Phản ứng acyl hóa nội phân tử carboxilic acid sử dụng hệ xúc tác $Gd(OTf)_3$ /[BMI]BF_4 trong điều kiện chiếu xạ vi sóng

- **Trần Hoàng Phương**
- **Huỳnh Hiểu Vy**
- **Trần Ngọc Hải**
- **Lê Ngọc Thạch**

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 25 tháng 08 năm 2015, nhận đăng ngày 14 tháng 04 năm 2016)

TÓM TẮT

Phản ứng acyl hóa nội phân tử các 3-phenylpropionic acid và 4-phenylbutyric acid là một phản ứng thân thiện với môi trường, tạo nên các hợp chất trung gian có giá trị trong công nghiệp dược phẩm. Bên cạnh đó, triflate kim loại là xúc tác hiệu quả với độ chọn lọc đồng phân cao, khắc phục những hạn chế của các Lewis acid truyền thống gặp phải. Hệ xúc tác $Gd(OTf)_3$/[BMI]BF_4 dưới sự kích hoạt vi sóng cho hiệu suất phản ứng cao, điều kiện phản ứng êm dịu, thời gian phản ứng ngắn, giảm thiểu ô nhiễm môi trường, dễ dàng thu hồi và tái sử dụng chất xúc tác với hoạt tính xúc tác giảm không đáng kể.

Từ khóa: *acyl hóa nội phân tử, triflate kim loại, chất lỏng ion, chiếu xạ vi sóng*

MỞ ĐẦU

Các chất lỏng ion (Ionic Liquid - IL) được quan tâm đặc biệt vì là những dung môi thân thiện với môi trường và đã được sử dụng rất hiệu quả trong nhiều lĩnh vực như phản ứng hữu cơ [1-9], điện hóa [10, 11], hóa sinh [2, 12],… 1,3-dialkyl-imidazolium tetrafluoroborate được dùng như một hợp chất trung gian cho nhiều phản ứng tổng hợp như ngưng tụ benzoin [13], phản ứng Mitsunobu [14],… Thông thường, loại chất lỏng ion này được điều chế bằng phương pháp đun nóng truyền thống với một quy trình gồm hai giai đoạn: alkyl hóa 1-methylimidazol theo sau đó là trao đổi anion. Sử dụng phương pháp đun nóng truyền thống, việc tổng hợp ILs khung imidazolium phải được tiến hành trong dung môi, thời gian tổng hợp kéo dài ở điều kiện nhiệt độ cao [7].

Vào thế kỷ 21, sự phát triển mạnh mẽ của vi sóng trong tổng hợp hữu cơ đã và đang mở ra một kỷ nguyên gia nhiệt mới, giải quyết được những bất lợi của phương pháp đun nóng truyền thống và là công cụ hiệu quả trong tổng hợp hữu cơ. Thông qua sự kích hoạt vi sóng, nhiệt độ phản ứng dễ dàng đạt đến trong thời gian ngắn, hiệu suất cũng như độ tinh khiết, độ chọn lọc của sản phẩm được tăng lên đáng kể. Bên cạnh đó, kích hoạt vi sóng trong điều kiện không dung môi giải quyết một số vấn đề nhức nhối liên quan đến môi trường mà phương pháp đun nóng truyền thống không thể giải quyết [15]. Sử dụng vi sóng kích hoạt phản ứng điều chế 1,3-dialkyl-imidazolium tetrafloroborate cho hiệu suất phản ứng cao, thời gian phản ứng ngắn [13, 14, 16].

