

咪唑根碱性离子液体在水介质 Knoevenagel 反应中的催化作用

陈学伟, 宋红兵, 李雪辉*, 王芙蓉, 钱 宇

华南理工大学化学与化工学院, 制浆造纸工程国家重点实验室, 广东广州 510640

摘要: 报道了咪唑根 1-丁基-3-甲基咪唑 ([Bmim]Im) 碱性离子液体的合成与表征, 该离子液体具有强碱性和较好的热稳定性. 碱性离子液体 [Bmim]Im 用于催化水介质中 Knoevenagel 反应, 发挥了碱催化剂与相转移催化剂双重作用. 此外, 离子液体 [Bmim]Im 及其水溶液还具有良好的循环使用性能. 水介质、低催化剂用量、室温与高收率、简单的后处理操作是该催化体系的主要特点.

关键词: 咪唑根; 碱性; 离子液体; 水介质; Knoevenagel 反应

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

收稿日期: 2010-12-26. 接受日期: 2011-02-16.

*通讯联系人. Tel/Fax: (020)87114707; E-mail: cexhli@scut.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20876055, 20906029).

Catalytic Performance of Imidazolid Basic Ionic Liquid in Knoevenagel Reactions in Aqueous Media

CHEN Xuewei, SONG Hongbing, LI Xuehui*, WANG Furong, QIAN Yu

State Key Laboratory of Pulp & Paper Engineering, School of Chemistry and Chemical Engineering,
South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China

Abstract: The synthesis and characterization of the basic ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium imidazolid ([Bmim]Im), were reported intensively. [Bmim]Im has strong basicity and relatively good thermal stability, and it was used as a novel catalyst for the Knoevenagel reactions in aqueous media. [Bmim]Im acted as both a base catalyst and a phase transfer catalyst in the Knoevenagel reaction. In addition, [Bmim]Im together with aqueous media had good recycle ability. Aqueous media, low catalyst concentration, simple separation workup, ambient temperature, and high yield are the characteristic features of the present catalytic protocol.

Key words: imidazolid; basic; ionic liquid; aqueous media; Knoevenagel reaction

Received 26 December 2010. Accepted 16 February 2011.

*Corresponding author. Tel/Fax: +86-20-87114707; E-mail: cexhli@scut.edu.cn

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (20876055, 20906029).

由于离子液体具有独特的物化性能, 如极低的蒸汽压、不可燃性、较高的热稳定性、低熔点及导电性等, 近年来吸引了从学术界到工业界的众多关注^[1~4]. 人们可以根据具体的物化性能需求设计出系列的功能化离子液体^[5,6]. 其中, 功能化碱性离子液体具有常规离子液体的特性, 又具备作为碱性催化剂的前景, 有望作为一类新型碱催化剂而引起人们极大兴趣^[7]. 目前已经成功发展了乳酸根^[8]、二氰胺

根^[9]、羧酸根^[10]、氨基酸根^[11]和氢氧根^[12~16]等阴离子以及胺基官能化阳离子^[17~21]等碱性离子液体, 并成功用于催化反应与吸附分离过程^[22,23]. 其中对氢氧根型碱性离子液体的研究最多, 但其容易与空气中 CO₂ 反应且热稳定性不高, 因此, 发展新型碱性离子液体, 不仅有助于碱性离子液体的拓展, 而且有望推进该类离子液体的应用.

在碱催化反应中, Knoevenagel 反应是形成碳碳

双键并实现碳链增长的一类重要有机反应,含活性亚甲基的化合物在催化剂作用下,与醛或酮的羰基作用可得到重要的 α,β -不饱和化合物.该反应已被广泛地研究并应用于工业、农业、药业和生物科学等领域^[24,25].该反应一般以有机碱作催化剂,例如哌啶^[26]、乙二胺^[27]和4-(*N,N*-二甲基氨基)吡啶^[28]等,但有机碱的催化过程存在催化剂难以回收利用而对环境造成污染等问题.近年来,研究者致力于寻找新型环境友好的碱催化剂,如用非均相固体碱作为催化剂^[29,30]以及用离子液体作为催化剂和/或溶剂^[31–34].

水为自然界中最安全、易得和环保的溶剂,而且水介质常常操作简便和反应高效,因此在水介质中进行有机反应正在迅速成为化学学科的一个重要组成部分^[35,36].当在水介质中引入离子液体,其优点更加显著.近年来,关于水介质中离子液体催化有机反应的研究发展迅速^[37–39].

