

负载型磺酸化席夫碱二-邻苯甲醛乙二胺(Salen)-Mn(III) 配合物催化不对称环氧化反应

徐国津¹ 唐玉海¹ 魏赛丽¹ 孙 杨^{*,1} 傅 强²

(¹ 西安交通大学理学院分析科学研究所, 西安 710061)

(² 西安交通大学医学院, 西安 710061)

摘要: 设计了负载型催化剂/离子液体体系:磺酸化席夫碱二-邻苯甲醛乙二胺(Salen)-Mn(III)配合物中 5, 5'-磺酸根通过氢键作用分别负载于硅胶和硅藻土,再分散于亲水性离子液体 1-正丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(BMImBF₄)或憎水性离子液体 1-正丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐(BMImPF₆)中。研究了此催化体系对苯乙烯和 α -甲基苯乙烯的不对称环氧化反应,结果表明此体系减少了催化剂的流失,催化体系可循环五次;扩大了手性诱导能力,对映体过量值(ee)可达 100%;其中负载型催化剂/BMImBF₄ 体系比负载型催化剂/BMImPF₆ 体系表现出更好的催化性能。

关键词: 离子液体;磺酸化;Salen-Mn(III);不对称环氧化

中图分类号: O614.7+11

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)08-1359-07

Enantio-Selective Epoxidation Catalyzed by Supported Sulphonato-Salen-Mn(III) Complex in Ionic Liquid

XU Guo-Jin¹ TANG Yu-Hai¹ WEI Sai-Li¹ SUN Yang^{*,1} FU Qiang²

(¹Institute of Analytical Sciences, School of Sciences, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710061)

(²Medical School, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710061)

Abstract: A catalytic system was developed by the initial immobilization of sulphonato-Salen-Mn(III) complex on two silica-supports through the linkage of hydrogen bonding anchored on the 5,5'-positions of 2,2'-Ethylenebis(nitrilomethylidene)bisphenol (salen) ring and the subsequent dispersion of supported catalysts into hydrophilic ionic liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (BMImBF₄) or hydrophobic ionic liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (BMImPF₆). The enantioselective epoxidation of styrene and α -methylstyrene is studied in this catalytic system and the experimental results indicate that the system can be circulated for five times and the catalyst leaching is minimized. Moreover, the system can increase chiral induction with an enantiomeric excess of 100%. The catalytic performance in BMImBF₄ is better than that in BMImPF₆.

Key words: ionic liquid; sulphonation; salen-Mn(III); enantioselective epoxidation

手性环氧化合物不但是许多天然产物的活性中心,而且是一种重要的有机反应中间体。因为它具有 2 个手性碳,通过选择性开环和官能团转换,可以方便地合成许多有价值的手性化合物^[1,2]。在化学拆分、

手性源合成、不对称催化等各类方法中,不对称催化是最经济的方法。

1980 年,Sharpless^[3]等进行了烯丙醇不对称环氧化的合成,此催化体系对官能团烯烃的环氧化可

收稿日期:2009-04-08。收修改稿日期:2009-06-02。

西安交通大学校长科研基金项目(No.01380011)资助。

*通讯联系人。E-mail:tyh57@mail.xjtu.edu.cn

第一作者:徐国津,男,26 岁,硕士研究生;研究方向:不对称合成与催化。

获得理想的结果;10年后,Jacobsen^[4]和 Katsuki^[5]分别研究了手性席夫碱二-邻苯甲醛乙二胺[2,2'-Ethylenebis(nitrilomethylidene)bisphenol (*N,N'*-Ethylenebissalicylimine)](Salen)-Mn(III)化合物对非官能团烯烃的不对称环氧化,取得令人欣喜的效果。这两种催化体系都属于均相催化,对映体选择性好,但是催化剂与产物难以分离,不利于循环使用;将催化剂负载于分子筛^[6]、高聚物^[7]、粘土^[8]、或硅土^[9]等载体上,可以实现其与产物的简单分离,但是负载后往往存在催化剂流失的问题,催化剂活性降低。

