

Y 型分子筛固载(1*S*,2*S*)-DPEN-Ru(TPP)₂ 催化苯乙酮不对称加氢

刘建红^{1,2,3} 夏 峰¹ 范彬彬¹ 李瑞丰^{*,1} 陈 华^{*,2}

(¹ 煤科学与技术教育部重点实验室,太原理工大学精细化工研究所,太原 030024)

(² 绿色化学与技术教育部重点实验室,
四川大学化学学院有机金属络合催化研究所,成都 610064)

(³ 山西大同大学化学与化工学院,大同 037009)

摘要: 采用自由配体法将(1*S*,2*S*)-DPEN(1,2-diphenyl-1,2-ethylene-diamine)-Ru(TPP)₂(TPP=三苯基膦,triphenylphosphine)配合物封装于 NaY 沸石分子筛超笼中,制备了(1*S*,2*S*)-DPEN-Ru(TPP)₂/Y 主客体材料((1*S*,2*S*)-DPEN=*meso*-1,2-二苯基-1,2-乙二胺)。采用等离子体发射光谱 ICP、粉末 X 射线衍射(XRD)、紫外光谱(UV-Vis)、氮吸附等物理化学手段对所制备材料进行了表征。结果表明,(1*S*,2*S*)-DPEN-Ru(TPP)₂ 配合物封装于 Y 型分子筛超笼中保持了原有的物理化学性能;作为苯乙酮不对称加氢催化剂,在优化条件下,苯乙酮的转化率可达 100%,(*R*)-苯乙醇的对映体过量值(ee 值)可达 61.0%。该催化剂具有良好的稳定性和重复使用性。

关键词: (1*S*,2*S*)-DPEN-Ru(TPP)₂/Y; NaY 分子筛; 不对称加氢; 苯乙酮

中图分类号: O614.821 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2009)06-0980-06

Asymmetric Hydrogenation of Acetophenone Catalyzed by Zeolite Y Encapsulated (1*S*,2*S*)-DPEN-Ru(TPP)₂ Complex

LIU Jian-Hong^{1,2,3} XIA Feng¹ FAN Bin-Bin¹ LI Rui-Feng^{*,1} CHEN Hua^{*,2}

(¹The Key Laboratory of Coal Science and Technology, Ministry of Education,
Institute of Special Chemicals, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

(²The Key Laboratory of Green Chemistry and Technology, Ministry of Education,
Institute of Homogeneous Catalysis, Sichuan University, Chengdu 610064)

(³College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi Datong University, Datong, Shanxi 037009)

Abstract: (1*S*,2*S*)-DPEN (1,2-diphenyl-1,2-ethylene-diamine)-Ru (TPP)₂ (TPP=triphenyl-phosphine) was encapsulated in the supercage of zeolite Y by the flexible ligand method, and characterized by ICP, XRD, UV-Vis, Low temperature N₂ adsorption and desorption. The results showed that the(1*S*, 2*S*)-DPEN-Ru(TPP)₂((1*S*, 2*S*)-DPEN=*meso*-1,2-Diphenylethylenediamine) was formed in the supercage of zeolite Y. As an asymmetric hydrogenation catalyst, the conversion of acetophenone and the enantiomeric excess value (ee value) of (*R*)-phenylethanol achieved 100% and 61.0%, respectively. The catalyst is with high stability and repeatability in the reaction without loss of activity and ee value.

Key words: (1*S*,2*S*)-DPEN-Ru(TPP)₂/Y; zeolite Y; asymmetric hydrogenation; acetophenone