我们首次报道了咪唑根碱性离子液体的合成^[40],也合成了其他基于超强碱的质子型咪唑根离子液体,并且用于CO₂的捕集^[41].本文报道了咪唑根1-丁基-3-甲基咪唑 ([Bmim]Im) 碱性离子液体的合成与表征,系统地研究了[Bmim]Im催化水介质中Knoevenagel反应的催化性能及作用机理.

1 实验部分

1.1 [Bmim]Im的合成:

将0.05 mol 咪唑 (Acros, AR) 加入到等摩尔NaOH (AR) 的甲醇溶液中,室温反应30 min后得到咪唑钠甲醇溶液;将0.05 mol [Bmim]Br溶于10 ml 甲醇并置于100 ml 三口圆底烧瓶中,在磁力搅拌下将上述咪唑钠甲醇溶液(含咪唑钠0.05 mol)在1 h内滴加到[Bmim]Br 甲醇溶液中,然后室温下磁力搅拌3 h,再加入无水乙醚20 ml,室温下继续搅拌20 h,得到无色溶液.过滤除去NaBr,将得到的滤液在45 °C 旋转蒸发3 h,无水乙醚(10 ml × 3)洗涤产物,再旋转蒸发,即得到淡黄色液体状[Bmim]Im,收率达93%.所得产物经红外、核磁共振及质谱表征确定结构.

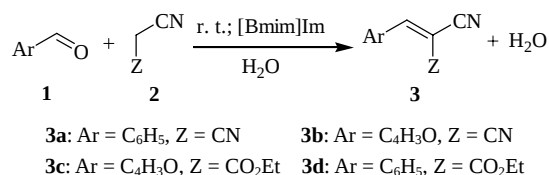
IR: 622, 652, 754, 881, 1169, 1455, 1573, 2874, 2935, 2960, 3079, 3144, 3434 cm⁻¹. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 0.88 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H), 1.28–1.19 (m, 2H), 1.77–1.70 (m, 2H), 3.81 (s, 3H), 4.12 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 6.77 (s, 2H), 7.26 (s, 1H), 7.67 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H),

7.75 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H). ¹³C NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 13.3, 18.8, 31.4, 35.7, 48.5, 122.2, 123.6, 136.7, 140.0. LRMS (ES): 正离子模式, *m/z* (%) = 139 (100) [C₈H₁₅N₂], 140 (10); 负离子模式, *m/z* (%) = 67 (100) [C₃H₃N₂].

此外,我们还根据文献[10,19]方法,合成了氢氧根1-丁基-3-甲基咪唑 ([Bmim]OH) 与乙酸根1-丁基-3-甲基咪唑 ([Bmim]CH₃COO) 两种典型的碱性离子液体.

1.2 水介质中 Knoevenagel 反应

将0.20 mmol的[Bmim]Im溶解于25 ml 蒸馏水,10 mmol 苯甲醛与10 mmol 丙二腈的混合溶液在室温搅拌10 min,然后将上述[Bmim]Im水溶液加入到苯甲醛与丙二腈的混合溶液中,室温下搅拌20 min,产物经过滤分离,并用少量水洗,最后真空干燥.粗产品用重结晶法进行纯化后,经红外和核磁分析测定.所得目标产物(图式1)符合该系列Knoevenagel反应规律且与文献[42~46]值相一致.



图式1 [Bmim]Im催化水介质中的Knoevenagel反应

Scheme 1. Knoevenagel reactions catalyzed by [Bmim]Im in aqueous media.

Knoevenagel反应产物经核磁与红外表征,数据如下.

3a. IR(KBr): 615, 675, 755, 958, 1214, 1448, 1561, 1589, 2220, 3033 cm⁻¹. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.55 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.63 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.78 (s, 1H), 7.91 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H). ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 82.9, 112.5, 113.6, 129.6, 130.7, 134.6, 159.9.

3b. IR (KBr): 582, 766, 937, 1020, 1149, 1294, 1454, 1606, 2226, 3043 cm⁻¹. ¹H NMR (400 Hz, CDCl₃): δ 6.71 (q, 1H), 7.37 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 7.51 (s, 1H), 7.80 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H). ¹³C NMR (400 Hz, CDCl₃): δ 30.8, 112.5, 113.6, 114.3, 123.2, 142.9, 148.0 149.4.

