Supporting Information for

Yolk–Shell–Structured Mesoporous Silica: A Bifunctional Catalyst for Nitroaldol–Michael One-Pot Cascade Reaction

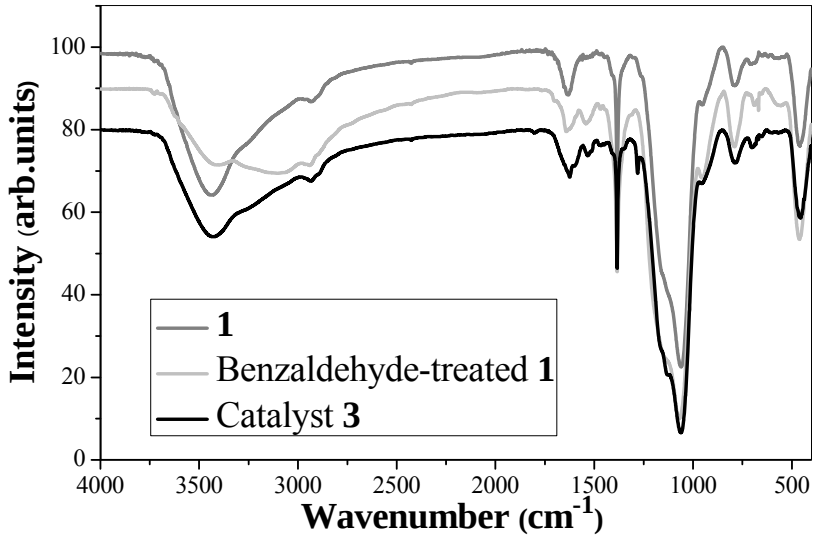
Juzeng An, Tanyu Cheng, Xi Xiong, Liang Wu, Bing Han, and Guohua Liu*

Key Laboratory of Resource Chemistry of Ministry of Education, Shanghai Key Laboratory of Rare Earth Functional Materials, Shanghai Normal University, No.100 Guilin Rd, Shanghai 200241, P. R. China

Experimental

General: All experiments, which were sensitive to moisture or air, were carried out under an Ar atmosphere using standard Schlenk techniques. tetraethoxysilane (TEOS), 1,4-bis(triethyoxysilyl)ethane, cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), fluorocarbon surfactant (FC-4: $[C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_2CF(CF_3)CONH(CH_2)_3N^+(C_2H_5)_2CH_3]I^-$), surfactant P123 $(CH_2-CH_2O)_{20}(CH_2(CH_3)CH_2O)_{70}(CH_2CH_2O)_{20}$), 3-(triethoxysilyl)propan-1-amine, 3-mercaptopropyltrimethoxylsilane, 3-((3,5-bis(trifluoromethyl)benzyl)amino-4-((((1*R*)-(6-methoxyquinolin-4-yl)(5-vinylquinuclidin-2-yl)methyl)amino)cyclobut-3-ene-1,2-dione were purchased from Sigma-Aldrich Company Ltd. and used as received.

Figure S1. FT-IR spectra of **1**, the benzaldehyde-treated **1** and catalyst **3.**



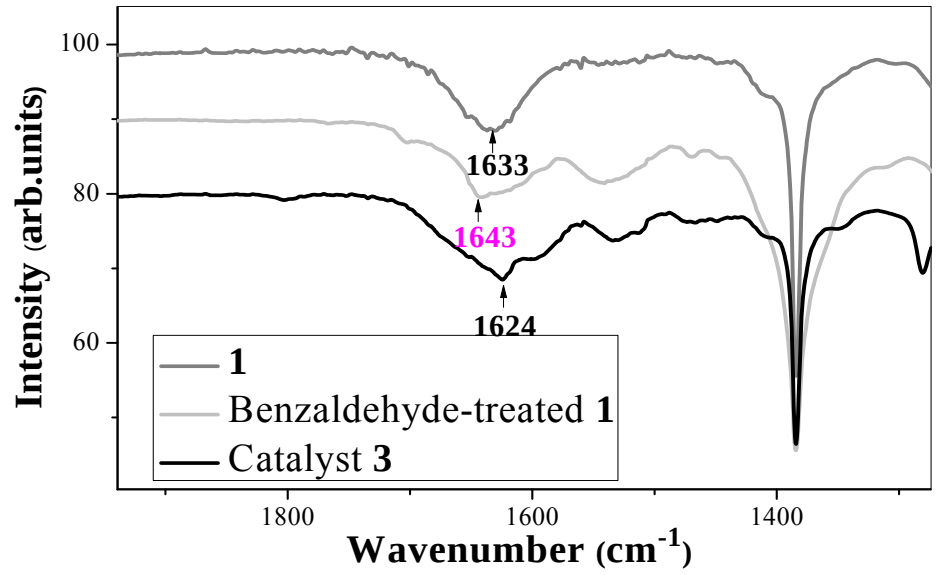
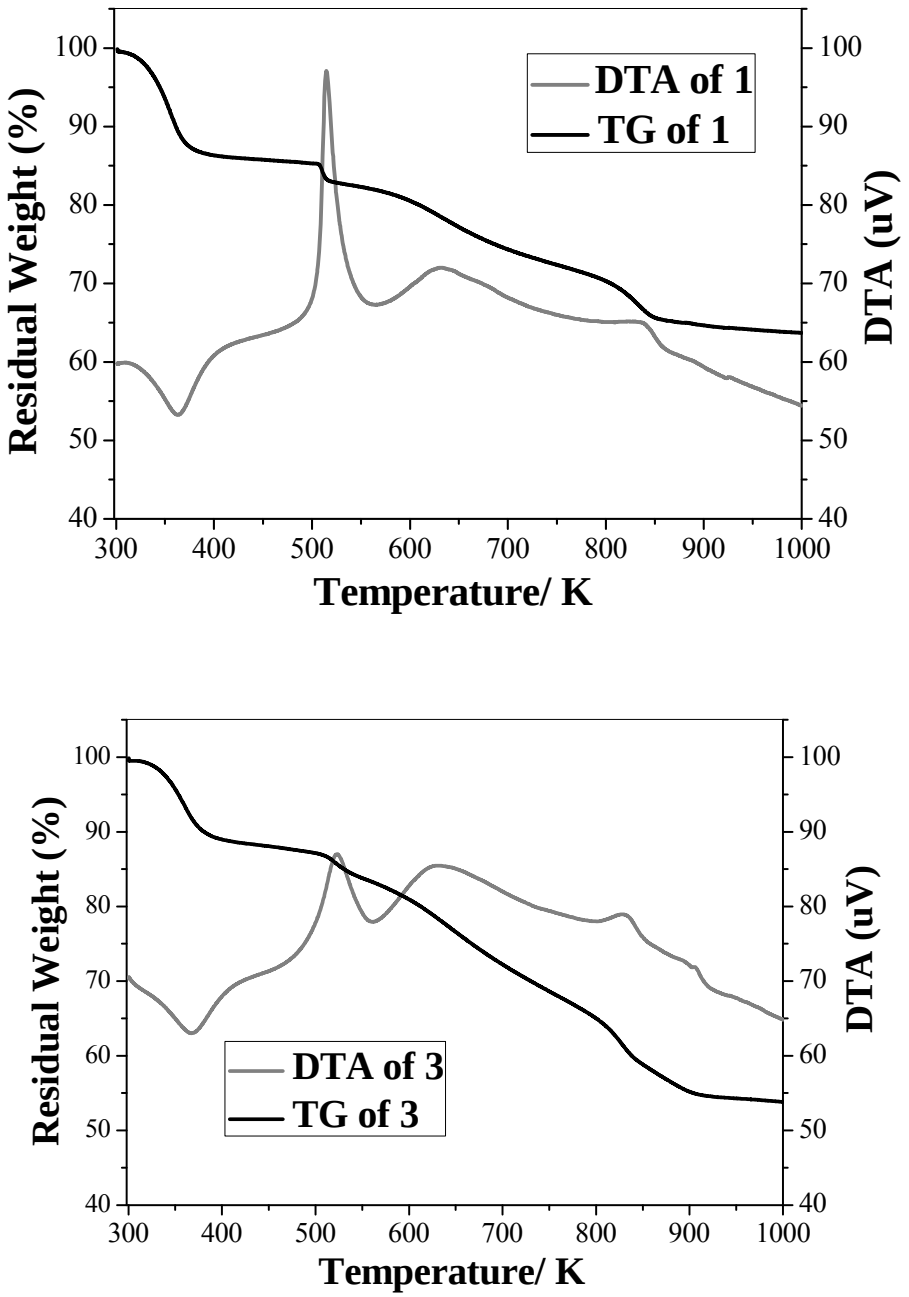


Figure S2. The TG/DTA curves of **1** and catalyst **3.**



Explanation: The TG/DTA curve of **1** was treated in the air. An endothermic peak around 362 K with weight loss of (100-85.57) 14.43% could be attributed to the release of physical adsorption water. In addition, the weight loss of (85.57-63.39) 22.18% between 463 and 1000 K could be assigned to the organic moieties (the oxidation of alkyl fragments and parts of ethylene-bridged group in material). When eliminated the contribution of water, the total weight loss the organic moieties is 25.92%.

For catalyst **3,** an endothermic peak around 367 K with weight loss of (100-88.06) 11.94% could be attributed to the release of physical adsorption water. In addition, the weight loss of (88.06-53.88) 34.18% between 463 and 1000 K could be assigned to the oxidation of alkyl-linked squaramide, alkyl fragments and parts of ethylene-bridged group in material). When eliminated the contribution of water, the total weight loss the organic moieties is 38.81%.