潜手性酮的不对称加氢是合成纯手性仲醇的重要途径之一。在均相催化体系中,不对称加氢催化性

能高、反应条件温和,收到广泛认可^[1]。然而不对称加氢催化剂大多是贵重的过渡金属钌、铑、钯、铱等

收稿日期:2009-03-09。收修改稿日期:2009-04-21。

山西省自然科学基金(No.20041019)、山西省高等学校青年学术带头人项目(2006)资助。

*通讯联系人。E-mail: rli@tyut.edu.cn, scuhchen@163.com

第一作者:刘建红,男,32岁,讲师;研究方向:多相不对称催化。

的配合物,它们对空气敏感,容易氧化,使用后难与底物、产物分离,也难以回收利用^[2]。为解决这些弊端,均相催化剂多相化的研究日益受到关注^[3]。Tungler等^[4]利用(S)-脯氨酸修饰的无定型活性炭负载的Pd/C或Pt/C催化剂,催化苯乙酮不对称加氢,虽然产物的对映体过量值(ee值)低(仅为20.0%)但为多相催化不对称加氢奠定了基础。Wang等^[5]利用三苯基膦三间磺酸钠盐(Tris(3-sulfonatophenyl)phosphine,sodium salt,TPPTS)固定的Ru基催化剂,引入多种有机基团,在离子溶液中对苯乙酮及其衍生物进行了不对称加氢研究,获得了高的转化率(100%)的和高的ee值(85.1%)。黄艳轶等^[6]以 γ -Al₂O₃为载体负载钌基配合物催化苯乙酮不对称加氢,制备简单,催化剂的底物适应性强;但由于催化剂的流失,在循环四次后,转化率仅为原来的50%。Itsuno等^[7]制备了高分子树脂负载的Ru基催化剂,催化苯乙酮不对称加氢反应的ee值可达80.0%,但催化剂的稳定性尚待改进。如何采用一种简单的方法,制备具有高稳定性、高活性、高对映选择性、可重复使用、环境友好的多相不对称加氢催化剂依然是一个具有挑战意义的课题。

八面沸石(faujasite,FAU)分子筛具有1.2~1.3 nm的超笼,窗口尺寸0.74 nm左右,分子结构大于窗口尺寸的配合物在超笼中形成后难以逃逸,该类分子筛已拓展为多种主客体材料中富有吸引力的主体材料^[8-10]。在芳香酮不对称催化加氢反应中尚未有使用具有超笼结构沸石作为主体材料的报道。本文以NaY分子筛为主体材料,以具有良好不对称加氢催化性能的(1S,2S)-DPEN-RuCl₂(TPP)₂^[11]配合物为客体材料,采用自由配体法制备了(1S,2S)-DPEN-Ru(TPP)₂/Y主客体材料,对其进行了详细表征,并在苯乙酮不对称加氢反应中对其催化性能进行了考察,旨在揭示囚禁于沸石超笼中的(1S,2S)-DPEN-Ru(TPP)₂的不对称催化加氢性能,为不对称催化剂固载化的设计和制备提参考数据。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 (1S,2S)-DPEN-RuCl₂(TPP)₂的制备:

按照文献^[12]的方法,具体过程为:将0.1 g (0.38 mmol) 三氯化钌溶于25 mL甲醇中,加热回流30 min,冷却至室温,加入0.3 g(1.14 mmol)三苯基膦(TPP)(上海化学试剂有限公司,使用前重结晶),回流

5 h。有黑褐色结晶析出后,冷却至室温,氩气保护下过滤,用无水无氧乙醚洗涤3次,真空干燥,得到RuCl₂(TPP)₃(收率73.0%),然后在脱氧的二氯甲烷溶液中,分别加入新制得的0.25 g(0.26 mmol) RuCl₂(TPP)₃及0.085 g (0.40 mmol) 1,2-二苯基-1,2-乙二胺[(1S,2S)-DPEN],含量>98%,ee>98%,成都丽凯手性试剂有限责任公司],回流5 h,旋转蒸干溶剂,所得固体用无氧乙醚洗涤3次,即得(1S,2S)-DPEN-RuCl₂(TPP)₂。

1.1.2 负载型(1S,2S)-DPEN-Ru(TPP)₂/Y的制备:

将3.0 g活化后的NaY型沸石分子筛,加入到40.5 mL RuCl₃·xH₂O(浓度为7.32×10⁻³ mol·L⁻¹)溶液中,室温搅拌24 h,抽滤,用去离子水洗涤至滤液中无氯离子后干燥,得到所需的交换有金属Ru的Y型分子筛,记作RuY。