Sự acyl hóa Friedel–Crafts là một phản ứng quan trọng trong việc điều chế các hợp chất Ketone thơm, tạo ra các tiền chất để tổng hợp nên các hợp chất có hoạt tính sinh học [17-25]. Tuy nhiên, xúc tác thường được sử dụng cho phản ứng này là các Lewis acid như $AlCl_3$, $FeCl_3$, $TiCl_4$… lại không thể thu hồi cũng như tái sử dụng [26-28]. Hóa học xanh cần đến những quy trình được thiết kế thân thiện với môi trường, các Lewis acid truyền thống này rõ ràng là không đáp ứng được các tiêu chí của Hóa học xanh vì chúng là các xúc tác độc hại, ăn mòn [29, 30]. Từ các hạn chế này, các triflate kim loại đã được chứng minh là các xúc tác tốt cho phản ứng acyl hóa Friedel–Crafts và dễ dàng tái sử dụng mà không mất đi hoạt tính [31-32]. Gần đây, sự acyl hóa Friedel–Crafts sử dụng xúc tác triflate trong ILs đã được nghiên cứu một cách rộng rãi và thật tuyệt vời khi triflate trong ILs là hệ xúc tác cực kì hiệu quả cho hiệu suất phản ứng cao, dễ dàng thu hồi và tái sử dụng nhiều lần mà hiệu suất phản ứng thay đổi hầu như không đáng kể [33-35]. Phản ứng acyl hóa nội phân tử của aryl acid, một nhánh của phản ứng Friedel–Crafts, là một phản ứng quan trọng để điều chế các Ketone vòng. Indanone và tetralone, những hợp chất trung gian quan trọng trong tổng hợp dược phẩm, được điều chế bằng phương pháp acyl hóa đóng vòng trực tiếp từ các carboxylic acid tương ứng, là những thí dụ điển hình cho phản ứng acyl hóa nội phân tử và là phương pháp thân thiện với môi trường vì sản phẩm phụ sinh ra sau phản ứng là nước [36].

Dựa trên các tiêu chí của Hóa học xanh, chúng tôi báo cáo một phương pháp hiệu quả để tổng hợp 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoro-borate trong điều kiện không dung môi dưới sự kích hoạt vi sóng và ứng dụng vào phản ứng acyl hóa đóng vòng nội phân tử trên 3-phenylpropanoic acid và 4-phenylbutanoic acid để tổng hợp nên indanone và tetralone tương ứng.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Hóa chất

Chất nền và xúc tác triflate được mua từ Sigma-Aldrich, silica gel mua từ HiMedia, dung môi của Trung Quốc.

Sự chiếu xạ vi sóng được thực hiện trong lò vi sóng chuyên dụng CEM-Discover. Máy sắc ký khí ghép khối phổ Agilent GC7890 – MSD 5973N với Triple-Axis Detector, cột mao quản Agilent 190915-433: 30 m x 250 µm x 0.25 µm. Sản phẩm thô được tiến hành sắc ký cột (silica gel, hệ giải ly *n*-hexan:ethyl acetate, 9:1) và cấu trúc hóa học được xác định bằng phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^1H và ^{13}C NMR.

Quy trình phản ứng

Điều chế ILs: chiếu xạ vi sóng hỗn hợp gồm 5 mmol 1-methylimidazolium, 5 mmol 1-bromobutane và 5 mmol sodium tetrafloroborate ở nhiệt độ và thời gian cần khảo sát. Sau khi phản ứng kết thúc, hòa tan hỗn hợp với 5 mL acetonitril. Cho phần dung dịch đi qua cột lọc celite để loại bỏ muối NaBr sinh ra sau phản ứng. Dung dịch sau khi lọc được cô quay để loại bớt dung môi. Tiếp tục rửa hỗn hợp với (10 x 4 mL) diethyl ether để loại bỏ chất nền sau phản ứng. Phần nước rửa được kiểm tra GC-MS. Cô quay hỗn hợp ở 80 °C, 30 phút để loại bỏ dung môi và nước. Sản phẩm thu được là chất lỏng màu vàng nhạt. Cấu trúc hóa học của chất lỏng ion được xác định bằng phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^1H và ^{13}C-NMR.

