goss, R. J. M. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 13653.
(f) Yang, J.; Wu, J.; Ye, J.; Wang, C.; Zheng, M.; Tong, X.; Miao, T.; Shi, Q. *Asian J. Org. Chem.* **2019**, *8*, 1846.
(g) Wang, Z.; Cai, J.; Zhang, M.; Zheng, C.; Ji, B. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 263 (in Chinese).
(王志强, 蔡佳林, 张明, 郑才俊, 吉保明, 化学学报, **2019**, *77*, 263.)
(h) Chen, Y.; Jing, X.; Yu, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 2570 (in Chinese).

- (陈颖, 景峭壁, 俞磊, 有机化学, **2020**, *40*, 2570.)
- [7] (a) Hamid, M. H. S. A.; Slatford, P. A.; Williams, J. M. J. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1555.
 (b) Nandakumar, A.; Midya, S. P.; Landge, V. G.; Balaraman, E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 11022.
 (c) Alig, L.; Fritz, M.; Schneider, S. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2681.
 (d) Wei, D.; Darcel, C. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2550.
 (e) Irrgang, T.; Kempe, R. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2524.
 (f) Yang, Y.; Gao, X.; Song, T.; Che, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 276 (in Chinese).
 (车佳宁, 宋涛, 高先池, 杨勇, 有机化学, **2021**, *41*, 276.)
 (g) Tian, A.-Q.; Luo, X.-H.; Ren, Z.-L.; Zhao, J.; Wang, L. *New J. Chem.* **2021**, *45*, 9614.
- [8] (a) Xu, Q.; Li, Q.; Zhu, X.; Chen, J. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 73.
 (b) Bala, M.; Verma, P. K.; Sharma, U.; Kumar, N.; Singh, B. *Green Chem.* **2013**, *15*, 1687.
 (c) Li, S.; Li, X.; Li, Q.; Yuan, Q.; Shi, X.; Xu, Q. *Green Chem.* **2015**, *17*, 3260.
 (d) Xie, F.; Zhang, M.; Jiang, H.; Chen, M.; Lv, W.; Zheng, A.; Jian, X. *Green Chem.* **2015**, *17*, 279.
 (e) Xu, Q.; Xie, H.; Zhang, E.-L.; Ma, X.; Chen, J.; Yu, X.-C.; Li, H. *Green Chem.* **2016**, *18*, 3940.
 (f) Zhang, J.-w.; Lu, G.-p.; Cai, C. *Green Chem.* **2017**, *19*, 4538.
 (g) Wu, H.; Wu, J.; Du, Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 1127 (in Chinese).
 (吴慧, 武俊生, 杜正银, 有机化学, **2017**, *37*, 1127.)
 (h) Chen, J.; Li, Y.; Li, S.; Liu, J.; Zheng, F.; Zhang, Z.; Xu, Q. *Green Chem.* **2017**, *19*, 623.
 (i) Lu, G.-P.; Li, X.; Zhong, L.; Li, S.; Chen, F. *Green Chem.* **2019**, *21*, 5386.
 (j) Wu, P.-y.; Lu, G.-p.; Cai, C. *Green Chem.* **2021**, *23*, 396.
- [9] (a) Li, F.; Shan, H.; Kang, Q.; Chen, L. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5058.
 (b) Li, Q.; Fan, S.; Sun, Q.; Tian, H.; Yu, X.; Xu, Q. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 2966.
 (c) Li, F.; Shan, H.; Chen, L.; Kang, Q.; Zou, P. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 603.
 (d) Chen, M.; Zhang, M.; Xiong, B.; Tan, Z.; Lv, W.; Jiang, H. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 6028.
 (e) Yang, Q.; Wang, Q.; Yu, Z. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2305.
 (f) Chen, B.; Wang, L.; Gao, S. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5851.
 (g) Ramachandran, R.; Prakash, G.; Selvamurugan, S.; Viswanathamurthi, P.; Malecki, J. G.; Linert, W.; Gusev, A. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 11405.
 (h) Feng, B.; Li, Y.; Li, H.; Zhang, X.; Xie, H.; Cao, H.; Yu, L.; Xu, Q. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 6769.
 (i) Lu, G.; Xie, F.; Xie, R.; Jiang, H.; Zhang, M. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 2308.
 (j) Chen, C.; Cheng, H.; Yao, W.; Liang, J.; Zhang, R.; Hou, Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 1735 (in Chinese).
 (侯秋飞, 张锐, 梁洁媚, 姚维忠, 程华, 陈成, 有机化学, **2019**, *39*, 1735.)
- [10] (a) Yang, F.-L.; Wang, Y.-H.; Ni, Y.-F.; Gao, X.; Song, B.; Zhu, X.; Hao, X.-Q. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 3481.