Thus, in contrast to TG/DTA curve of **1** and catalyst **3,** the true weight loss of squaramide is 12.89% (38.81-25.92%), meaning the mole amounts of squaramide is 0.01995 mmol% (Mr = 646). The mole amount of squaramide in the material is **0.1995 mmol (128.90 mg) per gram material**.

Figure S3. The pore size distribution curves of **1** and catalyst **3.**

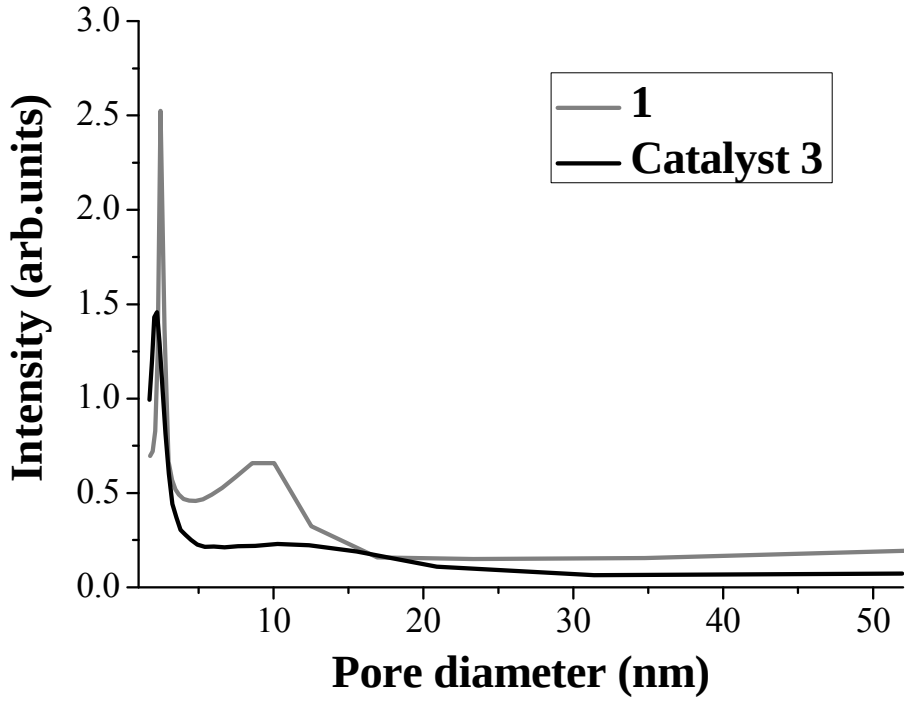
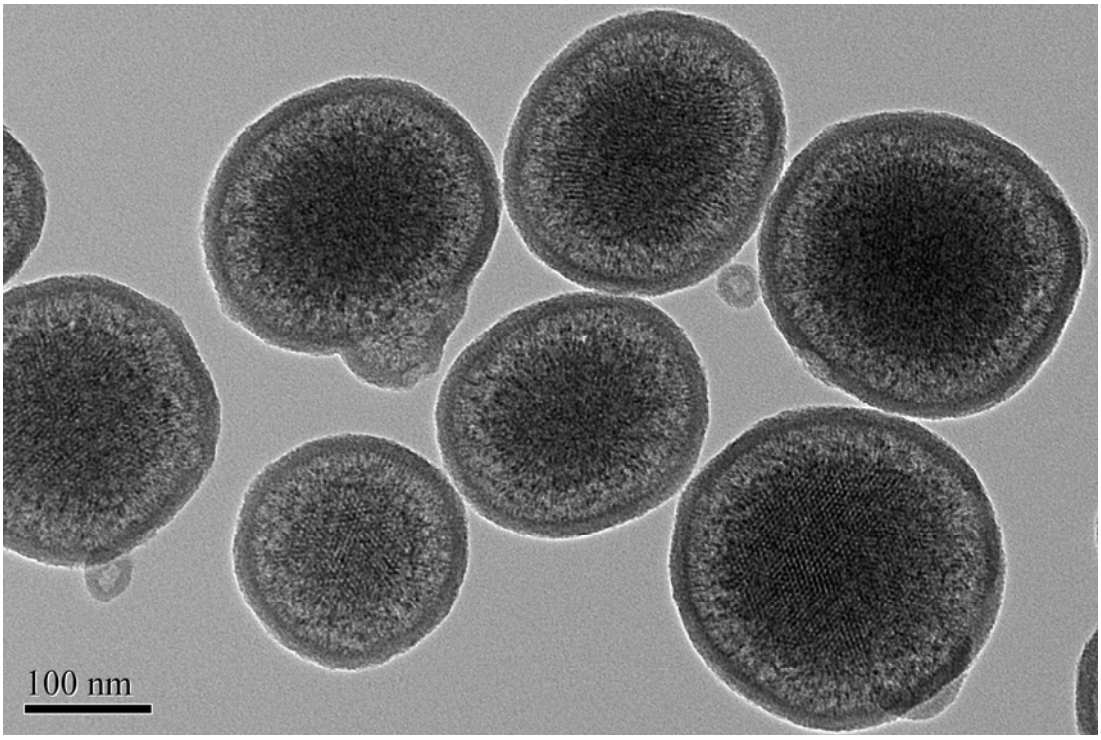


Figure S4. The TEM imanges of the fresh catalyst **3** and the catalyst **3** after reaction with stirring.

TEM images of the fresh catalyst **3**



TEM images of the catalyst **3** after reaction with stirring

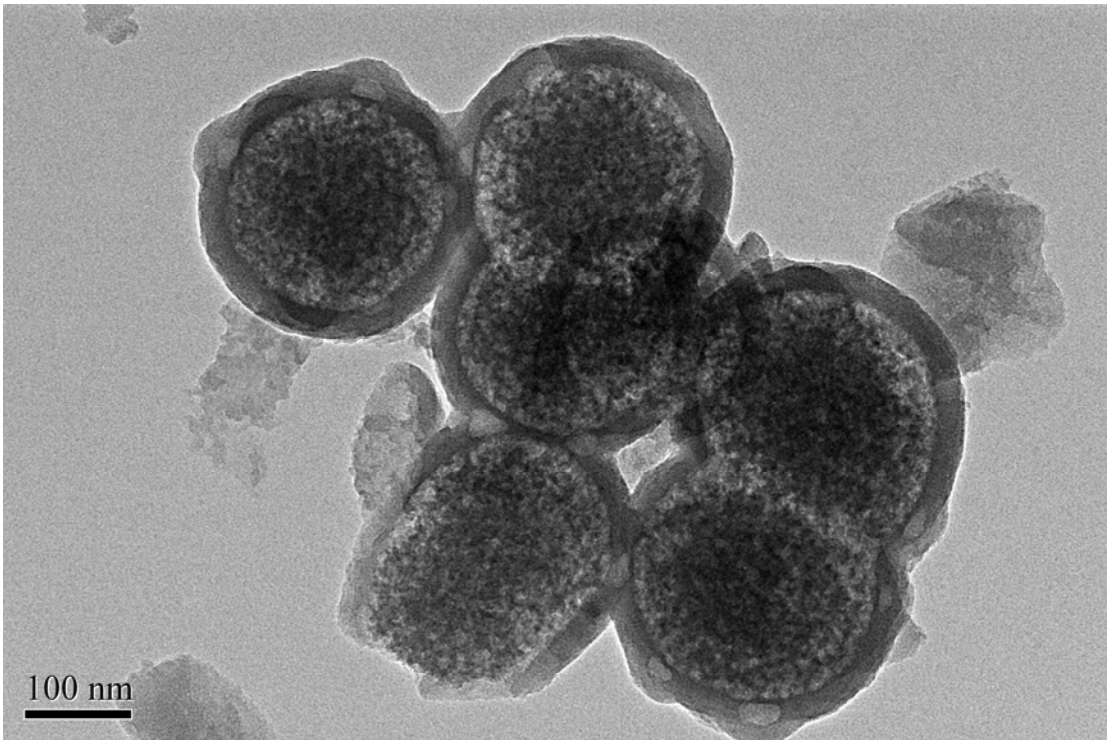


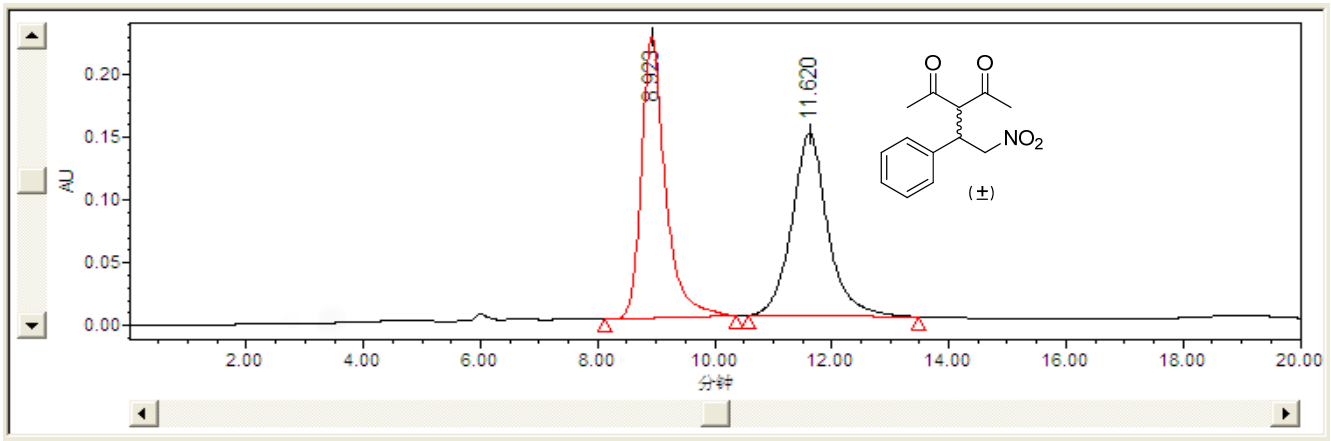
Figure S5. One-pot enantioselective cascade nitroaldol–Michael coupling of nitromethane, aldehydes and acetylacetone.