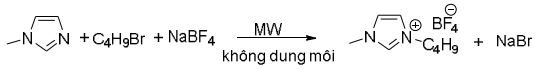
Phản ứng acyl hóa nội phân tử: Chiếu xạ vi sóng hỗn hợp gồm 1 mmol chất nền, 5 % mmol triflate, 0,1 g ILs ở nhiệt độ và thời gian khảo sát. Sau khi thực hiện xong phản ứng, ống vi sóng được để nguội đến nhiệt độ phòng, hỗn hợp sản phẩm được ly trích bằng diethyl ether (5 x 10 mL). Dịch ether thu được được trung hòa bằng $NaHCO_3$ bão hòa để hòa tan hết chất nền acid còn dư sau phản ứng, tiếp tục rửa dung dịch ether

với nước cất, làm khan bằng Na_2SO_4, lọc, cô quay và thu hồi dung môi.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1-Butil-3-metilimidazolium tetrafluoroborate ([BMI]BF_4) được điều chế bằng kích hoạt vi sóng trong điều kiện không dung môi theo phương pháp hoán vị anion. Với tỉ lệ các tiền chất phản ứng là 1:1:1. Đầu tiên, chúng tôi cố định thời gian phản ứng là 20 phút để khảo sát nhiệt độ (Bảng 1).

Bảng 1. Hiệu suất phản ứng điều chế [BMI]BF_4 theo nhiệt độ



Nhiệt độ (°C)	Hiệu suất (%)[a]
60	73
80	**89**
100	85

[a] Hiệu suất cô lập.

Cố định nhiệt độ 80 °C để khảo sát thời gian phản ứng với những khoảng thời gian chiếu xạ khác nhau, kết quả thu được trong Bảng 2**.**

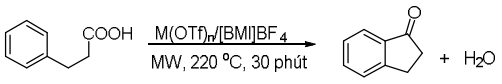
Bảng 2. Hiệu suất phản ứng điều chế [BMI]BF_4 theo thời gian

Thời gian (phút)	Hiệu suất[a] (%)
5	78
10	83
20	**89**
30	90

[a] Hiệu suất cô lập.

Sau khi đạt được điều kiện điều chế [BMI]BF_4 tối ưu, chúng tôi kết hợp [BMI]BF_4 (0,1 g) với các triflate kim loại khác nhau cho phản ứng đóng vòng 3-phenylpropanoic acid tạo indanone, kết quả thu được trong Bảng 3.

Bảng 3. Hiệu suất phản ứng đóng vòng tạo indanone với các triflate kim loại khác nhau



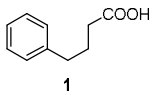
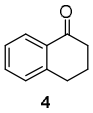
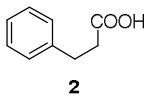
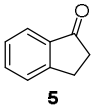
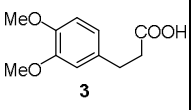
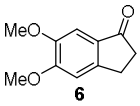
STT	Triflate kim loại (5 % mol)	Hiệu suất (%)[a]
1	LiOTf	3
2	$Cu(OTf)_2$	40
3	$Gd(OTf)_3$	80
4	$La(OTf)_3$	45
5	$Nd(OTf)_3$	70
6	$Bi(OTf)_3$	60
7	$Pr(OTf)_3$	65

[a]Hiệu suất cô lập.

Hiệu suất đóng vòng khá tốt đối với $Gd(OTf)_3$, $Nd(OTf)_3$, $Pr(OTf)_3$ và $Bi(OTf)_3$, điều này phù hợp với bản chất của các triflate kim loại là các Lewis acid mạnh, trong đó $Gd(OTf)_3$ thể hiện hoạt tính xúc tác tốt hơn cả. Với LiOTf, một Lewis acid yếu, hiển nhiên là hiệu suất đóng vòng kém. Bên cạnh đó, hiệu suất đạt được ở mức trung bình đối với $Cu(OTf)_2$, $La(OTf)_3$ mặc dù $La(OTf)_3$ cũng là một Lewis acid mạnh.

