

SBA-15 固载离子液体功能化脯氨酸的制备及其催化 Knoevenagel 缩合反应

沈加春, 郭建平, 孙艳美, 唐斌艳, 陈小花, 尹笃林

湖南师范大学化学化工学院, 资源精细化与先进材料湖南省高校重点实验室, 湖南长沙 410081

摘要: 以 L-脯氨酸为原料合成了离子液体功能化脯氨酸前驱体 (IL-Pro), 并将其固载到 SBA-15 介孔分子筛上, 制得 IL-Pro/SBA-15 催化剂。用红外光谱、热重、N₂ 吸附-脱附、X 射线衍射和透射电镜等手段表征了 IL-Pro/SBA-15 催化剂, 并考察了该催化剂在 Knoevenagel 缩合反应中的催化性能。结果表明, 固载离子液体功能化脯氨酸没有破坏 SBA-15 的有序介孔结构, 但孔体积、孔径和比表面积有所下降; IL-Pro/SBA-15 的失重峰在 250~360 °C (峰值为 310 °C)。在以苯甲醛和丙二腈为底物的 Knoevenagel 反应中, IL-Pro/SBA-15 催化剂表现出较高的活性, 缩合产物收率高达 94%; 经简单分离后催化剂可重复使用 7 次以上而活性基本保持不变。

关键词: L-脯氨酸; 功能化离子液体; SBA-15 分子筛; 负载型催化剂; Knoevenagel 反应; 苯甲醛; 丙二腈

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Knoevenagel Condensation Catalyzed by Immobilized Ionic Liquids-Proline on SBA-15

SHEN Jiachun, GUO Jianping*, SUN Yanmei, TANG Binyan, CHEN Xiaohua, YIN Dulin*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory of Resources Fine-Processing and Advanced Materials of Universities of Hunan Province, Hunan Normal University, Changsha 410081, Hunan, China

Abstract: The IL-Pro/SBA-15 catalyst was prepared using SBA-15 as the support to immobilize ionic liquid proline, which was synthesized from L-proline. The IL-Pro/SBA-15 catalyst was characterized by FT-IR spectroscopy, thermal gravity analysis-derivative thermogravimetry, N₂ adsorption-desorption, X-ray diffraction, and transmission electron microscopy, and the catalytic performance of the catalyst was measured for Knoevenagel reaction. The results showed that the mesoporous structure of SBA-15 was not affected by immobilization; however, the pore diameter, pore volume, and surface area were decreased. Mass loss of the supported ionic liquid occurred at 250–360 °C, and reached the maximum at 310 °C. The Pro-IL/SBA-15 catalyst had higher activity in Knoevenagel reaction of benzaldehyde with malononitrile and gave the corresponding product yield of 94%. The supported catalyst could be easily separated from the reaction system and reused at least seven times without loss of catalytic activity.

Key words: L-proline; functionalized ionic liquid; SBA-15 zeolite; supported catalyst; Knoevenagel reaction; benzaldehyde; malononitrile

近年来, 功能化离子液体作为环境友好的催化剂而备受关注^[1]。刘路等^[2]以离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 ([bmim]BF₄) 为溶剂, 对甲基苯磺酸根 (OTs⁻) 为阴离子的功能化离子液体 [bmim]OTs 为催化剂, 进行了苯甲醇的乙酰化反应,

但其价格贵、用量大以及不易分离提纯等缺点限制了离子液体的应用^[3,4]。通过吸附或接枝固载的方法, 可将功能化离子液体固载到无机多孔材料或有机高分子材料上制得多相催化剂^[5~7]。Wang 等^[8]将氯代铁酸盐功能离子液体成功地固载到介孔分子筛

收稿日期: 2010-01-11.

联系人: 郭建平. Tel: 0731-88872285; E-mail: gjpp2712@163.com

尹笃林. Tel: 0731-88872576; E-mail: yindulin@sohu.com

基金来源: 湖南省科技计划项目 (2006JT2009, 2007FJ4240).

MCM-41 上, 并用于 Friedel-Crafts 反应合成二苯甲烷及其衍生物. 把离子液体的特性转移到多相催化剂上, 不仅可以克服催化剂不易分离的缺点, 还能获得较好的催化效果.