Translation of Chinese to English is as follows:

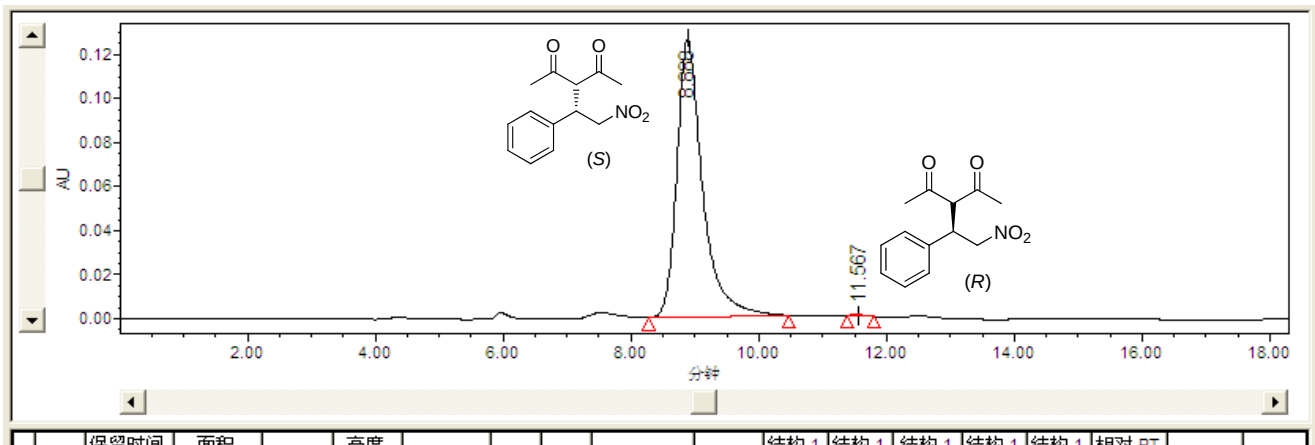
Peak | RetTime [min] | Area | Area ratio % | Heighth | Type | Structure | Heighth ratio %

	名称	保留时间 (分钟)	面积 (微伏*秒)	% 面积	高度 (微伏)	单位	峰类型	峰代码	结构 1 名	结构 1 说明	结构 1 分子量	结构 1 公式	结构 1 结构	相对 RT (分钟)	RT 比率	% 高
1		8.923	6364702	50.60	223804		未知									60.55
2		11.620	6214874	49.40	145791		未知									39.45

6a (Entry 1 in Table 1): **(*S*)-3-(2-nitro-1-phenylethyl)pentane-2,4-dione** (HPLC: Chiracel AD-H, detected at 215 nm, eluent: n-hexane/2-propanol = 90/10, flow rate = 1.0 mL/min, 25 ºC).

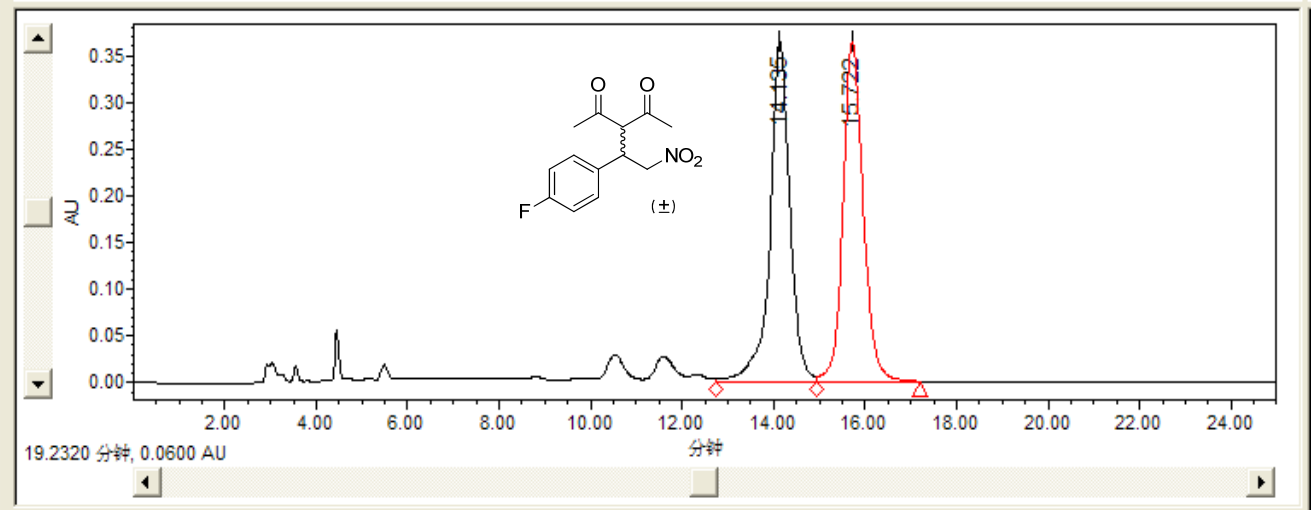


	名称	保留时间 (分钟)	面积 (微伏*秒)	% 面积	高度 (微伏)	单位	峰类型	峰代码	结构 1 名	结构 1 说明	结构 1 分子量	结构 1 公式	结构 1 结构	相对 RT (分钟)	RT 比率	% 高
1		8.923	6364702	50.60	223804		未知									60.55
2		11.620	6214874	49.40	145791		未知									39.45

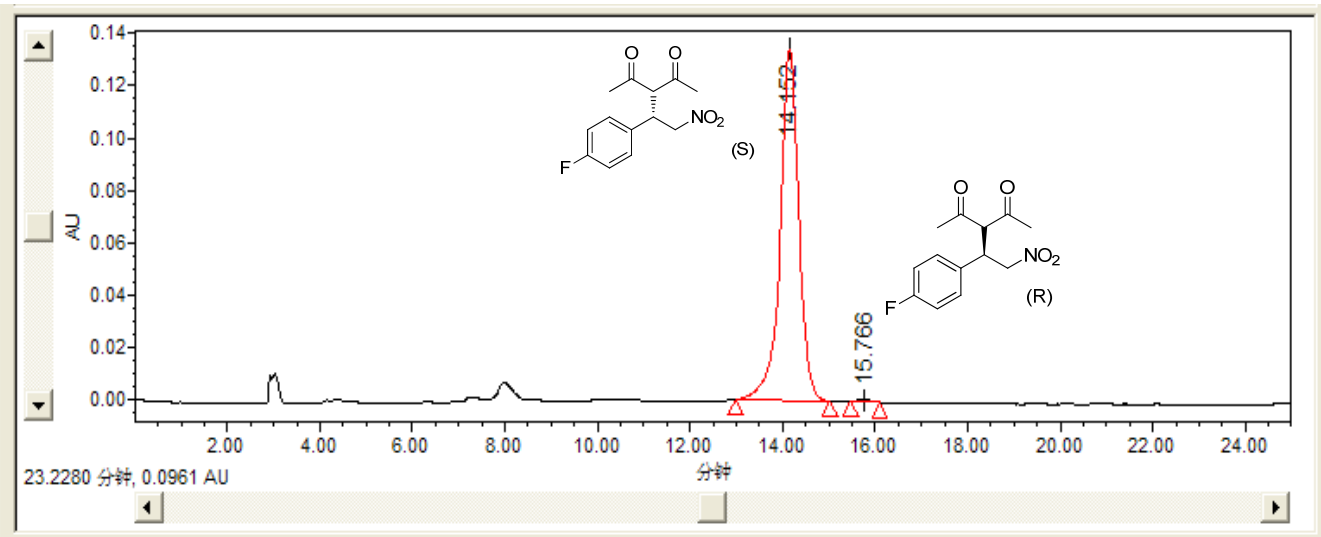


	名称	保留时间 (分钟)	面积 (微伏*秒)	% 面积	高度 (微伏)	积分类型	含量	单位	峰类型	峰代码	结构 1 名	结构 1 说明	结构 1 分子量	结构 1 公式	结构 1 结构	相对 RT (分钟)	RT 比率	% 高
1		8.888	3525403	99.83	126999	BB			未知									99.70
2		11.567	5968	0.17	378	bb			未知	I08								0.30

6b (Entry 3 in Table 1): **(S)-3-(1-(4-fluorophenyl)-2-nitroethyl)pentane-2,4-dione.** (HPLC: Chiracel OD-H, detected at 215 nm, eluent: n-hexane/2-propanol = 85/15, flow rate = 1.0 mL/min, 25 ºC).