3c. IR (KBr): 588, 760, 1020, 1260, 1370, 1460, 1540, 1620, 1720, 1920, 2220, 2990, 3040, 3130, 3420 cm⁻¹. ¹H NMR (400 Hz, CDCl₃): δ 1.38 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H), 4.35 (q, 2H), 6.66 (q, 1H), 7.39 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 7.75 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 8.01 (s, 1H). ¹³C NMR (400 Hz,

CDCl_3): δ 14.1, 62.8, 98.8, 113.8, 115.3, 121.7, 139.4, 148.5, 149.0, 162.5.

3d. IR (KBr): 482, 582, 683, 768, 1010, 1090, 1200, 1260, 1300, 1440, 1600, 1730, 2220, 2980 cm^{-1} . ^1H NMR (400 Hz, CDCl_3): δ 1.40 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 4.39 (q, 2H), 7.51 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.56 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.99 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 8.26 (s, 1H). ^{13}C NMR (400 Hz, CDCl_3): δ 14.1, 62.7, 103.0, 115.5, 129.2, 131.0, 131.4, 133.2, 155.0, 162.4.

1.3 催化剂的循环使用

上述反应中的滤液, 即含 $[\text{Bmim}]\text{Im}$ 的水溶液, 不经过任何后处理, 直接加入到 10 mmol 苯甲醛与 10 mmol 丙二腈的混合物中进行下一轮的反应.

2 结果与讨论

2.1 $[\text{Bmim}]\text{Im}$ 的表征

$[\text{Bmim}]\text{Im}$ 的 ^1H NMR 谱中, 咪唑阳离子的 C(2) 活泼氢原子峰没有出现. 这可能是由于咪唑阳离子 C(2) 氢原子的相对酸性 ($\text{p}K_a = 21 \sim 23$)^[47,48], 咪唑根的强碱性环境加速了活泼氢原子与氘代溶剂二甲基亚砜发生氢氘交换. 为此, 尝试在 $[\text{Bmim}]\text{Im}$ 样品中加入等摩尔的乙醇, 结果发现乙醇羟基和咪唑阳离子 C(2) 氢原子的核磁谱峰均没有出现 (见图 1), 但咪唑阳离子的 C(4) 与 C(5) 氢原子峰正常出现. 咪唑根中氢原子的化学位移比咪唑阳离子相应氢原子的化学位移值小, 向高场移动, 这是由于咪唑根带负电荷使电子屏蔽效应增强; 同时, 由于咪唑根中电子高度离域, 两个氮原子所处环境相似, 导致 C(4) 与 C(5) 氢原子化学环境相似, 从而使 C(4) 与 C(5) 氢原子具有相同的化学位移.

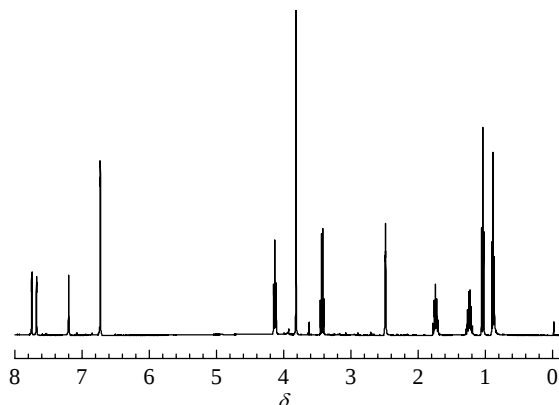


图 1 $[\text{Bmim}]\text{Im}$ 与乙醇混合物的 ^1H NMR 谱

Fig. 1. ^1H NMR spectrum of $[\text{Bmim}]\text{Im}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ mixture.

为了研究碱性离子液体 $[\text{Bmim}]\text{Im}$ 的性能, 通过文献中的解离常数与热重分析实验分别确定 1-丁基-3-甲基咪唑阳离子与氢氧根、咪唑根及乙酸根搭配而成的三种典型碱性离子液体的热稳定性 (图 2). 氢氧根、咪唑根与乙酸根三种阴离子的解离常数分别为: -1.7 , -0.5 ^[49] 与 9.25 , 说明咪唑根的碱性比氢氧根的 ($\Delta\text{p}K_b = 1.2$) 稍弱, 是一类强碱性阴离子, 且远强于乙酸根的 ($\Delta\text{p}K_b = -9.75$). 另一方面, $[\text{Bmim}]\text{Im}$ 和 $[\text{Bmim}]\text{CH}_3\text{COO}$ 具有一致的且较强的稳定性, 在 190°C 下可以保持稳定; 而 $[\text{Bmim}]\text{OH}$ 的稳定性最差, 在 90°C 下开始明显失重. 因而, $[\text{Bmim}]\text{Im}$ 为具有强碱性与较好热稳定性的离子液体.