Vì hệ xúc tác $Gd(OTf)_3$/[BMI]BF_4 cho hiệu suất tốt hơn cả nên được chúng tôi sử dụng để tiến hành đóng vòng trên các chất nền khác và tìm ra điều kiện tối ưu cho từng chất nền, trong đó thời gian tối ưu của các chất nền đều là 30 phút (Bảng 4).

Bảng 4. Tối ưu hóa sự đóng vòng nội phân tử với hệ xúc tác $Gd(OTf)_3$/$[BMI]BF_4$ ở 30 phút

STT	Chất nền[a]	Sản phẩm	Hiệu suất (%)[b]
1	 1	 4	90
2	 2	 5	80
3	 3	 6	87

[a] Nhiệt độ phản ứng: 1: 180 °C, 2: 220 °C, 3: 200 °C.
[b] Hiệu suất cô lập.

4-Phenylbutanoic acid cho hiệu suất cao (90 %) trong khi 3-phenilpropanoic acid cho hiệu suất thấp hơn (80 %) cho thấy phản ứng đóng vòng 6 tạo tetralone rất dễ xảy ra vượt trội hơn hẳn phản ứng đóng vòng 5 tạo indanone, nhiệt độ phản ứng cũng thấp hơn hẳn. Trường hợp chất nền 3-(3,4-dimethoxiphenyl)propanoic acid, tức là được gắn thêm hai nhóm thế $–OCH_3$ đẩy electron mạnh, hiệu suất phản ứng đạt được cao hơn và nhiệt độ phản ứng cũng thấp hơn. Vì $–OCH_3$ tạo cộng hưởng với nhân benzene làm giàu điện tử tại carbon tác kích vào nhóm –COOH. Hoạt tính của chất nền được tăng lên đáng kể nên hiển nhiên là hiệu suất đóng vòng sẽ cao hơn.

Cuối cùng, chúng tôi tiến hành tái sử dụng xúc tác để khảo sát xem hoạt tính xúc tác của hệ xúc tác $Gd(OTf)_3$/$[BMI]BF_4$ có bị giảm hay mất đi sau khi đã phản ứng hay không. Quá trình này được tiến hành trên chất nền 4-phenylbutanoic acid ở nhiệt độ 180 °C trong vòng 30 phút. Sau phản ứng, lớp chất lỏng ion và triflate không tan trong dung môi hữu cơ được giữ lại trong ống vi sóng, đem lớp này đi cô quay dưới áp suất kém ở 80 °C trong khoảng thời gian 30 phút để loại dung môi và nước rồi đem đi tái sử dụng. Kết quả cho thấy hoạt tính xúc tác của hệ xúc tác giảm đi không đáng kể sau ba lần tái sử dụng (Bảng 5).

Bảng 5. Tái sử dụng hệ xúc tác $Gd(OTf)_3$/ $[BMI]BF_4$

Lần tái sử dụng	Hiệu suất (%)[a]
0	90
1	85
2	84
3	80

[a] Hiệu suất cô lập.

Xác định cơ cấu sản phẩm

1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [BMI]BF_4. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ = 10.09 (s, 1H), 7.53 (t, 1H, J=1.7 Hz), 7.42 (t, 1H, J=1.7 Hz), 4.29 (t, 2H, J=7.4 Hz), 4.07 (s, 3H), 1.87 (m, 2H), 1.36 (m, 2H), 0.93 (t, 3H, J=7.4 Hz). ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ = 137.3, 123.5, 121.9, 49.9, 36.3, 31.8, 19.2, 13.2.