0.5 g RuY与0.045 g(0.17 mmol)三苯基膦在研钵中研磨混匀,在15 mL甲醇溶液中回流5 h,冷却至室温后,用无水无氧乙醚洗涤,去除多余的三苯基膦,抽滤至干;然后在氩气保护下,二氯甲烷溶液中原位与0.02 g(0.1 mmol) (1S,2S)-DPEN反应5 h,旋转蒸发溶剂后用二氯甲烷和甲醇混合溶剂洗涤,随后用异丙醇溶液抽提至滤液无色;最后用0.1 mol·L⁻¹的NaCl溶液交换未配位的Ru,用去离子水洗涤至滤液中没有氯离子,抽滤至干,60℃真空干燥6 h,所得固体粉末为(1S,2S)-DPEN-Ru(TPP)₂/Y催化剂。经等离子体发射光谱(ICP)分析测定,该样品中Ru的含量为0.27wt%。

1.2 催化剂的表征

等离子体发射光谱 ICP(Inductively Coupled Plasma)采用美国热电公司,全谱直读型IRIS Adv电感耦合等离子体原子发射光谱仪,扫描范围160~800 nm,分辨率:0.008,射频功率:750~1570。粉末XRD衍射采用日本理学Rigaku D/max-2500型X射线衍射仪,Cu阳极靶,工作电压40 kV,电流100 mA,K α 射线,Ni滤波片滤波(λ =0.154 18 nm),闪烁计数器,测量角度5°~35°,步长2°·min⁻¹。UV-Vis采用美国Varian Cary-300型双狭缝紫外衍射仪测定,扫描范围为200~800 nm,扫描狭缝为1.00 nm,以BaSO₄为标准白板调零,扫描速度为600 nm·min⁻¹。低温N₂吸附-脱附测量使用Micromeritics ASAP-2010型比表面和孔隙率测定仪,比表面积由BET方法计算,孔容采用t-plot方法计算。

1.3 催化反应

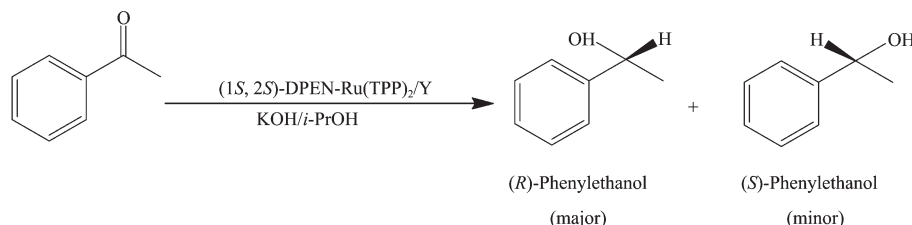
在60 mL不锈钢反应釜中加入0.025 g(1S,2S)-

DPEN-Ru(TPP)₂/Y, 0.1 mL 苯乙酮(0.85 mmol, 底物, 含量 ≥ 99%, 上海化学试剂有限责任公司, 使用前重蒸), 2 mL KOH-异丙醇溶液($c_{\text{KOH}}=0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$); 用氢气置换 5 次, 然后将氢气压力升至 4.0 MPa, 磁力搅拌下, 40 °C 反应 3.5 h。催化反应结束后, 将反应釜冷却至室温, 解除压力, 反应混合物经高速离心使催化剂与产物分离。催化剂用异丙醇洗涤后重复使用, 反应液通过简单硅胶柱, 使用 GC-960 型气相色谱

仪进行分析, 手性毛细管色谱柱 $\beta\text{-CD}^{\text{TM}}$ (25 m × 0.25 mm × 0.15 m, 美国 Supelco 公司), 柱温 120 °C, 分流比为 50, 检测器温度 220 °C, 气化室温度 250 °C, 氢火焰离子化检测器检测。产物的 ee 值按下式计算:

$$ee = \frac{c_R - c_S}{c_R + c_S} \times 100\%,$$

催化反应如图式 1 所示:



Scheme 1 Enantioselective hydrogenation of acetophenone on (1S,2S)-DPEN-Ru(TPP)₂/Y