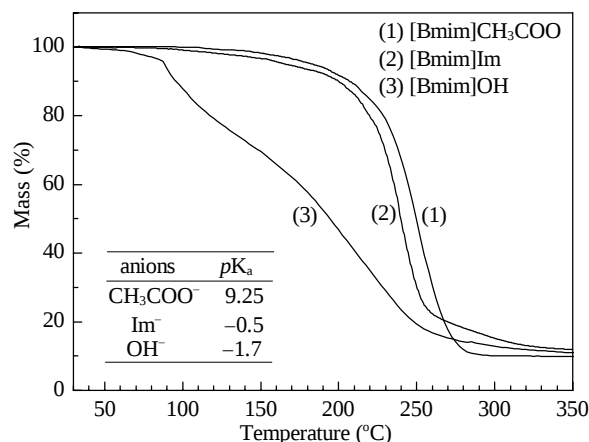


图 2 $[\text{Bmim}]\text{CH}_3\text{COO}$ 、 $[\text{Bmim}]\text{Im}$ 和 $[\text{Bmim}]\text{OH}$ 离子液体的热稳定性

Fig. 2. Thermal stability of $[\text{Bmim}]\text{CH}_3\text{COO}$, $[\text{Bmim}]\text{Im}$, and $[\text{Bmim}]\text{OH}$.

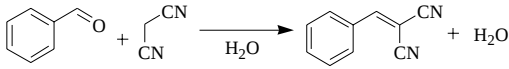
2.2 $[\text{Bmim}]\text{Im}$ 离子液体催化水介质中 Knoevenagel 反应

无催化剂条件下, 苯甲醛与丙二腈之间的 Knoevenagel 反应非常慢, 25°C 下, 1 h 时反应收率仅为 6% (表 1, 实验 1). 在某些催化条件下 Knoevenagel 反应可以在水介质中进行^[42~45], 甚至可以不加催化剂^[46]. Bigi 等^[46]报道了水介质中无催化剂时芳香醛与丙二腈之间的 Knoevenagel 反应, 然而该反应需要加热以及较长的反应时间.

相同条件下, $[\text{Bmim}]\text{Im}$ 催化剂用量对催化苯甲醛与丙二腈反应影响的考察结果 (表 1, 实验 2~6) 表明, 20 min 内, 反应收率随着催化剂用量增加而增长, 当 $[\text{Bmim}]\text{Im}$ 从 0.05 mmol 增至 0.20 mmol 时, 反应的收率由 58% 增至 92%; 进一步增加催化剂用量, 反应

表1 水介质中苯甲醛与丙二腈的 Knoevenagel 反应

Table 1 Knoevenagel reaction of benzaldehyde and malononitrile in aqueous media



Entry	ILs	$n(\text{IL})/\text{mmol}$	$T/^\circ\text{C}$	t/min	Isolated yield (%)
1	None	—	25	60	6
2	[Bmim]Im	0.05	25	20	58
3	[Bmim]Im	0.10	25	20	80
4	[Bmim]Im	0.20	25	20	92
5	[Bmim]Im	0.30	25	20	93
6	[Bmim]Im	0.40	25	20	94
7	[Bmim]Im	0.20	25	40	94
8	[Bmim]Im	0.20	40	20	94
9	NaOH	0.20	25	20	—
10	[Bmim]OH	0.20	25	20	93
11	[Bmim]CH ₃ COO	0.20	25	20	69
12	[Bmim]CH ₃ COO	0.20	25	120	85
13	[Bmim]Cl	0.20	25	20	18
14	[Bmim]Cl	0.20	25	120	79
15	[Bmim]Br	0.20	25	20	6
16	[Bmim]Br	0.20	25	120	78
17	[Bmim]BF ₄	0.20	25	20	4
18	[Bmim]BF ₄	0.20	25	120	76
19	[Bmim]PF ₆	0.20	25	20	—
20	[Bmim]PF ₆	0.20	25	60	13
21	[Bmim]PF ₆	0.20	25	120	70