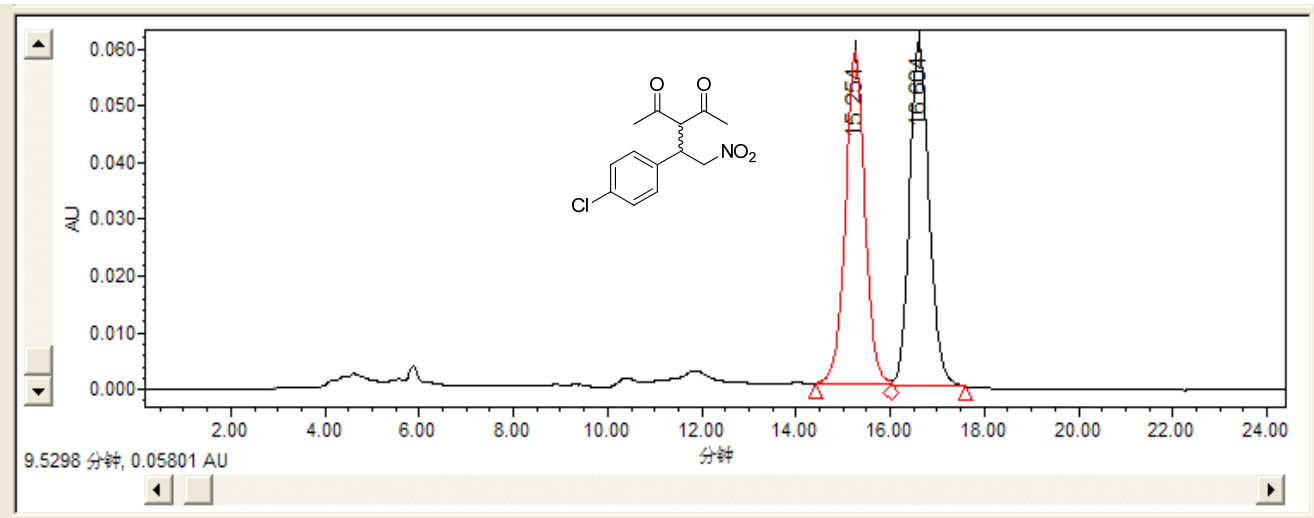


	名称	保留时间 (分钟)	面积 (微伏*秒)	% 面积	高度 (微伏)	积分类型	含量	单位	峰类型	峰代码	结构 1 名	结构 1 说明	结构 1 分子量	结构 1 公式	结构 1 结构
1		14.135	11029333	49.83	364354	VV			未知						
2		15.722	11105284	50.17	362876	VB			未知						

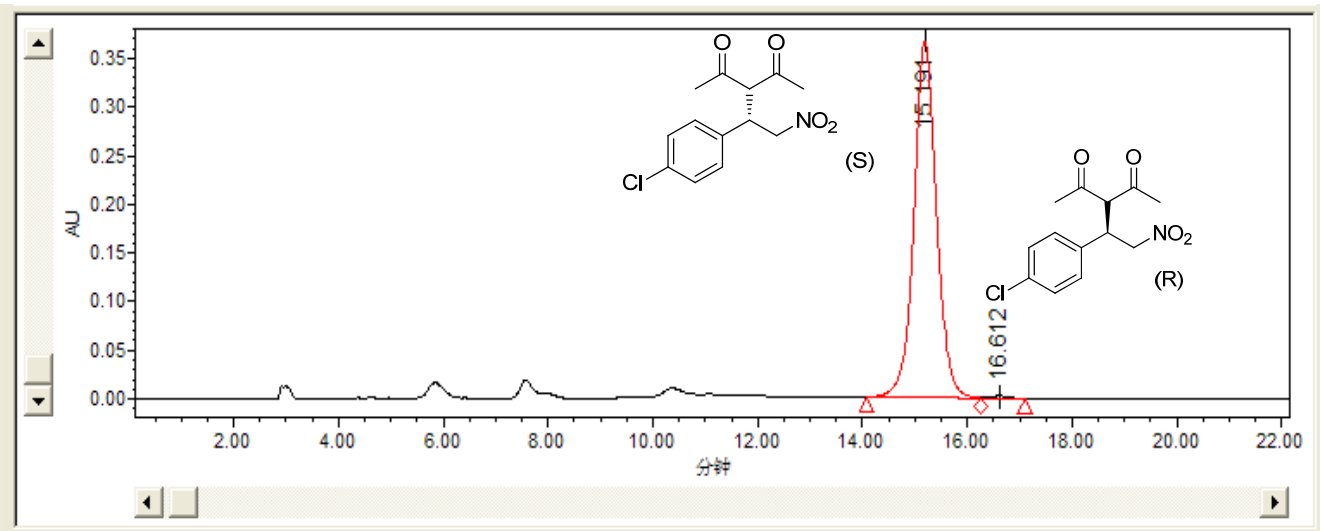


	名称	保留时间 (分钟)	面积 (微伏*秒)	% 面积	高度 (微伏)	积分类型	含量	单位	峰类型	峰代码	结构 1 名	结构 1 说明	结构 1 分子量	结构 1 公式	结构 1 结构
1		14.152	3767745	99.57	134286	BB			未知						
2		15.766	16319	0.43	801	BB			未知						

6c (Entry 4 in Table 1): **(S)-3-(1-(4-chlorophenyl)-2-nitroethyl)pentane-2,4-dione.** (HPLC: Chiracel AS-H, detected at 215 nm, eluent: n-hexane/2-propanol = 85/15, flow rate = 1.0 mL/min, 25 ºC).

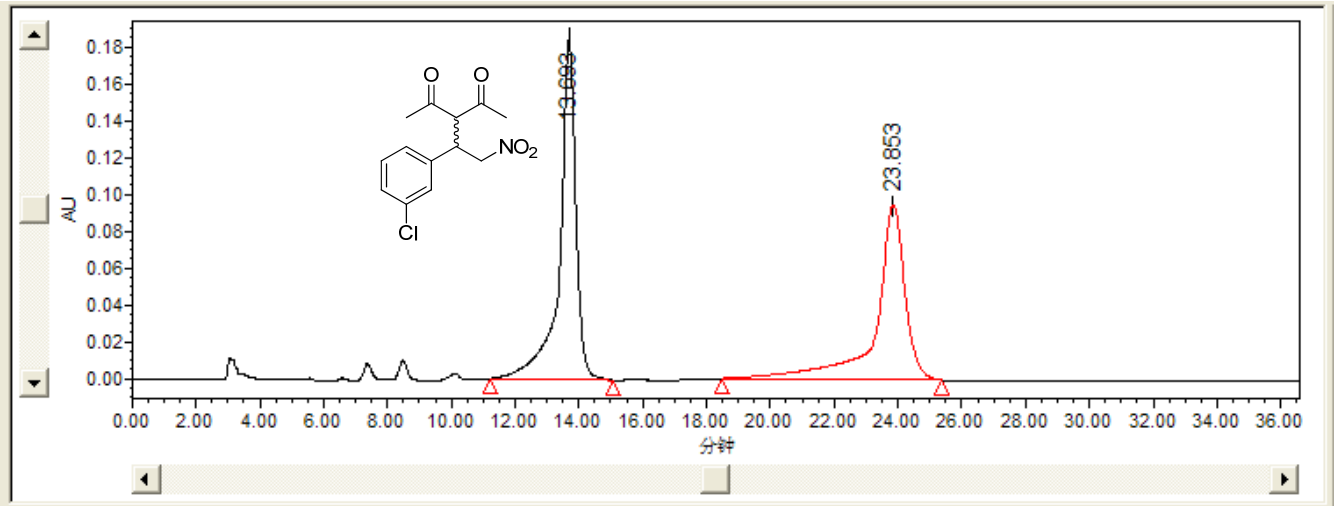


	名称	保留时间 (分钟)	面积 (微伏*秒)	% 面积	高度 (微伏)	积分类型	含量	单位	峰类型	峰代码	结构 1 名	结构 1 说明	结构 1 分子量	结构 1 公式	结构 1 结构
1		15.254	1690248	49.17	58496	BV			未知						
2		16.604	1747184	50.83	60557	VB			未知						

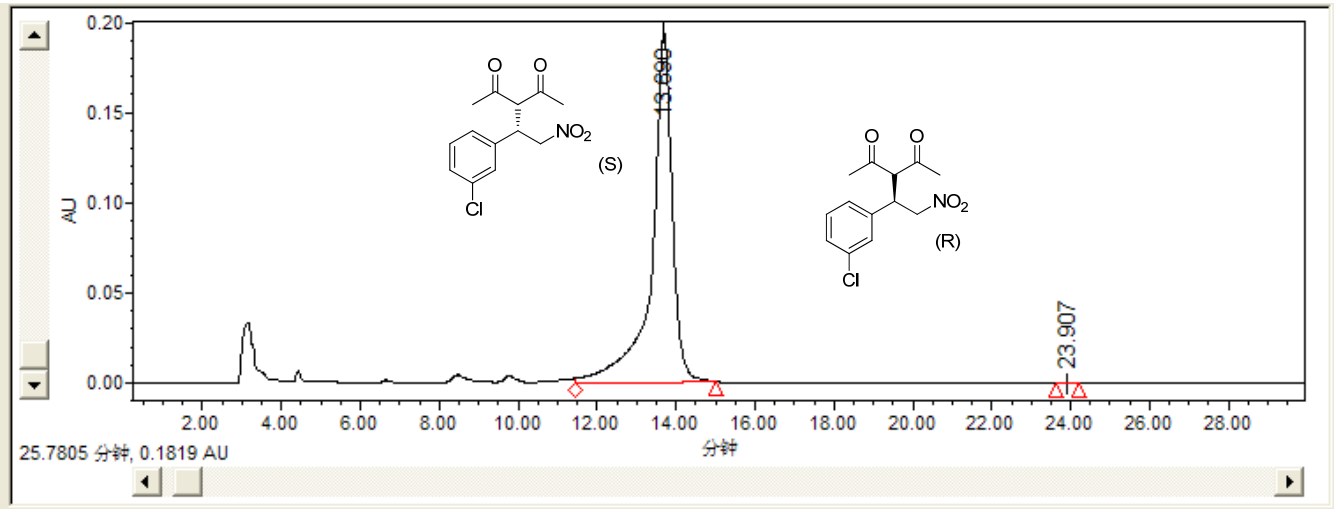


	名称	保留时间 (分钟)	面积 (微伏*秒)	% 面积	高度 (微伏)	积分类型	含量	单位	峰类型	峰代码	结构 1 名	结构 1 说明	结构 1 分子量	结构 1 公式	结构 1 结构
1		15.191	10980862	99.39	366163	BV			未知						
2		16.612	67153	0.61	2471	VB			未知						

6d (Entry 5 in Table 1): **(S)-3-(1-(3-chlorophenyl)-2-nitroethyl)pentane-2,4-dione.** (HPLC: Chiracel AS-H, detected at 215 nm, eluent: n-hexane/2-propanol = 85/15, flow rate = 1.0 mL/min, 25 ºC).