自介孔分子筛问世以来, 由于其孔道结构均一、比表面积大和孔径可调节等特点, 因而在催化、分离及其它领域得到了广泛的应用^[9-11]. 近几年来, 将高活性物质固载于介孔分子筛上是合成新型介孔催化材料的常用方法, 在多相催化中已表现出良好的催化性能^[12,13]. Zhao 等^[14]在酸性介质中合成了无机-有机固体混合酸材料 SBA-15-Ph-SO₃H, 它在 Beckmann 重排和酯化反应中表现出不同的催化活性. 苏继新等^[15]制备了表面经 TiO₂ 单层分布修饰的 SBA-15 材料, 并以该材料为载体, 采用改进的原位沉积沉淀法制备了系列 1% Au/Ti-SBA-15 催化剂. SBA-15 分子筛具有较大的孔径 (4.6~30 nm) 和孔体积, 有利于大分子的修饰, 并且中孔间有一定的微孔相连, 有利于吸附时传质, 是一种非常优良的固载材料, 因此得到了广泛的应用^[16-19].

脯氨酸作为一种结构简单且在自然界含量丰富的催化剂, 具有环境友好, 在空气中较为稳定和反应条件温和等, 日益受到人们的青睐^[20,21]. 将脯氨酸或脯氨酸衍生出的功能分子应用于有机催化反应已取得了较好的催化效果, 成为国内外研究的重点^[22,23]. 本文尝试由有机小分子 L-脯氨酸制得功能

化离子液体 IL-Pro, 并将其接枝固载到 SBA-15 分子筛上, 得到新型固载催化剂 IL-Pro/SBA-15, 实现均相反应多相化. 用红外光谱 (FT-IR)、热重 (TG-DTA)、N₂ 吸附-脱附、X 射线衍射 (XRD) 和透射电镜 (TEM) 等手段对其进行了表征, 并通过苯甲醛和丙二腈为底物的 Knoevenagel 缩合反应考察其催化性能.