收率增加不明显。另外,延长反应时间以及提高反应温度也对反应收率影响较小(表1,实验7与8)。因而,[Bmim]Im催化苯甲醛与丙二腈之间的Knoevenagel反应最优条件为:催化剂用量为0.20 mmol,于25 °C在25 ml水溶液中反应20 min。虽然该收率略低于Ranu等^[32]利用20 mol%的[Bmim]OH催化剂,然而本研究中,催化剂的用量仅为2 mol%,且反应在水介质中进行,产物更易分离。

为了更好地了解[Bmim]Im的催化性能,本文还研究了NaOH及其他由1-丁基-3-甲基咪唑阳离子和OH⁻,CH₃COO⁻,Cl⁻,Br⁻,BF₄⁻与PF₆⁻阴离子构成的离子液体对丙二腈与苯甲醛的Knoevenagel反应。结果表明,NaOH的催化活性很低,几乎没有反应产物出现;而[Bmim]OH具有较高的催化活性,反应收率为93%(表1,实验9和10)。离子液体[Bmim]-CH₃COO在20 min时间内,可获得69%的收率,延长反应时间到120 min,收率增加到85%(表1,实验11与12);离子液体[Bmim]Cl在20 min时间内,有较低的反应收率(18%),120 min后收率为79%(表1,实验

13和14);[Bmim]Br与[Bmim]Cl相比,120 min后活性基本接近(表1,实验16);[Bmim]PF₆在20 min内没有产物出现,60 min后收率达到13%,120 min后收率达到70%(表1,实验17~21)。上述系列离子液体的催化活性如下:[Bmim]OH, [Bmim]Im > [Bmim]-CH₃COO > [Bmim]Cl > [Bmim]Br > [Bmim]-BF₄ > [Bmim]PF₆。碱性离子液体对丙二腈与苯甲醛Knoevenagel反应的催化活性与它们的相对碱性相关。此外,离子液体的催化活性顺序与本课题组以前报道的[Bmim]Cl, [Bmim]Br, [Bmim]BF₄与[Bmim]-PF₆催化氯化丙烯腈的结果^[50]相一致,也与Dong等的报道结果^[51]相符。

在水溶液中,强碱性[Bmim]OH离子液体具有较好的催化性能(收率93%),而强碱性的NaOH却几乎没有催化作用。说明离子液体的特性在催化过程中具有重要作用。这种离子液体作用在其他文献中也被提及,例如,在中性、酸性及碱性离子液体催化反应中,当没有加入中性离子液体^[37]、羧酸功能化的离子液体被乙酸替代^[38]或者氢氧根离子液体被NaOH替代^[39]时,催化反应效率显著降低。在催化反应中,由于离子液体具有表面活性剂的特性,发挥了相转移催化剂的作用,增加了碱与反应物在水溶液中的接触,从而使反应顺利进行^[37~39]。因而,在Knoevenagel反应中离子液体催化剂[Bmim]Im发挥了碱催化剂与相转移催化剂的双重作用。

此外,本文还考察了催化剂[Bmim]Im的循环使用情况(图3)。反应结束后,经过过滤,含离子液体的

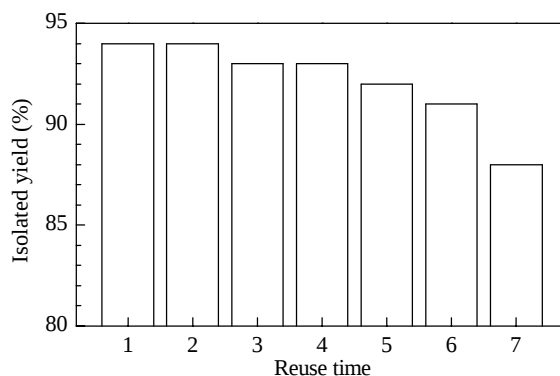


图3 苯甲醛与丙二腈 Knoevenagel 反应中[Bmim]Im水溶液的循环使用性能

Fig. 3 Reuse of [Bmim]Im aqueous solution in the Knoevenagel reaction of benzaldehyde and malononitrile. The 7th data is based on average yield for the latter six times of reuse.

水相滤液不经过任何后处理操作, 直接用于下一次的反应. 结果表明, 碱性离子液体[Bmim]Im 水溶液具有较好的循环使用性能, 可以重复使用 12 次而催化活性基本保持不变.