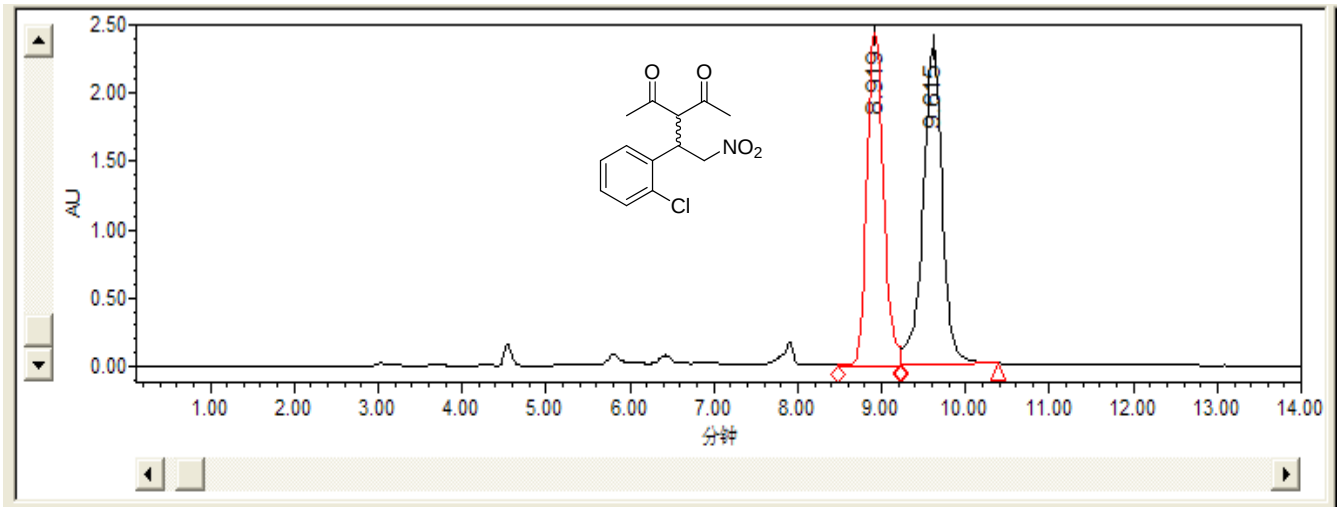


	名称	保留时间 (分钟)	面积 (微伏*秒)	% 面积	高度 (微伏)	积分类型	含量	单位	峰类型	峰代码	结构 1 名	结构 1 说明	结构 1 分子量	结构 1 公式	结构 1 结构
1		13.693	6574703	52.17	185111	BB			未知						
2		23.853	6027549	47.83	94482	bB			未知						

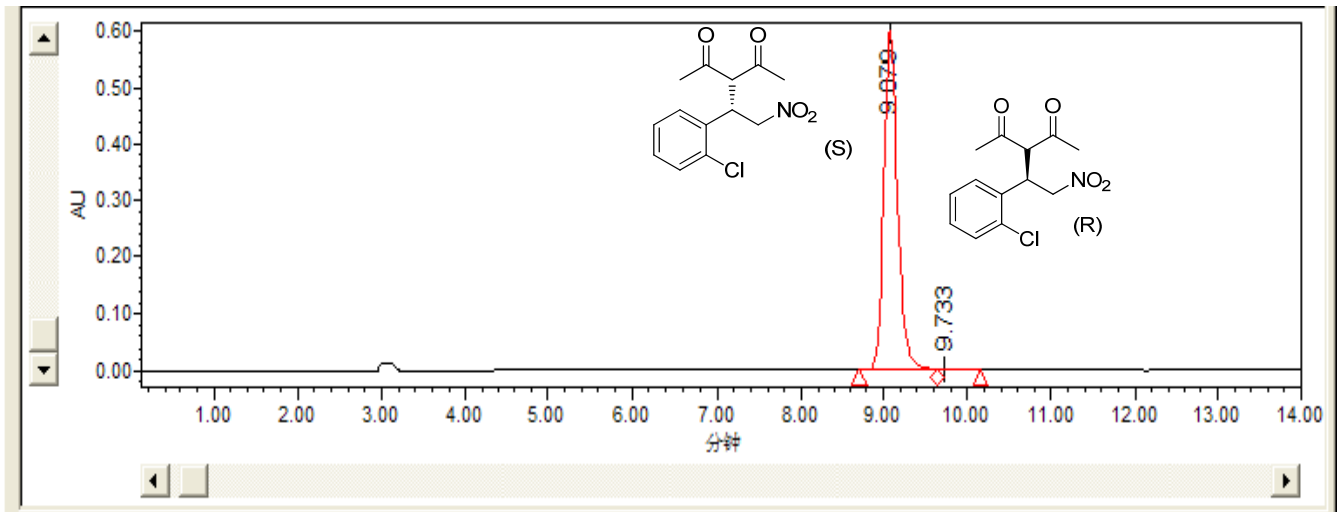


	名称	保留时间 (分钟)	面积 (微伏*秒)	% 面积	高度 (微伏)	积分类型	含量	单位	峰类型	峰代码	结构 1 名	结构 1 说明	结构 1 分子量	结构 1 公式	结构 1 结构
1		13.690	7025266	99.99	193545	VB			未知						
2		23.907	469	0.01	-31	bb			未知						

6e (Entry 6 in Table 1): **(S)-3-(1-(2-chlorophenyl)-2-nitroethyl)pentane-2,4-dione.** (HPLC: Chiracel AD-H, detected at 215 nm, eluent: n-hexane/2-propanol = 98/02, flow rate = 1.0 mL/min, 25 ºC).

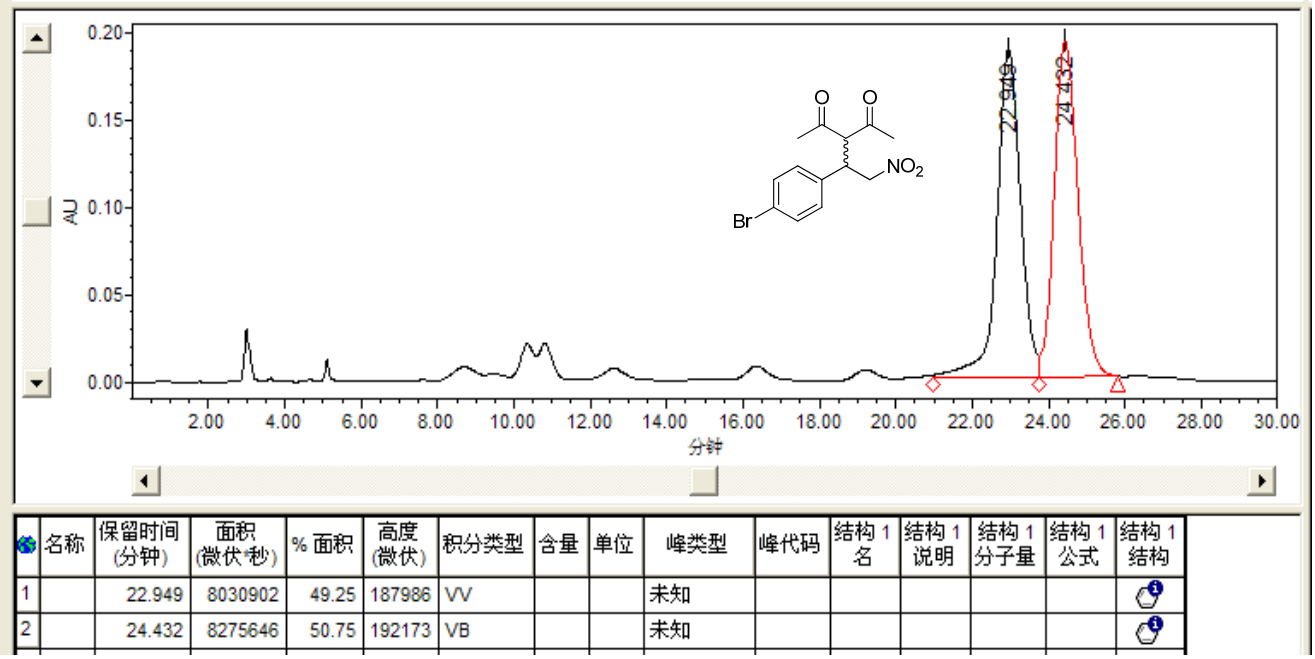


	名称	保留时间 (分钟)	面积 (微伏*秒)	% 面积	高度 (微伏)	积分类型	含量	单位	峰类型	峰代码	结构 1 名	结构 1 说明	结构 1 分子量	结构 1 公式	结构 1 结构
1		8.919	33340688	47.20	2436010	VV			未知						
2		9.615	37299387	52.80	2317390	Vb			未知						