1 实验部分

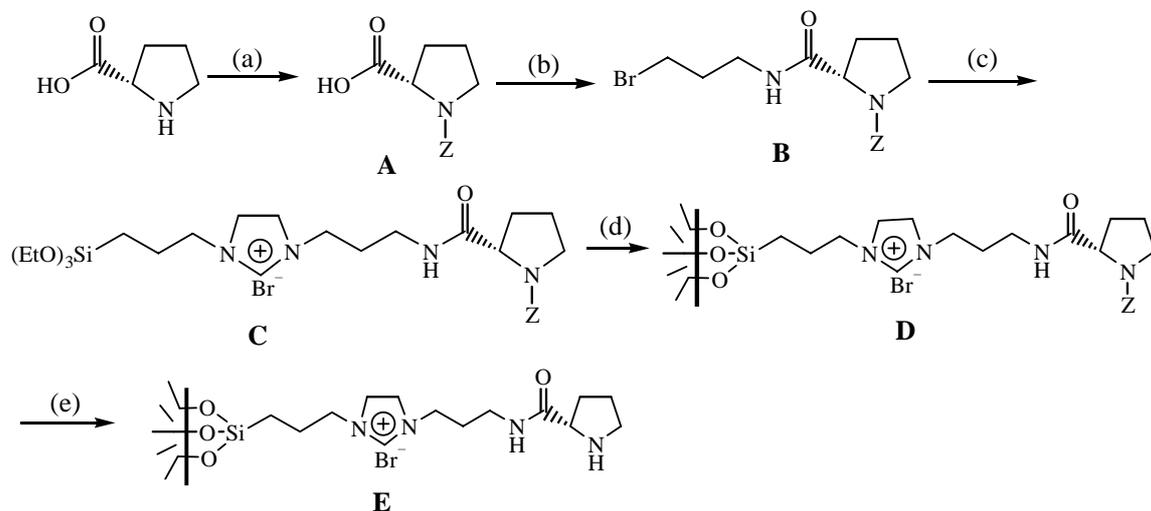
1.1 催化剂的制备

1.1.1 SBA-15 分子筛的制备

参照文献^[15]制备 SBA-15 分子筛. 在 35 °C, 将 4 g 三段共聚物 EO₂₀PO₇₀EO₂₀ (P123; *M_r* = 5 800, Aldrich) 溶于 150 ml 的 HCl 溶液 (1.6 mol/L) 中, 然后缓慢滴加 8.4 g 正硅酸乙酯 (TEOS; AR, 上海化学试剂公司), 继续搅拌 20 h. 反应物的摩尔比组成为: 40.2 TEOS:0.7 P123:240 HCl:8330 H₂O. 再将体系升温到 80 °C, 静置陈化反应 48 h, 过滤产物并用蒸馏水洗涤至无 Cl⁻ (用 0.1 mol/L 硝酸银溶液检测), 样品干燥后, 于 550 °C 焙烧 8 h, 即得到 SBA-15 分子筛.

1.1.2 IL-Pro/SBA-15 催化剂的制备

IL-Pro/SBA-15 催化剂的制备过程如图式 1 所示. 将 0.58 g (5 mmol) 的 L-脯氨酸 (纯度 > 99%, 北京鼎国生物技术有限公司) 溶于 10 ml 的 NaOH 水



图式 1 IL-Pro/SBA-15 催化剂的制备过程

Scheme 1. Preparation process of IL-Pro/SBA-15 catalyst. (a) 20% NaOH, benzyl chloroformate, HCl; (b) Triethylamine, ethyl chloride, C₃H₇Br·HBr; (c) Chloroform, 3-(2-imidazolin-1-yl)propyltriethoxysilane; (d) Toluene, SBA-15; (e) CH₂Cl₂, HBr-CH₃COOH, 2% NEt₃-98% THF. Z—CO₂CH₂C₆H₅.

溶液 (20%) 中, 置于冰盐浴中缓慢滴加 0.86 g 氯甲酸苄酯 (AR, 上海诺泰化工有限公司), 室温搅拌 1 h 后加 HCl 调节溶液 pH 值为 2, 静置分层, 水层用氯仿萃取, 合并有机层, 然后用 $MgSO_4$ 干燥并过滤, 滤液减压干燥得到产物 A.

参照文献[24]将 1.14 g 的 A 和 1.01 g 三乙胺溶于 10 ml 的 THF 中, 并将混合液冷却至 $0^\circ C$, 剧烈搅拌下逐滴加入 1.08 g 氯甲酸乙酯, 在 $5\sim 10^\circ C$ 搅拌 30 min, 加入 1.02 g 的 3-溴丙胺溴化氢 (98%, 阿法埃莎 (天津) 化学有限公司), 室温搅拌 12 h, 混合物经过滤, 固体产物用乙酸乙酯洗涤, 合并滤液和洗涤液, 减压除去溶剂后, 得到的粗产物依次用蒸馏水、 $NaHCO_3$ 水溶液以及 $NaCl$ 水溶液洗涤, 用 Na_2SO_4 干燥, 过滤后减压浓缩, 得到产物 B.

将 1.45 g 产物 B 溶于 15 ml 干燥的氯仿, 搅拌条件下逐滴加入 1.10 g 的 1-(3-乙氧硅烷丙基)-4,5-双氢咪唑 ($\geq 98\%$, Fluka), N_2 保护下于 $75^\circ C$ 回流搅拌 24 h, 减压除去氯仿, 得到 2.28 g 产物 C (收率 71%).

将 0.57 g 产物 C 溶于干燥的甲苯中, 加入 1.71 g 的 SBA-15 分子筛, N_2 保护下回流 24 h, 减压蒸除溶剂, 依次用甲苯、甲醇和丙酮充分洗涤, 烘干后得到 D. 最后将 D 溶于二氯甲烷中, 搅拌片刻, 然后在 $0^\circ C$ 逐滴加入 $HBr-CH_3COOH$ 混合液 ($m(HBr)/m(CH_3COOH) = 1$), 室温搅拌 24 h, 减压除去溶剂, 并用 2% $NEt_3-98\%$ THF 混合溶液洗涤, 最后再用二氯甲烷 Soxhlet 提取 24 h, 烘干后即得淡黄色固载催化剂 E (IL-Pro/SBA-15).