2 结果与讨论

2.1 催化剂的合成与表征

图 1 为所制备样品的 XRD 图。从图 1 可以看到, 同 NaY、离子交换制备的 RuY 相比, (1S,2S)-DPEN-Ru(TPP)₂/Y 仍保持了 Y 型分子筛的拓扑结构, 只是衍射峰 I_{220} 和 I_{311} 强度之比发生了变化, 封装配合物后的 I_{220}/I_{311} 比值小于封装前。这一现象同 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ 在 Y 型分子筛超笼封装时观察到的现象相一致^[13], 是 Y 型分子筛超笼中封装大尺寸金属配合物的一个有利佐证, 说明采用自由配体法可以有效地将 (1S,2S)-DPEN-Ru(TPP)₂ 封装于 Y 型分子筛的超笼中。

图 2 是 RuY、(1S,2S)-DPEN-Ru(TPP)₂/Y 和 (1S,

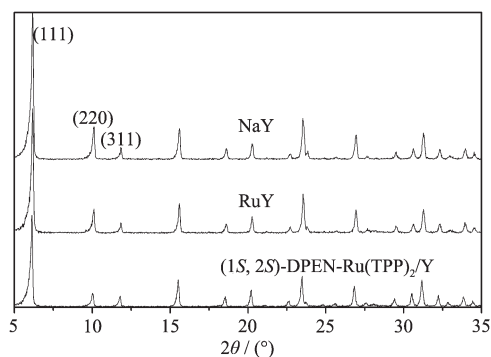


图 1 NaY、RuY 和 (1S,2S)-DPEN-Ru(TPP)₂/Y 的 XRD 衍射图

Fig.1 XRD patterns of NaY, RuY and (1S,2S)-DPEN-Ru(TPP)₂/Y

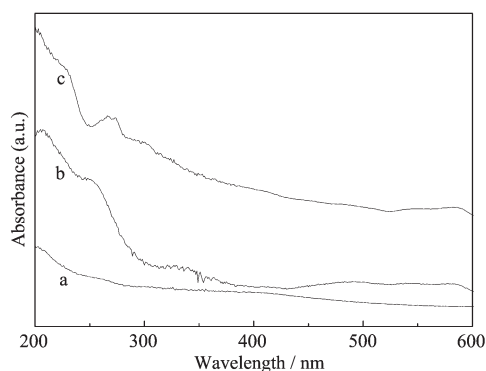


图 2 RuY(a)、(1S,2S)-DPEN-RuCl₂(TPP)₂ (b) 和 (1S,2S)-DPEN-Ru(TPP)₂/Y(c) 的 UV-Vis 谱图

Fig.2 UV-Vis spectra of RuY(a), (1S,2S)-DPEN-RuCl₂(TPP)₂ (b) and (1S,2S)-DPEN-Ru(TPP)₂/Y(c)

2S)-DPEN-RuCl₂(TPP)₂ 的 UV-Vis 图。从图中可以看出 RuY 在 300 nm 以上没有吸收峰, 而 (1S,2S)-DPEN-RuCl₂(TPP)₂ 在 205, 245~265 和 310~330 nm 处出现 3 个吸收谱带, 其中在 205 和 245~265 nm 处的吸收峰, 归属于配体三苯基膦中苯环的 $\pi\text{-}\pi^*$ 跃迁, 而 310~330 nm 处的吸收峰为配体到中心离子的电子跃迁。同 (1S,2S)-DPEN-RuCl₂(TPP)₂ 相比, 封装于 Y 型分子筛中的 (1S,2S)-DPEN-Ru(TPP)₂/Y 受载体超笼的影响, 紫外吸收发生了蓝移。这一现象同金属酞菁封装于 Y 型分子筛中所表现的现象相一致, 这是由于金属配合物尺寸较大, 在 Y 型分子筛的超笼中发生扭曲所致^[14]。这也为 (1S,2S)-DPEN-Ru(TPP)₂ 封装于 Y 型分子筛中提供了证据。

RuY 和 (1S,2S)-DPEN-Ru(TPP)₂/Y 的 N₂ 吸附测

定结果表明,比表面积由 $S_{\text{BET}(\text{RuY})}=568 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 下降到 $S_{\text{BET}[(1*S*,2*S*)-\text{DPEN-Ru}(\text{TPP})_2/\text{Y}]}=337 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔容由 $V_{(\text{RuY})}=0.315 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 下降到 $V_{[(1*S*,2*S*)-\text{DPEN-Ru}(\text{TPP})_2/\text{Y}]}=0.198 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这是由于生成的(1*S*,2*S*)-DPEN-Ru(TPP)₂ 占据了分子筛超笼一定的空间,此现象为(1*S*,2*S*)-DPEN-Ru(TPP)₂ 封装在 Y 型分子筛的超笼中提供了有力证明。