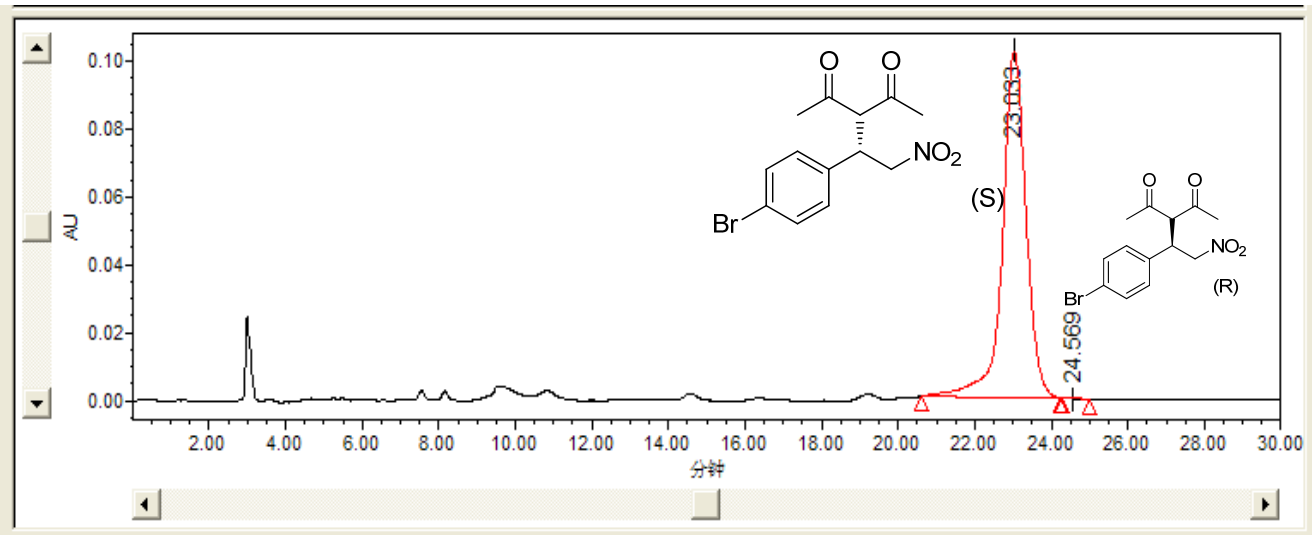


	名称	保留时间 (分钟)	面积 (微伏*秒)	% 面积	高度 (微伏)	积分类型	含量	单位	峰类型	峰代码	结构 1 名	结构 1 说明	结构 1 分子量	结构 1 公式	结构 1 结构
1		9.079	6835452	99.40	598137	BV			未知						
2		9.733	41427	0.60	2708	VB			未知						

6f (Entry 7 in Table 1): **(S)-3-(1-(4-bromophenyl)-2-nitroethyl)pentane-2,4-dione.** (HPLC: Chiracel OD-H, detected at 215 nm, eluent: n-hexane/2-propanol = 90/10, flow rate = 1.0 mL/min, 25 ºC).

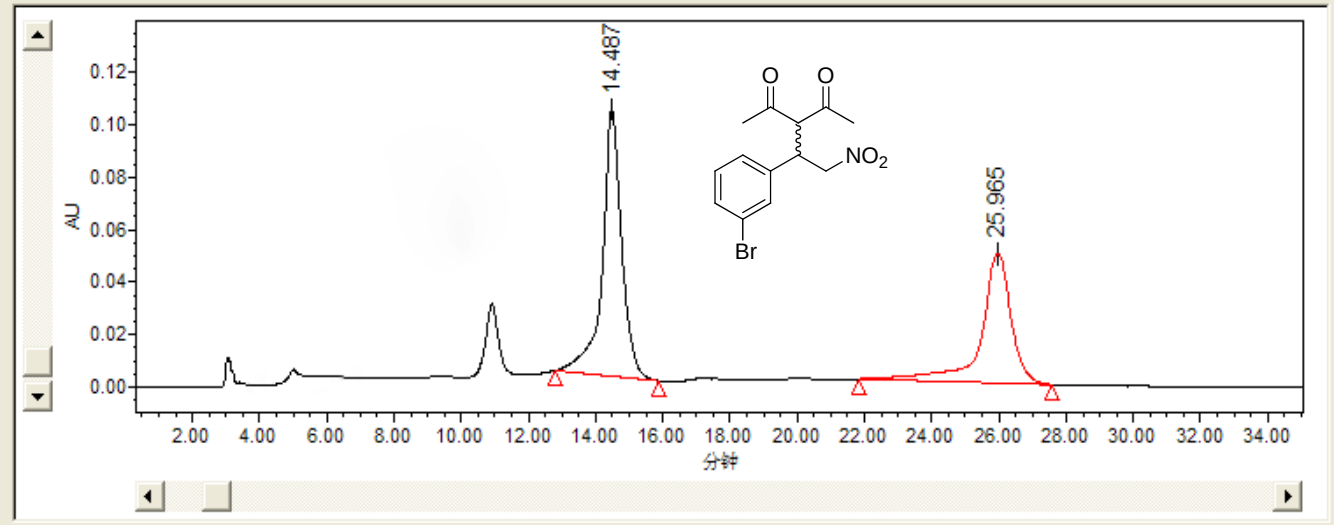


	名称	保留时间 (分钟)	面积 (微伏*秒)	% 面积	高度 (微伏)	积分类型	含量	单位	峰类型	峰代码	结构 1 名	结构 1 说明	结构 1 分子量	结构 1 公式	结构 1 结构
1		22.949	8030902	49.25	187986	VV			未知						
2		24.432	8275646	50.75	192173	VB			未知						

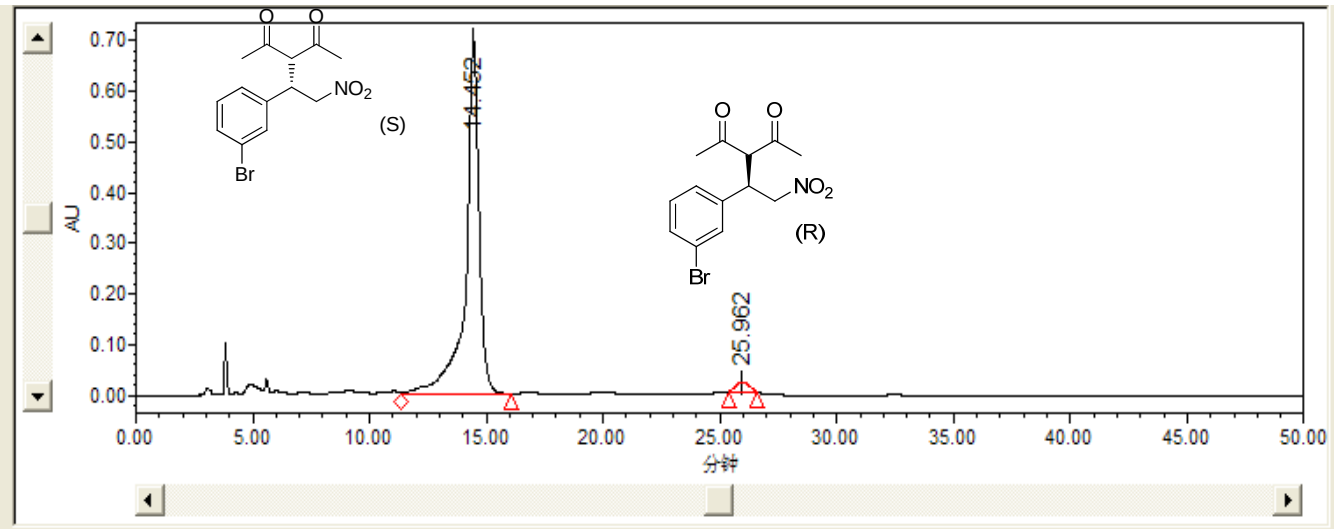


	名称	保留时间 (分钟)	面积 (微伏*秒)	% 面积	高度 (微伏)	积分类型	含量	单位	峰类型	峰代码	结构 1 名	结构 1 说明	结构 1 分子量	结构 1 公式	结构 1 结构
1		23.033	4368065	99.95	102005	bb			未知						
2		24.569	2110	0.05	-107	bb			未知						

6g (Entry 8 in Table 1): **(S)-3-(1-(3-bromophenyl)-2-nitroethyl)pentane-2,4-dione.** (HPLC: Chiracel AS-H, detected at 215 nm, eluent: n-hexane/2-propanol = 85/15, flow rate = 1.0 mL/min, 25 ºC).