1.2 催化剂的表征

SBA-15 和 IL-Pro/SBA-15 样品的结构在美国热电尼高力公司 AVATAR370 型 FT-IR 光谱仪上表征. TG-DTG 分析在德国耐驰仪器制造有限公司 STA409PC 型差热-热重差示扫描量热仪上进行, 以 Al_2O_3 为参比物, N_2 气, 流量 40 ml/min, 升温速率 $10^\circ C/min$. N_2 吸附-脱附实验在 Tristar 3000 型全自动比表面积与孔隙分析仪上进行, 样品在 1.33×10^{-4} Pa, $80^\circ C$ 脱气 12 h, 然后在液氮温度 ($-196^\circ C$) 下进行吸附和脱附测试. 用 BET 法计算样品的比表面积, BJH 模型计算样品的孔径和孔体积. XRD 在飞利浦公司 X'PERT-Pro-MPD 型 X 射线衍射仪上进行, $Cu K_\alpha$ 射线源 ($\lambda = 0.1542$ nm), 扫描范围 $2\theta =$

$0^\circ\sim 10^\circ$. 用 TECNAI F20 型场发射电子显微镜 (200 kV, 无水乙醇作为分散剂, 超声分散) 观测样品的形貌和孔结构.

1.3 Knoevenagel 缩合反应

在 25 ml 的圆底烧瓶中加入 10 mmol 苯甲醛、10 mmol 丙二腈和 15 ml 溶剂, 磁力搅拌下油浴加热到 $50^\circ C$ 后, 加入定量的 IL-Pro/SBA-15 催化剂. 反应后定时取样进行气相色谱分析 (Agilent Technologies 6890N 型色谱仪, HP-624 毛细管柱, $30\text{ m} \times 0.25\text{ mm}$; N_2 为载气, FID 检测器). 经后处理得到纯产物进行结构分析. 反应混合液经离心处理, 将 IL-Pro/SBA-15 催化剂从反应混合液中分离出来, 干燥后直接用于考察其重复使用性能.

2 结果与讨论

2.1 SBA-15 和 IL-Pro/SBA-15 的结构特征

图 1 为 SBA-15 和 IL-Pro/SBA-15 样品的小角 XRD 谱. 由图可见, SBA-15 的 XRD 谱上出现很强的 (100) 晶面衍射峰以及较弱的 (110) 和 (200) 晶面衍射峰, 说明样品具有有序的 P6mm 六方介孔结构. IL-Pro/SBA-15 的 (100) 晶面衍射峰稍向高角度方向位移, 对应的晶胞参数 d 值减小, 这说明离子液体进入了 SBA-15 的孔道, 使孔径减小. 固载后样品的衍射峰强度有所降低, 说明固载接枝过程使 SBA-15 结晶度下降, 但仍保持有序的六方介孔结构.

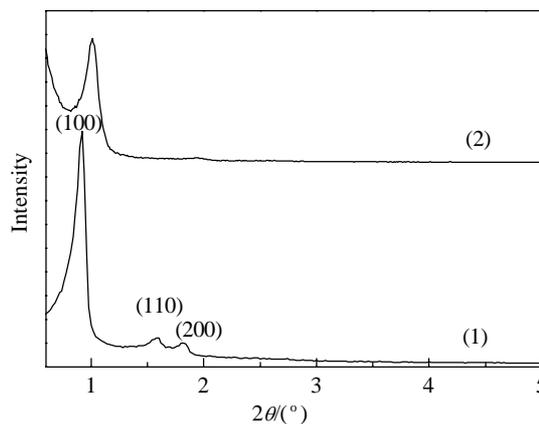


图 1 SBA-15 和 IL-Pro/SBA-15 样品的 XRD 谱
Fig. 1. XRD patterns of SBA-15 (1) and IL-Pro/SBA-15 (2).