2.2 催化性能考察

2.2.1 RuY 及催化剂的催化反应结果

表 1 为 RuY、(1*S*,2*S*)-DPEN-Ru(TPP)₂/Y 和(1*S*,

表 1 苯乙酮在 RuY、(1*S*,2*S*)-DPEN-Ru(TPP)₂/Y 和(1*S*,2*S*)-DPEN-RuCl₂(TPP)₂ 催化剂上的不对称加氢

Table 1 Asymmetric hydrogenation of acetophenone on RuY, (1*S*,2*S*)-DPEN-Ru(TPP)₂/Y and (1*S*,2*S*)-DPEN-RuCl₂(TPP)₂

Catalyst	Conversion / %	ee / %	Configuration
RuY	3.1	0.0	(-)
(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)-DPEN-Ru(TPP) ₂ /Y	100	54.0	(<i>R</i>)
(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)-DPEN-RuCl ₂ (TPP) ₂ [*]	100	73.9	(<i>R</i>)

Reaction conditions: acetophenone, 0.1 mL(0.85 mmol); catalyst, 25 mg; $P_{\text{H}_2}=4.0 \text{ MPa}$; KOH-isopropylol($c_{\text{KOH}}=0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 2 mL; temperature, 40 °C; reaction time, 3.5 h

^{*}Catalyst used: 2 mg instead of 25 mg

2.2.2 反应时间对催化剂催化性能的影响

苯乙酮转化率和产物 ee 值随反应时间的变化如图 3 所示。在 40 °C, 异丙醇作溶剂, (1*S*,2*S*)-DPEN-Ru(TPP)₂/Y 催化苯乙酮不对称加氢, 主产物为(*R*)-苯乙醇。随着反应时间的延长, 苯乙酮逐步转化完全, 产物的 ee 值基本保持在 54%, 在反应进行 3.5 h 后, 苯乙酮转化完全。

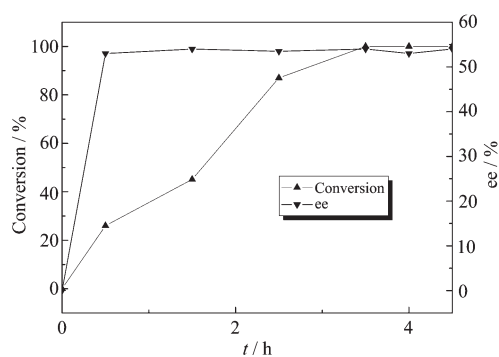


图 3 反应时间对苯乙酮不对称加氢反应的影响

Fig.3 Effect of reaction time on the asymmetric hydrogenation of acetophenone on (1*S*, 2*S*)-DPEN-Ru(TPP)₂/Y

2.2.3 温度和氢气压力对催化反应的影响

温度和氢气压力对苯乙酮不对称催化加氢反应的影响如表 2 所示。结果表明, 随着反应温度的升高, (1*S*,2*S*)-DPEN-Ru(TPP)₂/Y 的催化活性逐步提高,

2*S*)-DPEN-RuCl₂(TPP)₂ 对苯乙酮不对称加氢催化反应的结果。从表 1 可见, 均相催化剂(1*S*,2*S*)-DPEN-RuCl₂(TPP)₂ 在异丙醇溶液中显示出高的活性和对映选择性, 转化率和 ee 值分别达到 100%和 73.9%, 表现出均相催化剂的显著特点。在同样的反应条件下 (1*S*,2*S*)-DPEN-Ru(TPP)₂/Y 也可使苯乙酮的转化率达到 100%, ee 值达到 54.0%, ee 值的变化与封装在 Y 型分子筛中的配合物发生扭曲有关。