鉴于此,许多研究者从反应介质着手,研究具有不挥发、热稳定性较高、易于回收等特点的离子液体^[10]。目前离子液体作为反应介质在 Diels-Alder^[11]、Friedel-Crafts^[12]、催化加氢和 Heck^[13]以及不对称环氧化^[14]等反应中表现出了优良的特性。离子液体可负载具有极性的催化剂,含有催化剂的离子液体也易于从产物中分离。但是据文献报道^[15],反应结束后,用正己烷萃取离子液体相(包含催化剂)中的环氧化产物,通过对粗产物的傅立叶变换红外光谱(FIR)检测,发现极少量的 Salen-Mn(III)催化剂溶于正己烷相,催化剂活性也会降低。

本课题小组之前已设计出负载型催化剂/离子液体体系,并取得了一定的研究成果^[16]:首先将磺酸化 Salen-Mn(III)催化剂负载于硅胶和硅藻土,然后再将此分散于离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐(BMImPF₆)中,并初步考察了此体系的催化性能,结果较理想。为进一步深入探索此体系的催化效果,又将负载型催化剂分散于另一种离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑四氟磷酸盐(BMImBF₄)中。两种离子液体的性质不同,BMImPF₆表现为憎水性,而 BMImBF₄表现为亲水性^[17]。据此来考察两种不同性质的离子液体对反应体系的影响。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

实验仪器:原子吸收光谱仪,型号为 WFX-1E2; Shimadzu 高效液相色谱仪,包括 SPD-10Atp 输液泵,SPD-10Avp 紫外分光检测器,Rheodyne7721 进样阀,色谱柱为 Daicel Chiralcel OD-H(5 μ m,4.6 $\times$ 250 mm);色谱条件:流动相配比为正己烷:异丙醇=99:1(V/V);流速为 0.5 mL $\cdot$ min⁻¹,柱压为 2.5 MPa;柱温 25 $^{\circ}$ C。

载体:硅藻土(天津市科密欧化学试剂公司)和

硅胶(青岛海洋化工厂),规格为 74~149 μ m,需在 150 $^{\circ}$ C 活化 10 h 后使用;Jacobsen 型催化剂[(*R,R*)-*N,N'*-双(3,5-二叔丁基亚水杨基)-1,2-环己二胺]氯化锰(III)按文献合成^[18],苯乙烯(99%), α -甲基苯乙烯(99%),1-丁基-3-甲基咪唑氯化鎓盐(BMImCl,99%),四氟硼酸钠(99%),六氟磷酸钠(99%)均购自 Alfa Aesar 试剂公司。磷酸氢二钠购于国药集团化学试剂有限公司,次氯酸钠购于西安试剂厂,所用试剂均为分析纯。

1.2 催化剂与离子液体的制备

1.2.1 负载于硅藻土的磺酸化 Salen-Mn(III)催化剂的制备

磺酸化 Salen-Mn(III)催化剂按文献报道方法合成^[19],合成路线如图 1。室温下,将 500 mg 磺酸化 Salen-Mn(III)配合物加入到 100 mL 乙腈中,超声 1 h,加入 3 g 活化的硅藻土,100 $^{\circ}$ C 回流 24 h 后,离心,用乙腈洗涤至上清液颜色消失,得棕色固体,室温干燥。通过原子吸收光谱法(AAS)分析得硅藻土中催化剂的负载量为 0.174 mmol $\cdot$ g⁻¹。

1.2.2 负载于硅胶的磺酸化 Salen-Mn(III)催化剂的制备

此催化剂的合成过程与负载于硅藻土的磺酸化 Salen-Mn(III)催化剂的合成过程相同,最终得到暗棕色固体。通过 AAS 分析得硅胶中催化剂的负载量为 0.176 mmol $\cdot$ g⁻¹。