图 2 为 SBA-15, IL-Pro/SBA-15 和 IL-Pro 样品的 FT-IR 谱. 由图可见, 2930 cm^{-1} 处为脂肪族特征峰; 1650 cm^{-1} 处为脯氨酸的羰基峰; 1530 和

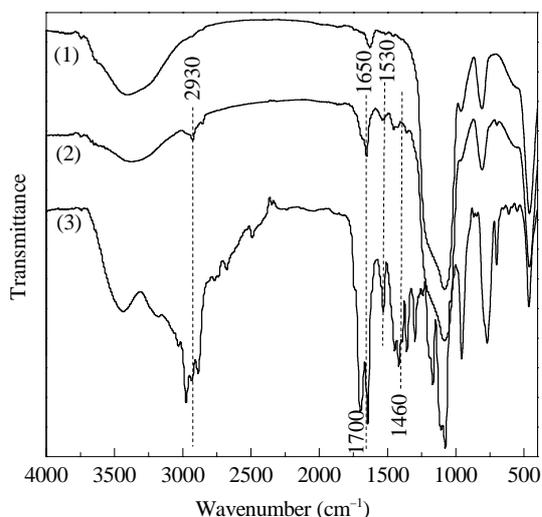


图2 SBA-15, IL-Pro/SBA-15 和 IL-Pro 样品的 FT-IR 谱
Fig. 2. FT-IR spectra of SBA-15 (1), IL-Pro/SBA-15 (2) and IL-Pro (3) samples.

1460 cm^{-1} 处为离子液体咪唑环的特征吸收峰, 说明离子液体功能化脯氨酸已经接枝固载到 SBA-15 上. IL-Pro 样品在 1700 cm^{-1} 处的羰基峰主要来自其中氨基保护基 ($\text{Z}-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 由于它的脱除, 故在 IL-Pro/SBA-15 样品上该峰消失.

2.2 IL-Pro/SBA-15 的热稳定性

图 3 为 SBA-15 和 IL-Pro/SBA-15 样品的 TG-DTG 曲线. 由图 3(a) 可见, SBA-15 分子筛在 30~

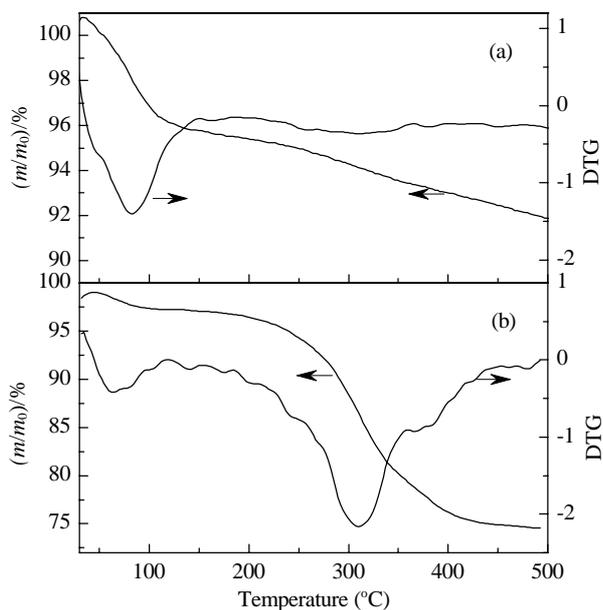


图3 SBA-15 和 IL-Pro/SBA-15 样品的 TG-DTG 曲线
Fig. 3. TG-DTG curves of SBA-15 (a) and IL-Pro/SBA-15 (b) samples.

150 $^{\circ}\text{C}$ 有一个明显的失重峰, 对应于物理或化学吸附水的脱除, 在 85 $^{\circ}\text{C}$ 时达最大. 对于 IL-Pro/SBA-15 催化剂, 在 30~100 $^{\circ}\text{C}$ 和 250~360 $^{\circ}\text{C}$ 有两个明显的失重峰. 前者对应于物理或化学吸附水的失重, 于 85 $^{\circ}\text{C}$ 时达最大; 后者对应于分子筛固载离子液体的失重, 在 310 $^{\circ}\text{C}$ 时达最大, 总失重为 19.67%. 由此可知, 约 19.67% 的离子液体被成功接枝到介孔材料孔道内.