ee 值随着温度的升高逐渐下降。在 10 °C 时, 催化剂反应活性较低, 反应 3.5 h 转化率只有 18.6%, 却获得了高的 ee 值(61.0%), 反应时间延长到 28 h 后, 苯乙酮转化完全, ee 值仍保持在 61.0%。在 40 °C 时, (1*S*,2*S*)-DPEN-Ru(TPP)₂/Y 的催化活性高, 底物全部转化, ee 值达到 54.0%。继续升高温度产物 ee 值下降速度加快, 这是由于温度升高使产物对映异构体的能级差变小, 降低了产物的对映选择性^[15]。表 2 的结果也表明, 反应温度为 40 °C 时, 随着氢气压力的增加, 由于吸附在催化剂表面的活性氢数目增多, 催化活性增加; 当氢气压力达到 4 MPa 时, 苯乙酮转化率达到 100%。对映选择性随压力的增大变化不明显。在此反应体系中, (1*S*,2*S*)-DPEN-Ru(TPP)₂/Y 作催化剂, KOH-异丙醇为溶剂, 在不加氢气的情况下, 苯乙酮没有发生转化, 由此可见在此体系中苯乙酮所发生的是不对称加氢反应。

2.2.4 溶剂对反应的影响

溶液中进行的多相不对称加氢反应是一个溶剂-反应物-催化剂-氢气之间相互作用的复杂过程, 溶剂对反应的影响非常显著^[16]。在芳香酮的不对称加氢催化体系中, 通常选择醇类作为反应溶剂^[1a], 在所选择的甲醇、乙醇、95%乙醇和异丙醇这 4 种溶剂中催化加氢活性的差异不大, 但以异丙醇作溶剂时, 对映选择性最好。对比无水乙醇和 95%乙醇中的反

应结果表明,水的存在对催化剂的活性和对映选择性均会造成不利影响(见表 3)。

2.2.5 催化剂的重复使用

以 (1*S*,2*S*)-DPEN-Ru(TPP)₂/Y 为催化剂,在异丙醇的 KOH 溶液中,考察了催化剂的重复使用情况,结果如表 4 所示。(1*S*,2*S*)-DPEN-Ru(TPP)₂/Y 经多次循环使用,无论是活性还是 ee 值均保持了其原有的

催化性能。反应后的异丙醇溶液中未检测到钌离子和配体的存在,这说明在反应后 (1*S*,2*S*)-DPEN-Ru(TPP)₂ 配合物没有发生流失。结果表明所制备的催化剂具有良好的稳定性,可重复使用,这一特性同所选用的 Y 型分子筛主体的结构特点有密切关系。在循环反应进行到六次以后,由于固体催化剂的少量损失,活性略有降低。

表 2 反应温度和氢气压力对催化苯乙酮不对称加氢反应的影响

Table 2 Effect of temperature and hydrogen pressure on asymmetric hydrogenation of acetophenone via (1*S*,2*S*)-DPEN-Ru(TPP)₂/Y

Temperature / °C	Pressure / MPa	Conversion / %	ee / %	Configuration
10	4.0	18.6	61.0	(<i>R</i>)
10*	4.0	100	61.0	(<i>R</i>)
15	4.0	43.2	58.3	(<i>R</i>)
25	4.0	79.1	57.0	(<i>R</i>)
30	4.0	86.3	57.0	(<i>R</i>)
40	4.0	100	54.0	(<i>R</i>)
40	No hydrogen	0	0	(-)
40	1.0	76.3	55.0	(<i>R</i>)
40	3.0	86.2	53.0	(<i>R</i>)
40	4.0	100	54.0	(<i>R</i>)

The reaction conditions are the same as those in Table 1 except the temperature and pressure.

*Reaction time: 28 h

表 3 不同溶剂对苯乙酮不对称加氢反应的影响

Table 3 Effect of different solvent on the asymmetric hydrogenation of acetophenone via (1*S*,2*S*)-DPEN-Ru(TPP)₂/Y

Solvent	Conversion / %	ee / %	Configuration
CH ₃ OH	100	52.5	(<i>R</i>)
EtOH	100	50.2	(<i>R</i>)
95% ethanol	90.7	43.0	(<i>R</i>)
<i>i</i> -PrOH	100	54.0	(<i>R</i>)