1.2.3 离子液体 BMImBF₄ 的制备

室温下,在 50 mL 丙酮中加入 9.3 g BMImCl 和 5.83 g 四氟硼酸钠,搅拌 24 h 后,过滤,减压蒸出溶剂,得产物。

用超临界 CO₂ 萃取精制得到高纯度(HPLC 检测纯度大于 97%)的离子液体。离子液体纯度的测定采用 HPLC 的方法,具体操作条件如下:Hypseil ODS2 (250 mm $\times$ 4.6 i.d. 5 μ m);流动相为甲醇-缓冲溶液(体积比 15:85,缓冲溶液 pH=3)。流速为 0.8 mL $\cdot$ min⁻¹,SPD-10Avp 紫外分光检测器,最大吸收波长为 212 nm。

1.3 非官能团烯烃的不对称环氧化反应^[20]

水相:4 mL Na₂HPO₄(0.05 mol $\cdot$ L⁻¹)加入到预冷(0 $^{\circ}$ C)的 NaClO 水溶液中(0.58 mol $\cdot$ L⁻¹,10 mL),再用 1 mol $\cdot$ L⁻¹ HCl 溶液和 1 mol $\cdot$ L⁻¹ NaOH 溶液调节 pH 值至 11.3,并将此混合液平均分成 5 份,待用。

反应介质分 3 类:Ⅰ离子液体 BMImPF₆ Ⅱ离子液体 BMImBF₄ Ⅲ CH₂Cl₂,用量均为 10 mL。使用离

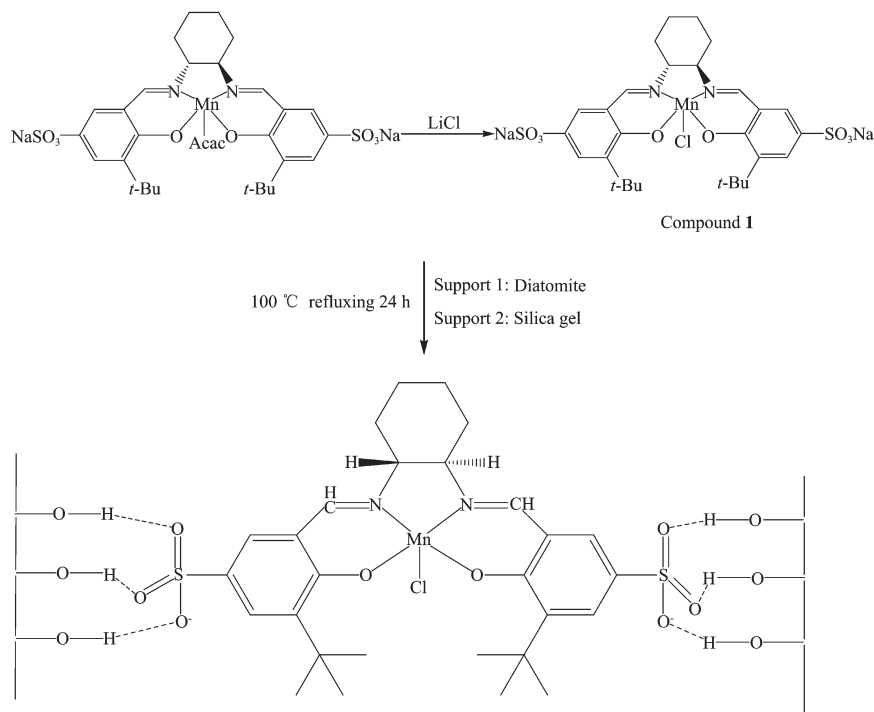


图 1 磺酸化 Salen-Mn(III)催化剂负载于载体的制备路线

Fig.1 Scheme for preparation of chiral sulphonato-Salen-Mn(III) complex immobilized on silica-supports