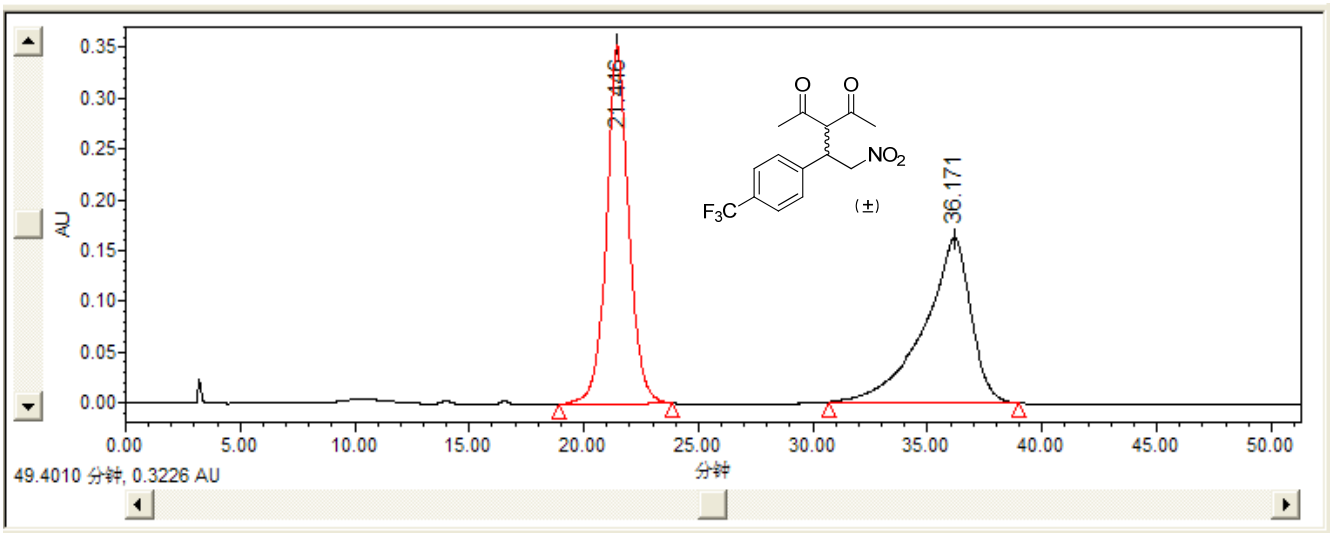


	名称	保留时间 (分钟)	面积 (微伏*秒)	% 面积	高度 (微伏)	积分类型	含量	单位	峰类型	峰代码	结构 1 名	结构 1 说明	结构 1 分子量	结构 1 公式	结构 1 结构
1		14.487	4079636	56.86	102151	bb			未知						
2		25.965	3094751	43.14	49491	bb			未知						

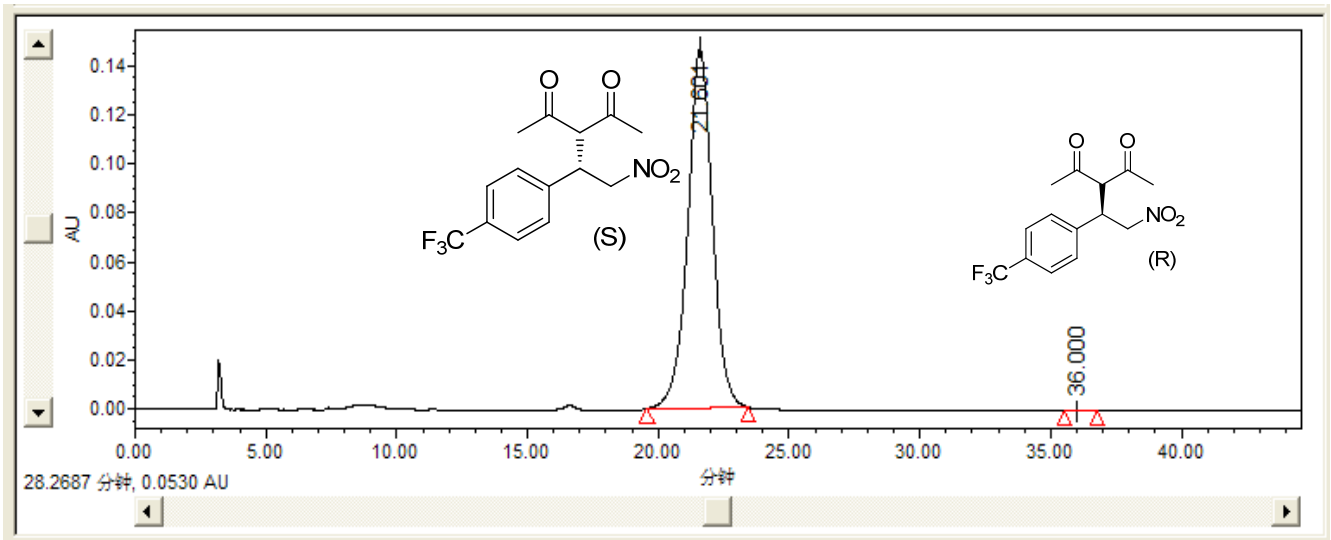


	名称	保留时间 (分钟)	面积 (微伏*秒)	% 面积	高度 (微伏)	积分类型	含量	单位	峰类型	峰代码	结构 1 名	结构 1 说明	结构 1 分子量	结构 1 公式	结构 1 结构
1		14.452	27888654	97.37	697183	VB			未知						
2		25.962	752889	2.63	19070	bb			未知						

6h (Entry 9 in Table 1): **(S)-3-(2-nitro-1-(4-(trifluoromethyl)phenyl)ethyl)pentane-2,4-dione.** (HPLC: Chiracel AS-H, detected at 215 nm, eluent: n-hexane/2-propanol = 95/05, flow rate = 1.0 mL/min, 25 ºC).

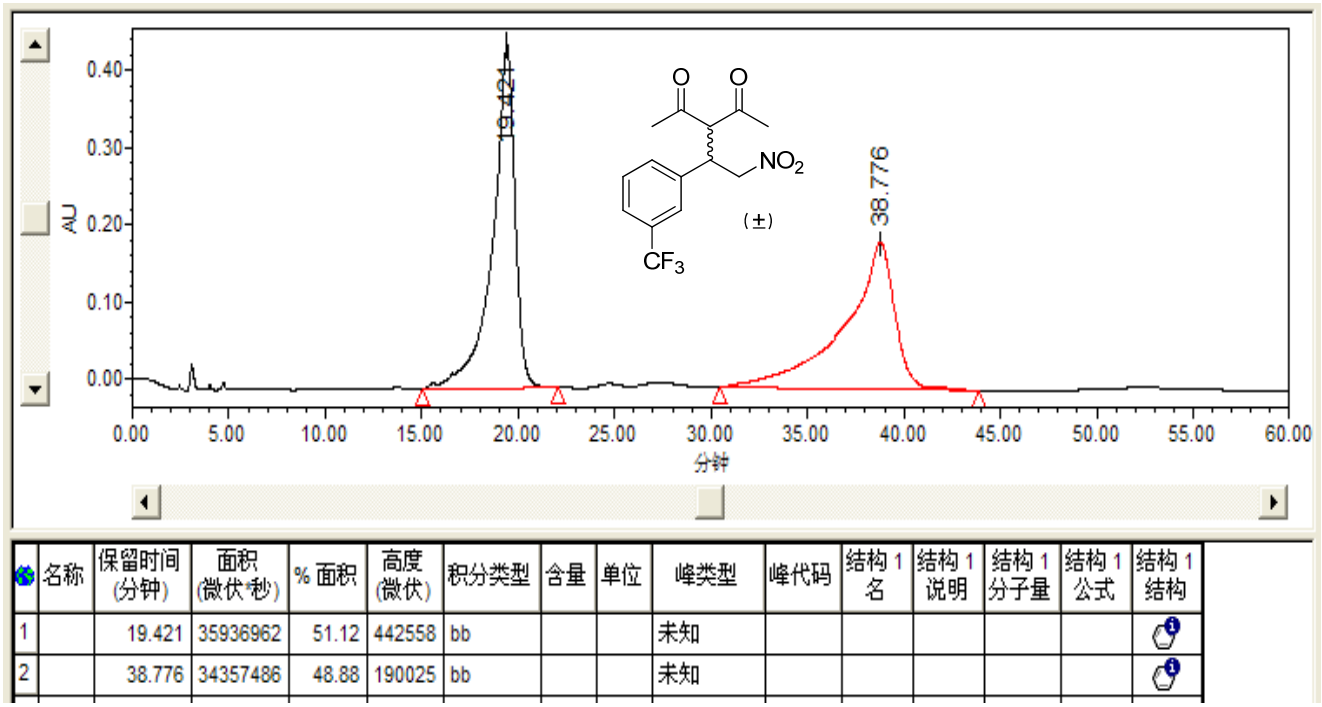


	名称	保留时间 (分钟)	面积 (微伏·秒)	% 面积	高度 (微伏)	积分类型	含量	单位	峰类型	峰代码	结构 1 名	结构 1 说明	结构 1 分子量	结构 1 公式	结构 1 结构
1		21.446	23866103	50.92	353531	BB			未知						
2		36.171	23005746	49.08	162103	BB			未知						

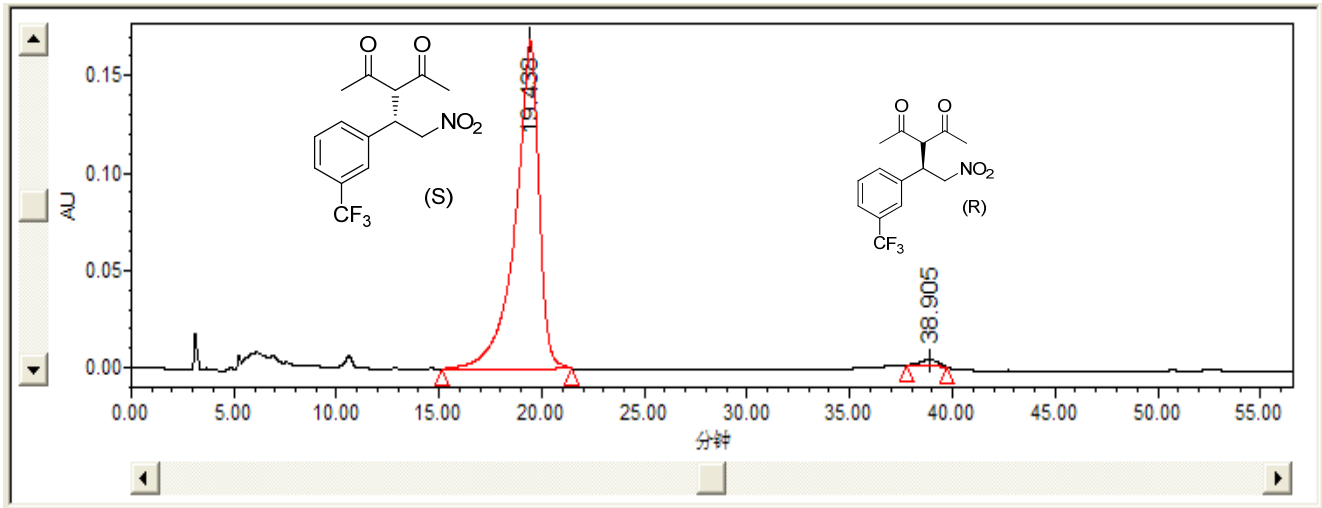


	名称	保留时间 (分钟)	面积 (微伏·秒)	% 面积	高度 (微伏)	积分类型	含量	单位	峰类型	峰代码	结构 1 名	结构 1 说明	结构 1 分子量	结构 1 公式	结构 1 结构
1		21.601	9565903	99.93	146622	BB			未知						
2		36.000	6971	0.07	183	bb			未知						

6i (Entry 10 in Table 1): **(S)-3-(2-nitro-1-(3-(trifluoromethyl)phenyl)ethyl)pentane-2,4-dione.** (HPLC: Chiracel AS-H, detected at 215 nm, eluent: n-hexane/2-propanol = 95/05, flow rate = 1.0 mL/min, 25 ºC).