最后, 对[Bmim]Im 催化水介质中系列活性亚甲基化合物与醛的 Knoevenagel 反应进行了研究 (表 2). 芳香醛上取代基对反应的速率有很大影响, 呋喃甲醛中由于氧原子较强的吸电子性能使羰基碳的正电性增加, 有利于活泼亚甲基化合物的碳负离子进攻, 因而呋喃甲醛活性比苯甲醛以及对羟基苯甲醛活性高. 苯甲醛与氰基乙酸乙酯在同样的反应条件下, 40 min 后方可获得较好的收率 (86%). 由于酯基的吸电子能力比氰基弱, 所以氰基乙酸乙酯的活泼亚甲基酸性较丙二腈的要低, 故反应时间稍长. 上述结果表明, 碱性离子液体[Bmim]Im 是催化 Knoevenagel 反应的良好催化剂, 生成相应烯烃的收率高达 86%~95%.

表 2 [Bmim]Im 催化系列 Knoevenagel 反应

Table 2 A series of Knoevenagel reactions catalyzed by [Bmim]Im

Entry	Ar	Z	Time (min)	Isolated yield (%)
1	2-fural	CN	20	95
2	2-fural	CO ₂ Et	20	92
3	Ph	CO ₂ Et	40	86

Reaction conditions: 10 mmol aldehyde, 10 mmol methylene, 0.20 mmol [Bmim]Im, 25 ml water, 25 °C.

3 结论

本文详尽报道了碱性离子液体[Bmim]Im 的合成与其表征. 系统地研究了离子液体[Bmim]Im 对 Knoevenagel 反应的催化性能及作用机理. 结果表明, 该碱性离子液体在温和的条件下能高效催化 Knoevenagel 反应且具有良好循环性能. 离子液体[Bmim]Im 发挥了碱催化剂与相转移催化剂双重作用, 其催化活性与离子液体碱性相关.

参 考 文 献

- 1 Welton T. *Chem Rev*, 1999, **99**: 2071
- 2 Wasserscheid P, Keim W. *Angew Chem, Int Ed*, 2000, **39**: 3772
- 3 Parvulescu V I, Hardacre C. *Chem Rev*, 2007, **107**: 2615
- 4 Plechkova N V, Seddon K R. *Chem Soc Rev*, 2008, **37**: 123
- 5 Chen X W, Li X H, Hu A X, Wang F R. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2008, **19**: 1
- 6 Fei Zh F, Geldbach T J, Zhao D B, Dyson P J. *Chem Eur J*, 2006, **12**: 2122
- 7 MacFarlane D R, Pringle J M, Johansson K M, Forsyth S A, Forsyth M. *Chem Commun*, 2006: 1905
- 8 Earle M J, McCormac P B, Seddon K R. *Green Chem*, 1999, **1**: 23
- 9 MacFarlane D R, Forsyth S A, Golding J, Deacon G B. *Green Chem*, 2002, **4**: 444
- 10 Yoshizawa-Fujita M, Johansson K, Newman P, MacFarlane D R, Forsyth M. *Tetrahedron Lett*, 2006, **47**: 2755
- 11 Fukumoto K, Yoshizawa M, Ohno H. *J Am Chem Soc*, 2005, **127**: 2398
- 12 Ranu B C, Banerjee S. *Org Lett*, 2005, **7**: 3049
- 13 Yang L, Xu L W, Zhou W, Li L, Xia Ch G. *Tetrahedron Lett*, 2006, **47**: 7723
- 14 Xu J M, Qian Ch, Liu B K, Wu Q, Lin X F. *Tetrahedron*, 2007, **63**: 986
- 15 Ranu B C, Banerjee S, Jana R. *Tetrahedron*, 2007, **63**: 776
- 16 Zang H J, Wang M L, Cheng B W, Song J. *Ultrason Sonochem*, 2009, **16**: 301
- 17 Bates E D, Mayton R D, Ntai I, Davis J H Jr. *J Am Chem Soc*, 2002, **124**: 926
- 18 Luo Sh P, Xu D Q, Yue H D, Wang L P, Yang W L, Xu Zh Y. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2006, **17**: 2028
- 19 Luo S Zh, Mi X L, Zhang L, Liu S, Xu H, Cheng J P. *Angew Chem, Int Ed*, 2006, **45**: 3093
- 20 Wykes A, MacNeil S L. *Synlett*, 2007: 107
- 21 Ye Ch F, Xiao J Ch, Twamley B, LaLonde A D, Norton M G, Shreeve J M. *Eur J Org Chem*, 2007: 5095
- 22 Yuan X L, Zhang S J, Lu X M. *J Chem Eng Data*, 2007, **52**: 596
- 23 Wu W Z, Han B X, Gao H X, Liu Zh M, Jiang T, Huang J. *Angew Chem, Int Ed*, 2004, **43**: 2415
- 24 Freeman F. *Chem Rev*, 1980, **80**: 329
- 25 Tietze L F. *Chem Rev*, 1996, **96**: 115
- 26 Xing Ch H, Zhu Sh Zh. *J Org Chem*, 2004, **69**: 6486
- 27 Acker D S, Hertler W R. *J Am Chem Soc*, 1962, **84**: 3370
- 28 Narsaiah A V, Basak A K, Visali B, Nagaiah K. *Synth Commun*, 2004, **34**: 2893
- 29 Ono Y. *J Catal*, 2003, **216**: 406
- 30 Xia Y D, Mokaya R. *Angew Chem, Int Ed*, 2003, **42**: 2639
- 31 Harjani J R, Nara S J, Salunkhe M M. *Tetrahedron Lett*, 2002, **43**: 1127
- 32 Ranu B C, Jana R. *Eur J Org Chem*, 2006: 3767
- 33 Xin X, Guo X, Duan H F, Lin Y J, Sun H. *Catal Commun*, 2007, **8**: 115
- 34 刘伟, 刘晔. 催化学报 (Liu W, Liu Y. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 771
- 35 Li Ch J, Chan T H. *Comprehensive Organic Reactions in Aqueous Media*. New York: John Wiley & Sons, 2007
- 36 Tzschucke C C, Markert C, Bannwarth W, Roller S, Hebel A, Haag R. *Angew Chem, Int Ed*, 2002, **41**: 3964
- 37 Xu L W, Li J W, Zhou Sh L, Xia Ch G. *New J Chem*, 2004, **28**: 183
- 38 Li J Z, Peng Y Q, Song G H. *Catal Lett*, 2005, **102**: 159
- 39 Yavari I, Kowsari E. *Mol Divers*, 2009, **13**: 519