1-Tetralone (4). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ = 8.04 (m, 1H), 7.47 (dt, *J* = 7.5, 1.4 Hz, 1H), 7.30 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.25 (m, 1H), 2.97 (t, *J* = 6.1 Hz, 2H), 2.66 (m, 2H), 2.14 (m, 2H). ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ = 198.3, 144.5, 133.3, 132.7, 128.7, 127.2, 126.6, 39.2, 29.7, 23.3. GC-MS (EI, 70 eV) *m/z*: 146 ($[M]^+$).

1-Indanone (5). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.77 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.63 – 7.55 (m, 1H), 7.48 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.37 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 3.15 (m, 2H), 2.70 (m, 2H). ^{13}C NMR (125 MHz,

$CDCl_3$) δ = 206.9, 155.1, 137.1, 134.5, 127.3, 126.7, 123.7, 36.2, 25.8. GC-MS (EI, 70 eV) *m/z*: 132 ($[M]^+$).

5,6-Dimethoxy-1-indanone (6). ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.15 (s, 1H), 6.87 (s, 1H), 3.94 (s, 3H), 3.88 (s, 3H), 3.02 (m, 2H), 2.64 (m, 2H). ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ = 204.6, 154.4, 149.4, 148.4, 128.9, 106.5, 103.2, 55.2, 55.1, 35.5, 24.6. GC-MS (EI, 70 eV) *m/z*: 192 ($[M]^+$).

KẾT LUẬN

Hệ xúc tác $Gd(OTf)_3$/$[BMI]BF_4$ thể hiện hoạt tính xúc tác tốt, hoạt tính giảm không đáng kể khi tái sử dụng nhiều lần. Bên cạnh đó, sự hiện diện của chất lỏng ion giúp cho quá trình thu hồi triflate kim loại đơn giản hơn, hiệu quả hơn. Bên cạnh đó, việc sử dụng vi sóng để kích hoạt phản ứng có nhiều ưu điểm vượt trội hơn so với phương pháp đun nóng truyền thống: thời gian phản ứng ngắn, dễ dàng đạt đến nhiệt độ phản ứng mong muốn, không sử dụng dung môi,… Từ đó hạn chế được nhiều vấn đề liên quan đến ô nhiễm môi trường.

Lần đầu tiên, 1-indanone và 1-tetralone được tổng hợp trong điều kiện tuân theo các tiêu chí của Hóa học xanh, xúc tác được tái sử dụng nhiều lần với hoạt tính không giảm đáng kể, sản phẩm phụ sinh ra sau phản ứng chỉ là nước hoàn toàn thân thiện với môi trường, tạo tiền đề thuận lợi cho các nghiên cứu sau này.

Lời cám ơn: *Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh (ĐHQG-HCM) trong khuôn khổ đề tài mã số C2014-18-08.*

Microwave-assisted intramolecular Friedel-Crafts acylation of some aryl aliphatic acids using $Gd(OTf)_3$/ $[BMI]BF_4$ catalytic system

- **Tran Hoang Phuong**
- **Huynh Hieu Vy**
- **Tran Ngoc Hai**
- **Le Ngoc Thach**

University of Science, VNU-HCMC

ABSTRACT

Intramolecular Friedel–Crafts acylation of aryl acids is a "green" reaction and environmentally benign, generates some valuable intermediated compounds for pharmaceutical uses. In addition, metal triflates under microwave irradiation are efficient catalysts, solving many problems when using traditional Lewis acids. $Gd(OTf)_3$/$[BMI]BF_4$, a good catalyst for the intramolecular Friedel–Crafts acylation under mild condition with high yield, reduced the reaction time and pollution. Furthermore, $Gd(OTf)_3$ in $[BMI]BF_4$ was easily recovered and reused without significant loss of its activity.

Keywords: *intramolecular Friedel–Crafts acylation, ionic liquids, metal triflate, microwave irradiation*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. J.P. Hallett, T. Welton, Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis, *Chem. Rev.*, 111, 3508-3576 (2011).

[2]. N. Jain, A. Kumar, S. Chauhan, S.M.S. Chauhan, Chemical and biochemical transformations in ionic liquids, *Tetrahedron*, 61, 1015-1060 (2005).