2.3 IL-Pro/SBA-15 的孔结构性质

图 4 是 SBA-15 和 IL-Pro/SBA-15 样品的 N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布曲线. 由图 4(a) 可见, 两个样品的吸附等温线都属于典型的 IV 型, 且具有 H1 型滞后环. 其等温线的吸附分支在相对压力 $p/p_0 = 0.45\sim 0.85$ 范围内先后有两个明显的拐点, 拐点中间是急剧的毛细凝聚. 两个拐点对应于介孔的分布范围, 而毛细凝聚的急剧与否说明介孔分布是否集中. 根据脱附支可得到 BJH 孔径分布曲线. 由图 4(b) 可见, IL-Pro/SBA-15 样品较 SBA-15 的孔道有所变窄. 如表 1 所示, 固载后样品的比表面积、孔体积和孔径较母体 SBA-15 都有所下降, 说明离子液体接枝固载的过程中孔壁增厚, 从而占用了部分孔

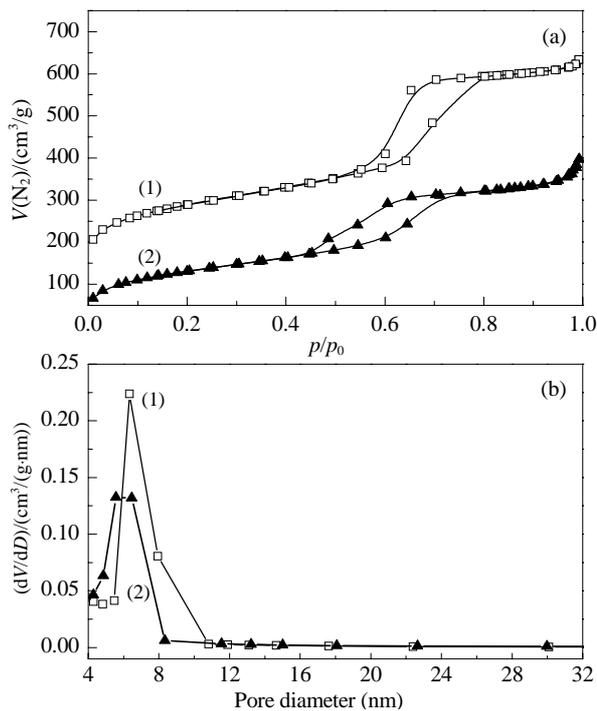


图4 不同样品的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布
Fig. 4. N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of different samples. (1) SBA-15; (2) IL-Pro/SBA-15.

表 1 SBA-15 和 IL-Pro/SBA-15 样品的结构参数

Table 1 Textural parameters of SBA-15 and IL-Pro/SBA-15

Sample	$d_{100}/$ nm	$A_{\text{BET}}/$ (m^2/g)	$D/$ nm	$V_p/$ (cm^3/g)	WT (nm)
SBA-15	9.6	657	6.5	0.8	4.6
IL-Pro/SBA-15	8.7	342	3.9	0.5	6.2

WT—Wall thickness, estimated from $a_0 - D$, where $a_0 = (2d_{100}/\sqrt{3})$.

空间, 但无孔道堵塞现象.

2.4 IL-Pro/SBA-15 的形貌

图 5 为 SBA-15 分子筛和 IL-Pro/SBA-15 催化剂的 TEM 照片, 其中 (a) 和 (c) 为在 (110) 方向上的照片. 比较后可以发现, 嫁接离子液体后, 样品孔径有所减小, 说明固载的离子液体占据了一定的孔空间, 但未造成孔道堵塞. 图 5(b) 和 (d) 为 (100) 方向上的 TEM 照片, 比较后可以看, 固载离子液体后, SBA-15 孔道内覆盖了离子液体, 但仍保持有序的六方介孔结构.

2.5 IL-Pro/SBA-15 在 Knoevenagel 缩合反应中的催化性能

表 2 列出了 IL-Pro/SBA-15 在不同溶剂中进行以苯甲醛和丙二腈为底物的 Knoevenagel 缩合反应结果. 可以看出, 在相同反应条件下, 采用质子溶剂时所得产物收率高于非质子溶剂的产物收率. 以异丙醇、异丁醇和乙醇为溶剂时产物收率分别为 94%、93% 和 91%; 而在甲苯、乙腈、二氯甲烷和四氢呋喃中, 缩合产物收率则分别为 81%、75%、71% 和 77%. 这可能是由于质子溶剂在反应过程中通过形成氢键活化了苯甲醛中的羰基, 从而促进了反应的进行^[25]. 由于缩合反应有水生成, 因而以水为溶剂时对反应有所阻碍, 因此产物收率仅为 75%.