- 40 陈学伟, 李雪辉, 宋红兵, 吕扬效, 王芙蓉, 胡艾希. 催化学报 (Chen X W, Li X H, Song H B, Lü Y X, Wang F R, Hu A X. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 957
- 41 Wang C M, Luo H M, Jiang D E, Li H R, Dai S. *Angew Chem, Int Ed*, 2010, **49**: 5978
- 42 Zhang M, Zhang A Q. *Synth Commun*, 2004, **34**: 4531
- 43 Cai Y Q, Peng Y Q, Song G H. *Catal Lett*, 2006, **109**: 61
- 44 Zhang Y, Xia Ch G. *Appl Catal A*, 2009, **366**: 141
- 45 Xu D Zh, Liu Y J, Shi S, Wang Y M. *Green Chem*, 2010, **12**: 514
- 46 Bigi F, Conforti M L, Maggi R, Piccinno A, Sartori G. *Green Chem*, 2000, **2**: 101
- 47 Amyes T L, Diver S T, Richard J P, Rivas F M, Toth K. *J Am Chem Soc*, 2004, **126**: 4366
- 48 Dupont J, Spencer J. *Angew Chem, Int Ed*, 2004, **43**: 5296
- 49 Eicher T, Hauptmann S. *The Chemistry of Heterocycles: Structure, Reactions, Syntheses, and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 165
- 50 李雪辉, 郑宾国, 赵荆感. 催化学报 (Li X H, Zheng B G, Zhao J G. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 106
- 51 Dong W Sh, Zhou X Sh, Xin Ch Sh, Liu Ch L, Liu Zh T. *Appl Catal A*, 2008, **334**: 100

更正说明

本刊 2011, **32**(3): 502~507 发表的文章“BaO 含量对 Ba 改性 Al_2O_3 及其负载的 Pt-Rh 密偶催化剂性能的影响”(作者: 姚艳玲, 何胜楠, 史忠华, 龚茂初, 陈耀强) 中图 2 和图 3 中的图例有误, 正确的图例应是符号“◆”代表“ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ”, 符号“▽”代表“ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ”. 特此更正.

(《催化学报》编辑部)