子液体时,为了使离子液体与催化剂充分混合,需预先常温下搅拌 1 d。以 I 和 II 为反应介质的负载型催化剂/离子液体体系如图 2 所示。

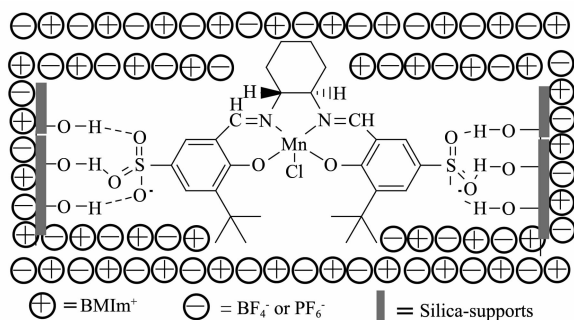


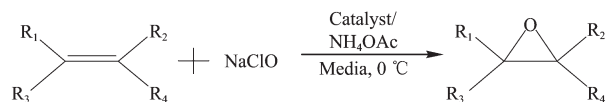
图 2 负载型催化剂/离子液体体系

Fig.2 System of Sulphonato-Salen-Mn(III) Complex in Ionic liquid

反应过程:在剧烈搅拌下将催化剂(0.2 mmol)和轴向配体 NH_4OAc (0.4 mmol)加入到反应介质中,然后分别加入已预冷(0 °C)的烯烃(2 mmol,苯乙烯或 α -甲基苯乙烯)和水相,在 0 °C 下反应,用薄层色谱法(TLC)监测至反应结束。薄层色谱展开(silica gel GF₂₅₄ 2 cm $\times$ 5 cm),展开剂配比为石油醚:二氯甲烷=2:1(V/V)。

对于反应介质 I 和 II,60 mL 正己烷加入到反应混合物,三相系统形成,为有机相(正己烷相,上层),水相(中间层)和离子液体相(底层)。分离正己烷

相,浓缩,柱层析硅胶(洗脱剂配比为石油醚:二氯甲烷=2:1(V/V))纯化,减压蒸出溶剂,得环氧化产物,同时分离出含有催化剂的离子液体相,以备循环使用对于反应介质 III,过滤得催化剂(用于循环使用),并用 30mL CH_2Cl_2 洗涤,分离有机层,分别用蒸馏水和饱和食盐水洗涤,无水 MgSO_4 干燥,过滤,通过柱层析硅胶(洗脱剂配比为石油醚:二氯甲烷=2:1(V/V))纯化,减压蒸出溶剂,得环氧化产物。不对称环氧化反应式如图3 所示。

Reaction media I: BMImPF₆ II: BMImBF₄ III: CH_2Cl_2 图 3 在反应介质 I, II, III 中,苯乙烯和 α -甲基苯乙烯的不对称环氧化反应Fig.3 Enantioselective epoxidation of styrene and α -methylstyrene in media I, II and III

2 结果与讨论

2.1 负载型磺酸化 Salen-Mn(III)配合物红外图谱分析

对于负载型磺酸化 Salen-Mn(III)配合物进行了 FTIR 表征,化合物 1(图 1 所示)在 1 636 cm^{-1} 处出现 C=N 的特征伸缩振动吸收峰,1 560 cm^{-1} 处的谱峰

归属为 C-O 的振动吸收峰, 1024 和 1120 cm^{-1} 处的谱峰分别为 SO_3^- 的对称伸缩和不对称伸缩振动吸收峰, 化合物 **1** 的这些特征吸收峰在两种负载型催化剂中都表现出来, 只是存在微小位移, 表明化合物 **1** 有效的负载于硅胶和硅藻土上^[19,21]。