[3]. M.A. Martins, C.P. Frizzo, D.N. Moreira, N. Zanatta, H.G. Bonacorso, Ionic liquids in heterocyclic synthesis, *Chem. Rev*., 108, 2015-2050 (2008).

[4]. H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan, Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications, *Appl. Catal. A: Gen.*, 373, 1-56 (2010).

[5]. V.I. Parvulescu, C. Hardacre, Catalysis in ionic liquids, *Chem. Rev*., 107, 2615-2665 (2007).

[6]. P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, (2007).

[7]. T. Welton, Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis, *Chem. Rev*., 99, 2071-2084 (1999).

[8]. J.S. Yadav, B.V. Subba Reddy, J.S.S. Reddy, $Dy(OTf)_3$-immobilized in ionic liquids: a novel and recyclable reaction media for the synthesis of 2,3-unsaturated glycopyranosides, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 1, 2390-2394 (2002).

[9]. X. Wu, J. Mo, X. Li, Z. Hyder, J. Xiao, Green chemistry: C-C coupling and asymmetric reduction by innovative catalysis, *Prog. Nat. Sci*., 18, 639-652 (2008).

[10]. M. Gorlov, L. Kloo, Ionic liquid electrolytes for dye-sensitized solar cells, *Dalton Trans.*, 2655-2666 (2008).

[11]. J. Jeon, H. Kim, W.A. Goddard, T.A. Pascal, G.I. Lee, J.K. Kang, The role of confined water in ionic liquid electrolytes for dye-sensitized solar cells, *J. Physic. Chem. Lett.*, 3, 556-559 (2012).

[12]. A.H.M. Fauzi, N.A.S. Amin, An overview of ionic liquids as solvents in biodiesel synthesis, *Renew. Subt. Energ. Rev*., 16, 5770-5786 (2012).

[13]. A. Aupoix, B. Pégot, G. Vo-Thanh, Synthesis of imidazolium and pyridinium-based ionic liquids and application of 1-alkyl-3-methylimidazolium salts as pre-catalysts for the benzoin condensation using solvent-free and microwave activation, *Tetrahedron*, 66, 1352-1356 (2010).

[14]. S. Petit, R. Azzouz, C. Fruit, L. Bischoff, F. Marsais, An efficient protocol for the preparation of pyridinium and imidazolium salts based on the Mitsunobu reaction, *Tetrahedron Lett.*, 49, 3663-3665 (2008).

[15]. A. Loupy, *Microwaves in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, (2006).

[16]. V.V. Namboodiri, R.S. Varma, An improved preparation of 1,3-dialkylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquids using microwaves, *Tetrahedron Lett.*, 43, 5381-5383 (2002).

[17]. P.H. Bernardo, C.L.L. Chai, Friedel-Crafts acylation and metalation strategies in the synthesis of Calothrixins A and B, *J. Org. Chem*., 68, 8906-8909 (2003).

[18]. D.M. Cui, C. Zhang, M. Kawamura, S. Shimada, Synthesis of 1-indanones by intramolecular Friedel–Crafts reaction of 3-arylpropionic acids catalyzed by $Tb(OTf)_3$, *Tetrahedron Lett*., 45, 1741-1745 (2004).

[19]. D. Kaufmann, P.C. Fünfschilling, U. Beutler, P. Hoehn, O. Lohse, W. Zaugg, A new synthesis of oxocarbazepine using a Friedel–Crafts cyclization strategy, *Tetrahedron Lett*., 45, 5275-5278 (2004).

[20]. M. Mizuno, A. Inagaki, M. Yamashita, N. Soma, Y. Maeda, H. Nakatani, Process development of a disease-modifying antirheumatic drug, TAK-603, based on optimization of Friedel–Crafts reaction and selective substitution of a triazole ring, *Tetrahedron*, 62, 4065-4070 (2006).