表 3 为 IL-Pro/SBA-15 催化剂的重复使用性能.

表 2 不同溶剂中 IL-Pro/SBA-15 的催化性能

Table 2 Catalytic performance of IL-Pro/SBA-15 in different solvents

Entry	Solvent	$\theta/^\circ\text{C}$	Yield (%)
1	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	50	81
2	CH_3CN	50	75
3	CH_2Cl_2	30	71
4	THF	50	77
5	H_2O	50	75
6	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	50	91
7	<i>i</i> -PrOH	50	94
8	<i>i</i> -BuOH	50	93

Reaction conditions: 10 mmol benzaldehyde, 10 mmol malononitrile, 15 ml solvent, 0.5 mmol catalyst, 50 $^\circ\text{C}$, 6 h.

表 3 IL-Pro/SBA-15 催化剂的重复使用性能

Table 3 Reusability of IL-Pro/SBA-15 catalyst

Entry	Catalyst	Run time	Yield (%)
1	SBA-15	1st	<5
2	L-Proline	1st	95
3	IL-Pro /SBA-15	1st	94
4	IL-Pro /SBA-15	2nd	94
5	IL-Pro /SBA-15	3rd	93
6	IL-Pro /SBA-15	4th	92
7	IL-Pro/SBA-15	5th	91
8	IL-Pro/SBA-15	6th	92
9	IL-Pro/SBA-15	7th	91
10	IL-Pro/SBA-15	10th	87

Reaction conditions: 10 mmol benzaldehyde, 10 mmol malononitrile, 15 ml *i*-PrOH, 0.5 mmol catalyst, 50 $^\circ\text{C}$, 6 h.

可以看出, 在异丙醇溶剂中以 SBA-15 分子筛为催化剂时, 缩合产物收率低于 5%; 以 L-脯氨酸为催化剂时产物收率为 95%; 而以 IL-Pro/SBA-15 为催化剂时, 产物收率可达 94%. 经简单的离心操作, 即可将固载催化剂与反应混合液分离, 再用于下一次反应. 结果发现, 固载催化剂可重复使用至少 7 次, 催化剂活性基本不下降.

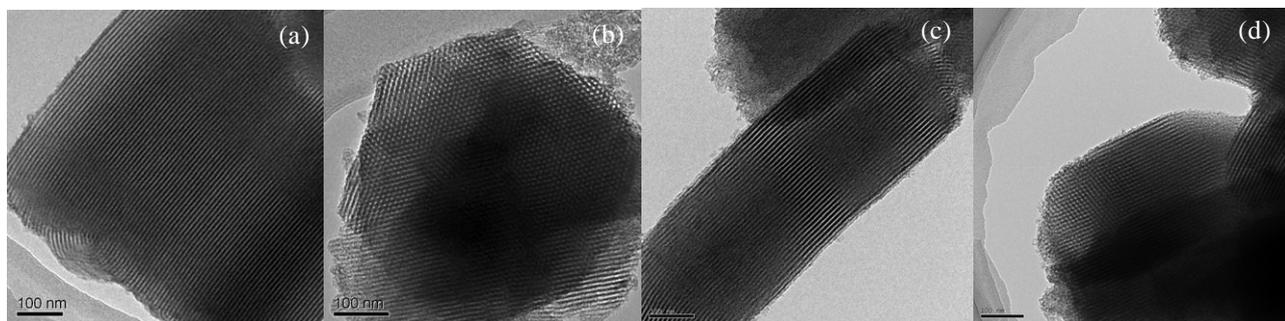


图 5 SBA-15 分子筛和 IL-Pro/SBA-15 催化剂的 TEM 照片

Fig. 5. TEM images of SBA-15 zeolite (a, b) and IL-Pro/SBA-15 catalyst (c, d).