负载于硅藻土和硅胶的催化剂 **1** 和催化剂 **2** 与化合物 **1** 相比, SO_3^- 的伸缩振动吸收峰发生了红移, 这是因为形成氢键后, 氧原子 s 轨道上的电子反馈到载体中的硅烷醇羟基上, 从而降低了 SO_3^- 的振动频率, 吸收峰向低波数移动, 表明化合物 **1** 是通过氢键负载于硅胶和硅藻土, 3446 cm^{-1} 处的吸收峰归属为 $-\text{SO}_3\cdots\text{HOSi}$ 。

2.2 反应时间的考察

通过薄层色谱(TLC)监测反应程度(如图 4 所示), HPLC 测定 ee 值, 得到结果见表 1。负载于硅胶/硅藻土 Salen-Mn(III) 催化剂与 Jacobsen 催化剂催化的不对称环氧化反应 2 h 基本结束。由此可知前者与 Jacobsen 催化剂的催化速率相当, 但是前者所得

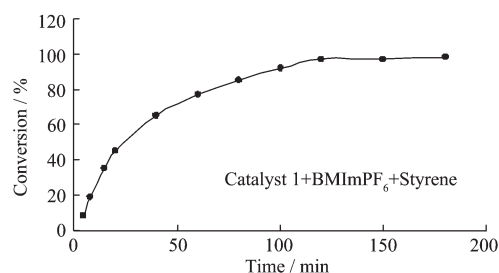


图 4 TLC 监测苯乙烯的不对称催化反应中时间和转化率的关系

Fig.4 Relationship between time and conversion rate in enantioselective epoxidation reaction of styrene monitored by TLC

到的 ee 值相对较高, 机理可能是磺酸化 Salen-Mn(III) 配合物通过氢键作用负载于硅胶/硅藻土, 一定程度上稳定了 Salen 平面结构, 从而有利于烯烃从锰氧键的侧面、平行于 Salen 平面的方向进攻, 提高了对映体选择性和区域选择性。

表 1 不同反应体系中在烯烃不对称环氧化反应中的催化性能

Table 1 Catalytic performance of different catalysts for enantioselective epoxidation of olefins in different media^a

Reaction extente	Media ^b	Alkene	Catalyst ^d	Time / h	ee^f / % (Yield ^g / %)
1	I	A ^c	Jacobsen Catalyst	2	88(99)
2			Catalyst 1	2	95(95)
3			Catalyst 2	2	100(87)
4		B ^c	Jacobsen Catalyst	2	91(70)
5			Catalyst 1	2	95(81)
6			Catalyst 2	2	100(63)
7	II	A ^c	Jacobsen Catalyst	2	64(45)
8			Catalyst 1	2	97(85)
9			Catalyst 2	2	100(84)
10		B ^c	Jacobsen Catalyst	2	89(73)
11			Catalyst 1	2	96(89)
12			Catalyst 2	2	100(90)

^aReaction conditions: substrate(2 mmol), catalyst(0.2 mmol), NH_4OAc (0.4 mmol), NaClO (5.8 mmol);

^bTwo reaction media: (I) BMImPF₆ (II) BMImBF₄;

^cA: styrene, B: α -methylstyrene;

^dCatalyst 1: catalyst immobilized on diatomite, Catalyst 2: catalyst immobilized on Silica gel;

^eReaction extent was monitored by TLC;

^fAverage value of 3 runs as determined by HPLC over a chiral OD-H column;

^gAverage yield of 3 runs as determined by HPLC for the epoxidation reaction.

2.3 负载型催化剂在催化体系中的流失问题

通过 FTIR 方法检测萃取剂(正己烷)中是否含有催化剂的方式来考察磺酸化 Salen-Mn(III) 配合物的流失情况, 见表 2。

通过 System 1 和 System 3 对比可看出在使用相同的负载型催化剂时, 以二氯甲烷为反应介质时, 第 1 次和第 2 次循环过程中, 萃取剂没有检测到催化剂, 说明磺酸化 Salen-Mn(III) 催化剂通过氢键作用

表 2 考察萃取剂中是否存在催化剂
Table 2 Catalysts residues in the extractant

Cycle	System 1	System 2	System 3
	Ⅲ ^a	I / II ^a	I / II ^a
	Catalyst ^b 1 or 2	Jacobsen Catalyst	Catalyst ^b 1 or 2
1	No	No	No
2	No	No	No
3	Yes	Yes	No
4	Yes	Yes	No
5	Yes	Yes	No

^a I: BMImPF₆; II: BMImBF₄; Ⅲ: CH₂Cl₂;

^b Catalyst 1: Catalyst immobilized on diatomite; Catalyst 2: Catalyst immobilized on Silica gel.