 (b) Cao, X.-N.; Wan, X.-M.; Yang, F.-L.; Li, K.; Hao, X.-Q.; Shao, T.; Zhu, X.; Song, M.-P. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 3657.
 (c) Zhu, Z.-H.; Li, Y.; Wang, Y.-B.; Lan, Z.-G.; Zhu, X.; Hao, X.-Q.; Song, M.-P. *Organometallics* **2019**, *38*, 2156.
 (d) Cao, Z.; Qiao, H.; Zeng, F. *Organometallics* **2019**, *38*, 797.
 (e) Liang, Y.; Tan, Z.; Jiang, H.; Zhu, Z.; Zhang, M. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 4725.
 (f) Subramanian, M.; Midya, S. P.; Ramar, P. M.; Balaraman, E. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 8899.
- [11] (a) Ge, C.; Sang, X.; Yao, W.; Zhang, L.; Wang, D. *Green Chem.* **2018**, *20*, 1805.
 (b) Hu, W.; Zhang, Y.; Zhu, H.; Ye, D.; Wang, D. *Green Chem.* **2019**, *21*, 5345.
 (c) Cao, F.; Duan, Z.-C.; Zhu, H.; Wang, D. *Mol. Catal.* **2021**, *503*, 111391.
 (d) Cao, F.; Mao, A.; Yang, B.; Ge, C.; Wang, D. *New J. Chem.* **2021**, *45*, 6768.
- [12] (a) Wu, Q.; Pan, L.; Du, G.; Zhang, C.; Wang, D. *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 2668.
 (b) Huang, R.; Yang, Y.; Wang, D.-S.; Zhang, L.; Wang, D. *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 203.
 (c) Xu, Z.; Yu, X.; Sang, X.; Wang, D. *Green Chem.* **2018**, *20*, 2571.
 (d) Yao, W.; Duan, Z. C.; Zhang, Y.; Sang, X.; Xia, X. F.; Wang, D. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 5695.
 (e) Yang, Q.; Zhang, Y.; Zeng, W.; Duan, Z.-C.; Sang, X.; Wang, D. *Green Chem.* **2019**, *21*, 5683.
 (f) Yao, W.; Zhang, Y.; Zhu, H.; Ge, C.; Wang, D. *Chin. Chem. Lett.* **2020**, *31*, 701.
 (g) Tao, R.; Yang, Y.; Zhu, H.; Hu, X.; Wang, D. *Green Chem.* **2020**, *22*, 8452.
- [13] (a) Weekes, A. A.; Westwell, A. D. *Curr. Med. Chem.* **2009**, *16*, 2430.
 (b) Linney, I. D.; Buck, I. M.; Harper, E. A.; Kalindjian, S. B.; Pether, M. J.; Shankley, N. P.; Watt, G. F.; Wright, P. T. *J. Med. Chem.* **2000**, *43*, 2362.
 (c) Mortimer, C. G.; Wells, G.; Crochard, J. P.; Stone, E. L.; Bradshaw, T. D.; Stevens, M. F.; Westwell, A. D. *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 179.
- [14] Bolliger, J. L.; Oberholzer, M.; Frech, C. M. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 945.
- [15] Xie, J.; Zhang, H.; Li, S.; Wang, R.; Sun, X.; Zhou, M.; Zhou, J.; Lou, X. W.; Xie, Y. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 5807.
- [16] (a) Li, F.; Shan, H.; Kang, Q.; Chen, L. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5058.
 (b) Inamoto, K.; Hasegawa, C.; Kawasaki, J.; Hiroya, K.; Doi, T. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2643.
 (c) Zeng, W.; Dang, P.; Zhang, X.; Liang, Y.; Peng, C. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 31003.
 (d) Xie, Z.; Chen, R.; Ma, M.; Kong, L.; Liu, J.; Wang, C. *Appl. Organomet. Chem.* **2019**, *33*, e5124.
 (e) Li, S.; Li, X.; Li, Q.; Yuan, Q.; Shi, X.; Xu, Q. *Green Chem.* **2015**, *17*, 3260.
 (f) Xu, Y.; Li, B.; Zhang, X.; Fan, X. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 9637.
 (g) Li, F.; Shan, H.; Chen, L.; Kang, Q.; Zou, P. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 603.
 (h) Verma, S. K.; Acharya, B. N.; Ghorpade, R.; Pratap, A.; Kaushik, M. P. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 18783.
 (i) Chung, H.; Chung, Y. K. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 8533.
 (j) Kumar, N. V. A.; Kamath, S.; Gaonkar, S. L.; Shetty, N. S. *Orient. J. Chem.* **2016**, *32*, 1697.
 (k) Joyce, L. L.; Evindar, G.; Batey, R. A. *Chem. Commun.* **2004**, *446*.

(Fan, Y.)