[21]. C. Srinivas, C.M.H. Raju, P.V.R. Acharyulu, A simple procedure for the isolation of oxobenzenebutanoic acid

derivatives: Application to the synthesis of fenbufen, *Org. Process Res. Dev*., 8 291-292 (2004).

[22]. A.J. Whitehead, R.A. Ward, M.F. Jones, Efficient synthesis of the selective COX-2 inhibitor GW406381X, *Tetrahedron Lett.*, 48, 911-913 (2007).

[23]. Y.S. Wu, M.S. Coumar, J.Y. Chang, H.Y. Sun, F.M. Kuo, C.C. Kuo, Y.J. Chen, C.Y. Chang, C.L. Hsiao, J.P. Liou, C.P. Chen, H.T. Yao, Y.K. Chiang, U.K. Tan, C.T. Chen, C.Y. Chu, S.Y. Wu, T.K. Yeh, C.Y. Lin, H.P. Hsieh, Synthesis and evaluation of 3-aroylindoles as anticancer agents: metabolite approach, *J. Med. Chem.*, 52, 4941-4945 (2009).

[24]. G.D. Yadav, G. George, Friedel–Crafts acylation of anisole with propionic anhydride over mesoporous superacid catalyst UDCaT-5, *Microporous Mesoporous Mater*., 96, 36-43 (2006).

[25]. J.S. Yadav, B.V.S. Reddy, T. Swamy, K.R. Rao, *Tetrahedron Lett*., 45, 6037-6039 (2004).

[26]. G.A. Olah, *Friedel-Crafts Chemistry*, J. Wiley, New York (1973).

[27]. M.B. Smith, J. March, *Advanced Organic Chemistry*, Wiley, New York (2007).

[28]. G. Sartori, R. Maggi, *Advances in Friedel-Crafts acylation reactions: catalytic and green processes*, Taylor & Francis, Boca Raton (2010).

[29]. C.A.M. Afonso, J.P. Crespo, *Green Separation Processes*, Wiley-VCH, Weinheim (2005).

[30]. J. Clark, D. Macquarrie, *Handbook of* $Bi(OTf)_3$-catalyzed acylation of *p*-quinones: a facile synthesis of acylated hydroquinones, *Green Chemistry & Technology*, Blackwell, Oxford (2002).

[31]. S. Luo, L. Zhu, A. Talukdar, G. Zhang, J.P. Cheng, P.G. Wang, Recent advances in rare earth-metal triflate catalyzed organic synthesis in green media, *Mini-Rev. Org. Chem*., 2, 177-202 (2005).

[32]. S. Kobayashi, M. Sugiura, H. Kitagawa, W.W.L. Lam, Rare-earth metal triflates in organic synthesis, *Chem. Rev.*, 102, 2227-2302 (2002).

[33]. S. Gmouh, H. Yang, M. Vaultier, Activation of bismuth(III) derivatives in ionic liquids: novel and recyclable catalytic systems for Friedel-Crafts acylation of aromatic compounds, *Org. Lett.*, 5, 2219-2222 (2003).

[34]. P. Goodrich, C. Hardacre, H. Mehdi, P. Nancarrow, D.W. Rooney, J.M. Thompson, Kinetic study of the metal triflate catalyzed benzoylation of anisole in an ionic liquid, *Ind. & Eng. Chem. Res.*, 45, 6640-6647 (2006).

[35]. C. Hardacre, P. Nancarrow, D. W. Rooney, J.M. Thompson, Friedel−Crafts benzoylation of anisole in ionic liquids: Catalysis, separation, and recycle studies, *Org. Pro. Res. & Dev.*, 12, 1156-1163 (2008).

[36]. P.H. Tran, F. Duus, T.N. Le, Friedel–Crafts acylation using bismuth triflate in [BMI][PF_6], *Tetrahedron Lett.*, 53, 222-224 (2012).