有效的负载于硅胶/硅藻土,但循环第 3 次后检测到催化剂,说明部分氢键断裂,催化剂从反应介质中流失;通过 System 2 和 System 3 对比可看出在使用相同的反应介质离子液体时, Jacobsen 催化剂在前 2 次循环中能很好的分散在离子液体中,但随着循环次数的增加,催化剂出现流失现象。而以离子液体为反应介质,负载于硅胶/硅藻土磺酸化 Salen-Mn(III)催化剂在 5 次循环过程中,萃取剂中均没有检测到催化剂,据此可知催化剂没有从体系中流失,可见负载型催化剂/离子液体体系有效的提高了催化剂的循

环利用率。

2.4 催化性能

以 NaClO 为氧化剂,考察了分散于 2 种离子液体中的负载于硅胶/硅藻土磺酸化 Salen-Mn(III)催化剂对于 2 种非官能团烯烃的不对称环氧化反应,结果见表 3。

此负载型催化剂/离子液体体系,表现出较好的对映体选择性和区域选择性(见表 3)。在 Jacobsen 催化剂/离子液体体系, Jacobsen 催化剂/BMImBF₄ 体系表现出的催化效果不如 Jacobsen 催化剂/BMImPF₆

表 3 不同催化剂在不同反应介质中对烯烃不对称环氧化反应的催化性能^a

Table 3 Catalytic performance of different catalysts for enantioselective epoxidation of olefins in different media^a

Entry ^b	Media ^c	Alken ^e	Catalyst ^e	ee ^f / % (Yield ^g / %)				
				Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3	Cycle 4	Cycle 5
1	I	A ^d	Jacobsen	88(99)	89(52)	72(43)	74(19)	74(15)
2			1	95(95)	80(90)	86(88)	77(72)	79(70)
3			2	100(87)	96(80)	96(75)	92(74)	95(60)
4		B ^d	Jacobsen	91(70)	91(72)	89(65)	89(69)	90(42)
5			1	95(81)	81(94)	72(90)	75(87)	84(83)
6			2	100(63)	100(64)	100(64)	97(71)	97(64)
7	II	A ^d	Jacobsen	64(45)	59(49)	59(30)	55(24)	52(46)
8			1	97(85)	88 (80)	85 (82)	80(72)	84(69)
9			2	100(84)	100(81)	100(83)	95(76)	93(70)
10		B ^d	Jacobsen	89(73)	80(66)	79(71)	70(44)	67(30)
11			1	96(89)	87(84)	84(78)	80(75)	84(65)
12			2	100(90)	100(83)	100(79)	98(72)	96(68)

^aReaction conditions: substrate(2 mmol), catalyst(0.2 mmol), NH₄OAc(0.4 mmol), NaClO(5.8 mmol);

^bAll entries are monitored by TLC; for all entries, the reaction time is 2 h;

^cTwo reaction media: (I) BMImPF₆ (II) BMImBF₄;

^dA: styrene, B: α -methylstyrene.

^eCatalyst 1: Catalyst immobilized on diatomite, Catalyst 2: Catalyst immobilized on Silica gel;

^fAverage value of 3 runs as determined by HPLC using a chiral OD-H column;

^gAverage yield of 3 runs for the epoxidation reaction.