Except the solvent, the other reaction conditions are shown in Table 1

表 4 (1*S*,2*S*)-DPEN-Ru(TPP)₂/Y 催化苯乙酮不对称加氢重复使用情况

Table 4 Recycling of (1*S*,2*S*)-DPEN-Ru(TPP)₂/Y in asymmetric hydrogenation of acetophenone

Run	Conversion / %	ee / %	Configuration
1	100	54.0	(<i>R</i>)
2	100	54.0	(<i>R</i>)
3	100	53.0	(<i>R</i>)
4	98.6	53.5	(<i>R</i>)
5	97.4	54.1	(<i>R</i>)
6	98.7	53.7	(<i>R</i>)

Reaction conditions are the same as those in Table 1

3 结 论

采用自由配体法将(1S,2S)-DPEN-Ru(TPP)₂配合物有效地封装于Y型分子筛的超笼中,实现了均相催化剂的多相化。对所制备的固载型催化剂(1S,2S)-DPEN-Ru(TPP)₂/Y在催化苯乙酮不对称加氢反应中进行了考察,结果表明(1S,2S)-DPEN-Ru(TPP)₂/Y催化活性同均相的(1S,2S)-DPEN-RuCl₂(TPP)₂相当,配合物在分子筛超笼中发生扭曲影响了产物 ee 值的提高。所制备的催化剂具有良好的稳定性,可重复使用。

致谢:感谢教育部“四川大学接收博士研究生国内访学”项目对本工作的资助。

参考文献:

- [1] (a) Takeshi O, Hirohito O, Shohei H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**,**117**:2675~2676
(b) Ohkuma T, Koizumi M, Muniz K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**124**:6508~6509
(c) Cao P, Zhang X M. *J. Org. Chem.*, **1999**,**64**:2127~2729
(d) Noyori R(野依良治). *Chemistry(Huaxue Tongbao)*, **2002**,**6**:363~372
- [2] Fraile J M, Garca J I, Mayoral J A. *Chem. Rev.*, **2009**,**109**(2):360~417
- [3] (a) Blaser H U, Jallet H P, Spindler F, et al. *J. Mol. Catal. A*, **1996**,**107**:85~94
(b) Liu G H, Yao M, Wang J Y, et al. *Adv. Synth. Catal.*, **2008**,**350**(10):1464~1468
(c) Liu P N, Gu P M, Wang F, et al. *Org. Lett.*, **2004**,**6**(2):169~172
- [4] Tungler A, Tarnai T, Mathe T, et al. *J. Mol. Catal.*, **1991**,**67**(2):277~282
- [5] Wang J B, Fen J, Qin R X, et al. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2007**,**18**(14):1643~1647
- [6] HUANG Yan-Yi(黄艳轶), MA Hong-Xia(马红霞), XIONG Wei(熊伟), et al. *Chinese J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2004**,**25**(12):962~966
- [7] Itsuno S, Tsuji A, Takahashi M. *Tetrahedron Lett.*, **2003**,**44**(19):3825~3828
- [8] Jacob C R, Varkey S P, Ratnasamy P. *Microporous Mesoporous Mater.*, **1998**,**22**(1~3):465~474
- [9] JIN Chun(晋春), JIA Yin-Juan(贾银娟), WANG Bao-Jun(王宝俊), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(8):947~952
- [10] YANG Huan-Xin(杨槐馨), MA Jing-Hong(马静红), LI Rui-Feng(李瑞丰), et al. *Chinese J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2002**,**23**(1):51~55
- [11] TAO Ming(陶明), XIONG Wei(熊伟), CHEN Hua(陈华), et al. *Chinese J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2006**,**27**(12):1107~1110
- [12] Hallman P S, Stephenson T A, Wilkinson G. *Inorg. Synth.*, **1970**,**12**:237~240
- [13] Umemura Y, Minai Y, Tominaga T. *J. Phys. Chem. B*, **1999**,**103**:647~65
- [14] Elvira A, Avelino C, Vicente F, et al. *Appl. Catal. A*, **1999**,**181**(2):305~312
- [15] XIONG Wei(熊伟), MA Hong-Xia(马红霞), CHEN Hua(陈华), et al. *Chem. J. Chin. Univ. (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2002**,**23**(9):1758~1762
- [16] Knowles W S, Noyori R. *Acc. Chem. Res.*, **2007**,**40**:1238~1239