3 结论

将离子液体功能化脯氨酸接枝固载到 SBA-15 分子筛上, 成功制得 IL-Pro/SBA-15 催化剂. 该催化剂较好地保持了 SBA-15 分子筛高度有序的六方介孔结构, 且在 250 °C 以下具有较高的热稳定性. 在以苯甲醛和丙二腈为底物的 Knoevenagel 反应中, 该催化剂表现出较高的催化活性, 并且具有良好的重复使用性能.

参 考 文 献

- 1 Zhao L Y, Wang Sh C, Wu Y, Hou Q F, Wang Y, Jiang Sh M. *J Phys Chem C*, 2007, **111**: 18387
- 2 刘路, 刘晔, 蔡月琴. 催化学报 (Liu L, Liu Y, Cai Y Q. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 341
- 3 Haqiwara H, Ko K H, Hoshi T, Suzuki T. *Chem Commun*, 2007: 2838
- 4 Panda A G, Jagtap S R, Nandurkar N S, Bhanage B M. *Ind Eng Chem Res*, 2008, **47**: 969
- 5 Mehnert C P, Cook R A, Dispenziere N C, Afeworki M. *J Am Chem Soc*, 2002, **124**: 12932
- 6 Chen W, Zhang Y Y, Zhu L B, Lan J B, Xie R G, You J S. *J Am Chem Soc*, 2007, **129**: 13879
- 7 Sasaki T, Zhong C M, Tada M, Iwasawa Y. *Chem Commun*, 2005: 2506
- 8 Wang G J, Yu N Y, Peng L, Tan R, Zhao H H, Yin D H, Qiu H Y, Fu Z H, Yin D L. *Catal Lett*, 2008, **123**: 252
- 9 Kume Y, Qiao K, Tamida D, Yokoyama C. *Catal Commun*, 2008, **9**: 369
- 10 Yoshitake H, Yokoi T, Tatsumi T. *Chem Mater*, 2003, **15**: 1713
- 11 Lin V S Y, Lai C Y, Huang J G, Song S A, Xu Sh. *J Am Chem Soc*, 2001, **123**: 11510
- 12 Hu L H, Ji Sh F, Jiang Zh, Song H L, Wu P Y, Liu Q Q. *J Phys Chem C*, 2007, **111**: 15173
- 13 Lan X J, Zhang W P, Yan L, Ding Y J, Han X W, Lin L W, Bao X H. *J Phys Chem C*, 2009, **113**: 6589
- 14 Zhao W, Salame P, Launay F, Gedeon A, Hao Z P. *J Porous Mater*, 2008, **15**: 139
- 15 苏继新, 马丽媛, 张慎平, 殷晶, 屈文, 丁轶. 催化学报 (Su J X, Ma L Y, Zhang Sh P, Yin J, Qu W, Ding Y. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 659
- 16 孙彩霞, 李海岗, 吴海虹, 刘月明, 吴鹏. 催化学报 (Sun C X, Li H G, Wu H H, Liu Y M, Wu P. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 351
- 17 Jun Y S, Huh Y S, Park H S, Thomas A, Jeon S J, Lee E Z, Won H J, Hong W H, Lee S Y, Hong Y K. *J Phys Chem C*, 2007, **111**: 13076
- 18 Choudhary V R, Mantri K. *Langmuir*, 2000, **16**: 8024
- 19 李常丽, 张庆红, 王野, 万惠霖. 催化学报 (Li Ch L, Zhang Q H, Wang Y, Wan H L. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 37
- 20 Dalko P I, Moisan L. *Angew Chem, Int Ed*, 2004, **43**: 5138
- 21 Qian Y B, Xiao Sh Y, Liu L, Wang Y M. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2008, **19**: 1515
- 22 Hu S Q, Jiang T, Zhang Zh F, Zhu A L, Han B X, Song J L, Xie Y, Li W J. *Tetrahedron Lett*, 2007, **48**: 5613
- 23 Rasalkar M S, Potdar M K, Mohile S S, Salunkhe M M. *J Mol Catal A*, 2005, **235**: 267
- 24 Yang S D, Wu L Y, Yan Z Y, Pan Z L, Liang Y M. *J Mol Catal A*, 2007, **268**: 107
- 25 Huh S, Chen H T, Wiench J W, Pruski M, Lin V S Y. *Angew Chem, Int Ed*, 2005, **44**: 1826