体系,表明亲水性离子液体 BMImBF₄(含有催化剂)与水相相互作用,导致催化剂流失(实例 1 和 7,4 和 10)。但在负载型催化剂/离子液体体系中,负载型催化剂/BMImBF₄ 体系比负载型催化剂/BMImPF₆ 体系表现出更好的催化性能(实例 3 和 9,6 和 12),考察其原因是硅胶和硅藻土活化之后,仍存在部分化学吸附水^[2],而在反应过程中,为使离子液体与负载型催化剂充分混合,需将此混合物在常温下搅拌 1 d,因此具有亲水性的离子液体 BMImBF₄ 与部分化学结合水相互作用,相对于憎水性的 BMImPF₆ 更充分的负载了催化剂,从而表现出更优良的催化效果。实验结果可知,负载型催化剂/离子液体体系比 Jacobsen 催化剂/离子液体体系表现出更好的催化性能和循环潜能,尤其在 α -甲基苯乙烯环氧化反应过程中,离子液体 BMImPF₆ 或 BMImBF₄ 辅助的负载型催化剂,在循环过程中表现出 96%~100% 的 ee 值,甚至循环 3 次 ee 值可保持 100%(实例 6 和 12)。

从总体反应结果比较来看,催化剂的活性与对映体选择性均有不同程度的下降,推测原因可能是在循环过程中少量磺酸化 Salen-Mn(III)配合物从载体(硅胶和硅藻土)脱落到离子液体中,再从离子液体中流失,导致最终趋势为对映体过量值均下降,但催化性能改变的基本趋势是先略微下降后稍微上升,如图 5 所示。对于此趋势的形成,进一步考察了催化剂流失的问题,2.3 小节中负载型催化剂/离子液体体系在循环 5 次过程中,催化剂虽没有从体系中流失,但磺酸化 Salen-Mn(III)配合物有可能从载体中脱落。在催化循环过程中,每次反应结束后,取少量离子液体相,减压过滤,FTIR 分析得出在反应后 4 次中都发现催化剂的特征吸收峰(SO₃⁻的对称伸缩和不对称伸缩振动吸收峰:1 024 和 1 120 cm⁻¹),说明催化剂从载体中脱落到离子液体中,但前 3 次循环中脱落量甚微,因而离子液体中的催化剂表现不出明显的催化活性,而随后的 2 次循环,离子液体

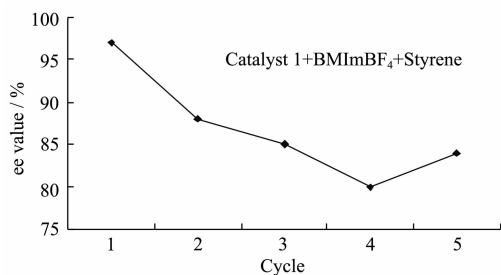


图 5 循环过程中 ee 值变化趋势

Fig.5 Enantiomeric excess in cycles

中脱落的催化剂量逐渐增大,表现出一定的催化活性,与负载于硅胶/硅藻土的催化剂共同作用使 ee 值略微提高,因此总体上说,催化性能略微降低。(实例 2,5,8,11)

文献报道 Salen-Mn(III)配合物通过共价键负载于 MCM-41^[6],粘土^[8]等载体上,限制了手性 Salen-Mn(III)配合物结构的灵活性,导致了这类负载型催化剂的对映体选择性和区域选择性较低。而本实验磺酸化 Salen-Mn(III)配合物通过氢键作用负载于硅胶/硅藻土,相对于共价键,催化剂的灵活性更大,但易于从载体中脱落,因此采用离子液体为反应介质。离子液体可以很好的溶解金属配合物,有利于催化剂和反应产物的分离,同时离子液体是较强的路易斯酸,催化剂本身能被离子液体极化,使正负电荷中心的分离程度增大,有利于加速催化反应。此负载型催化剂/离子液体体系既减少了催化剂的流失,又提高了对映体选择性和区域选择性。

3 结 论

通过氢键作用负载于硅胶/硅藻土的磺酸化 Salen-Mn(III)配合物为催化剂,离子液体为反应介质,两者形成了有效的负载型催化剂/离子液体体系,此体系不仅减少了催化剂的流失,扩大了手性诱导能力,增强了 Jacobsen 型催化剂活性,而且表现出良好循环潜能;实验表明负载型催化剂/BMImBF₄ 体系比负载型催化剂/BMImPF₆ 体系表现出更好的催化性能,在苯乙烯和 α -甲基苯乙烯的不对称环氧化过程中,负载型催化剂/BMImBF₄ 体系循环 5 次,获得 93%~100% 的 ee 值,并且前 3 次循环中 ee 值基本保持不变。

参考文献:

- [1] Rao A S, Paknikar S K, Kirtane J G. *Tetrahedron*, **1983**,**39** (14):2323~2367
- [2] Parker R E, Isaacs N S. *Chem. Rev.*, **1959**,**59**(4):737~799
- [3] Katsuki T, Sharpless K B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**,**102** (18):5974~5976
- [4] Jacobsen E N, Zhang W, Güler M L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**,**113**(17):6703~6704
- [5] Irie R, Noda K, Katsuki T, et al. *Tetrahedron Lett.*, **1991**,**32** (8):1055~1058
- [6] Wan Y, Zhang F, Li H, et al. *J. Mol. Catal. A*, **2007**,**267**(2): 165~172

- [7] Syukri S, Sun W, Kühhn F E. *Tetrahedron Lett.*, **2007**,**48**(9): 1613~1617
- [8] Fraile J M, Garcia J I, Massam J, et al. *J. Mol. Catal. A*, **1998**,**136**(1):47~57
- [9] Frunza L, Kosslick H, Fricke R, et al. *J. Mol. Catal. A*, **1997**, **123**(3):179~187
- [10] Welton T. *Chem. Rev.*, **1999**,**99**(8):2071~2084
- [11] Yin D H, Li C Z, Yin D L et al. *Adv. Synth. Catal.*, **2005**, **347**(1):137~142
- [12] Song C E, Shim W H, Choi J H, et al. *Chem. Commun.*, **2000**, (17):1695~1696
- [13] Calo V, Nacci A, Mannarini N, et al. *Tetrahedron Lett.*, **2000**,**41**(46):8973~8976
- [14] Song C E, Roh E J. *Chem. Commun.*, **2000**, (10):837~838
- [15] Yao X, Chen H, Zheng Z, et al. *Tetrahedron Lett.*, **2000**,**41** (52):10267~10271
- [16] Tang X S, Tang Y H, Xu G J, et al. *Catal. Commun.*, **2008**, **10**:317~320
- [17] Baleizao C, Garcia H. *Chem. Rev.*, **2006**,**106**:3987~4043
- [18] Larrow J F, Jacobsen E N, Zepp C M, et al. *J. Org. Chem.*, **1994**,**59**(7):1939~1942
- [19] Choudary B M, Ramani T, Kumar K V, et al. *Adv. Synth. Catal.*, **2006**,**348**(4):493~498.
- [20] (a) SUN Yang(孙 杨), TANG Ning(唐 宁). *Acta Chimica Sinica*(*Huaxue Xuebao*), **2007**,**25**(5):674~678
(b) SUN Yang(孙 杨), TANG Ning(唐 宁), LIU Xin-Wen (刘新文). *Chinese Chem. Lett.*(*Huaxue Tongxun*), **2004**, **15**(8):973~976
- [21] Bianchini C, Burnaby D G, Vizza F, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**,**121**(25):5961~5971
- [22] SUN Chun-Yan(孙春燕), LIU Wei(刘 伟), CHEN Wei (陈 伟), et al. *Petroleum Processing and Petrochemicals* (*Shiyou Lianzhi yu Huagong*), **2003**,**34**(5):5~8