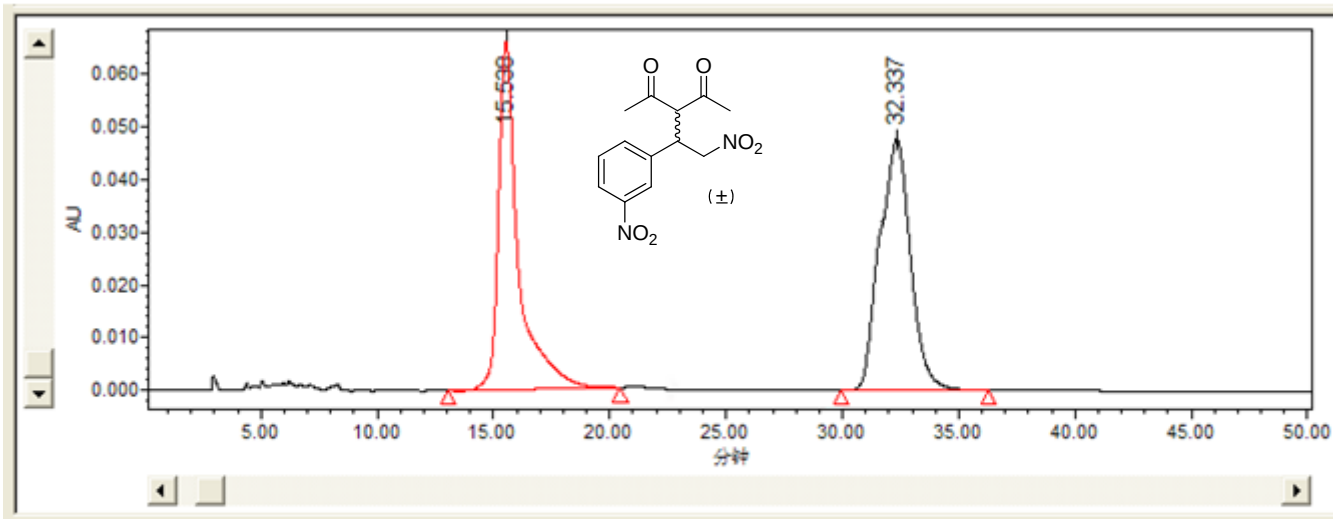


	名称	保留时间 (分钟)	面积 (微伏*秒)	% 面积	高度 (微伏)	积分类型	含量	单位	峰类型	峰代码	结构 1 名	结构 1 说明	结构 1 分子量	结构 1 公式	结构 1 结构
1		19.421	35936962	51.12	442558	bb			未知						
2		38.776	34357486	48.88	190025	bb			未知						

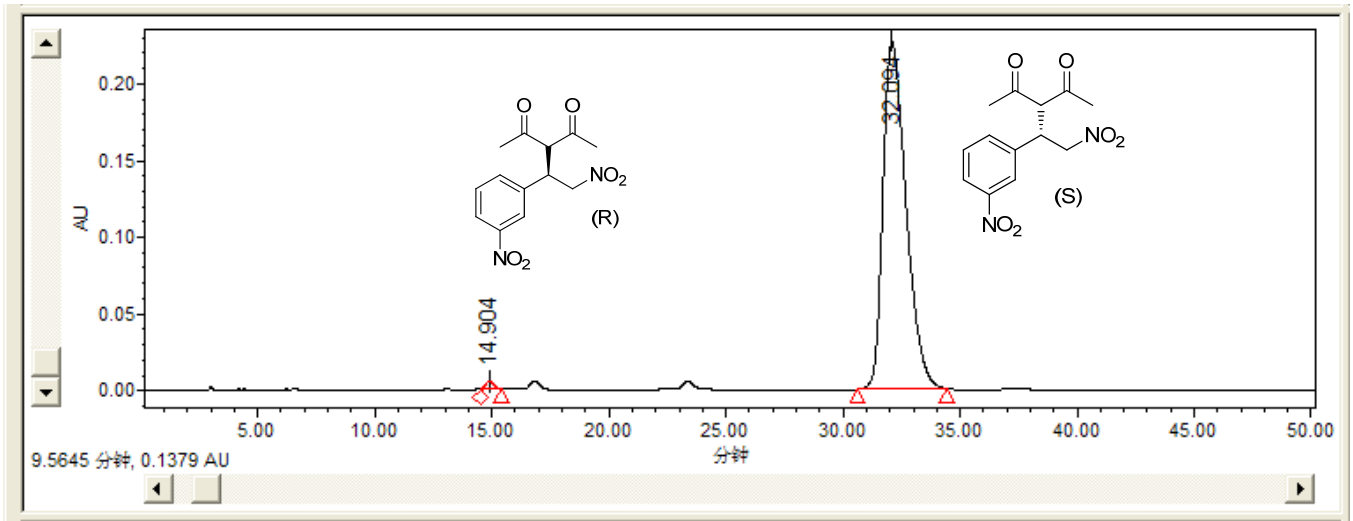


	名称	保留时间 (分钟)	面积 (微伏*秒)	% 面积	高度 (微伏)	积分类型	含量	单位	峰类型	峰代码	结构 1 名	结构 1 说明	结构 1 分子量	结构 1 公式	结构 1 结构
1		19.438	13485162	98.54	168577	bB			未知						
2		38.905	200109	1.46	3200	bb			未知						

6j (Entry 11 in Table 1): **(R)-3-(2-nitro-1-(3-nitrophenyl)ethyl)pentane-2,4-dione.** (HPLC: Chiracel OD-H, detected at 215 nm, eluent: n-hexane/2-propanol = 85/15, flow rate = 1.0 mL/min, 25 ºC).

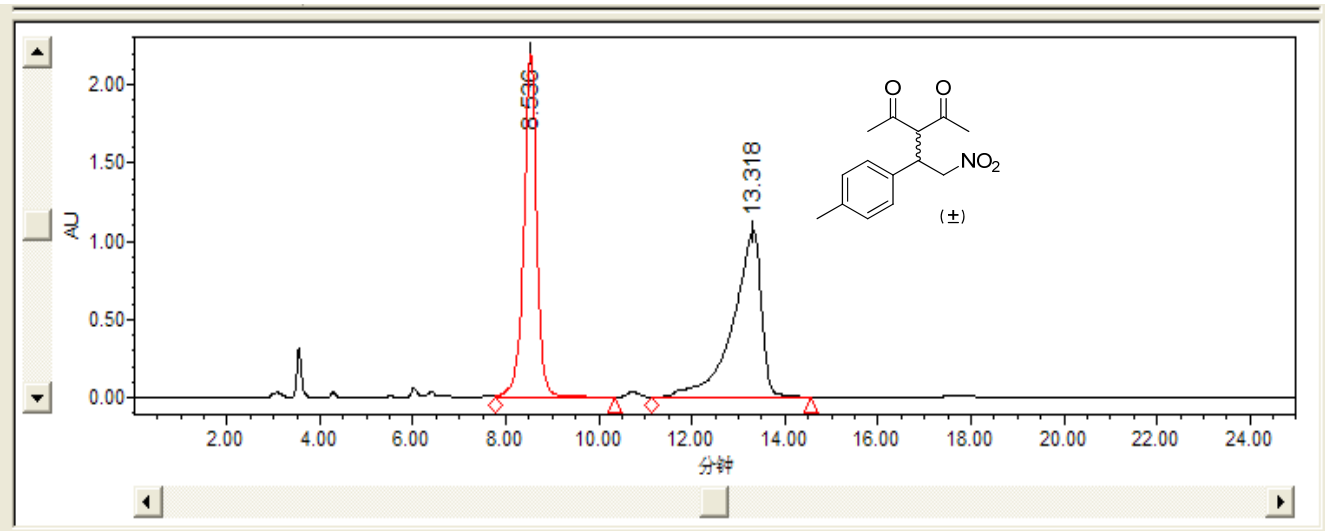


	名称	保留时间 (分钟)	面积 (微伏*秒)	% 面积	高度 (微伏)	积分类型	含量	单位	峰类型	峰代码	结构 1 名	结构 1 说明	结构 1 分子量	结构 1 公式	结构 1 结构
1		15.538	3953934	43.86	66017	bb			未知						
2		32.337	5060997	56.14	47755	bb			未知						

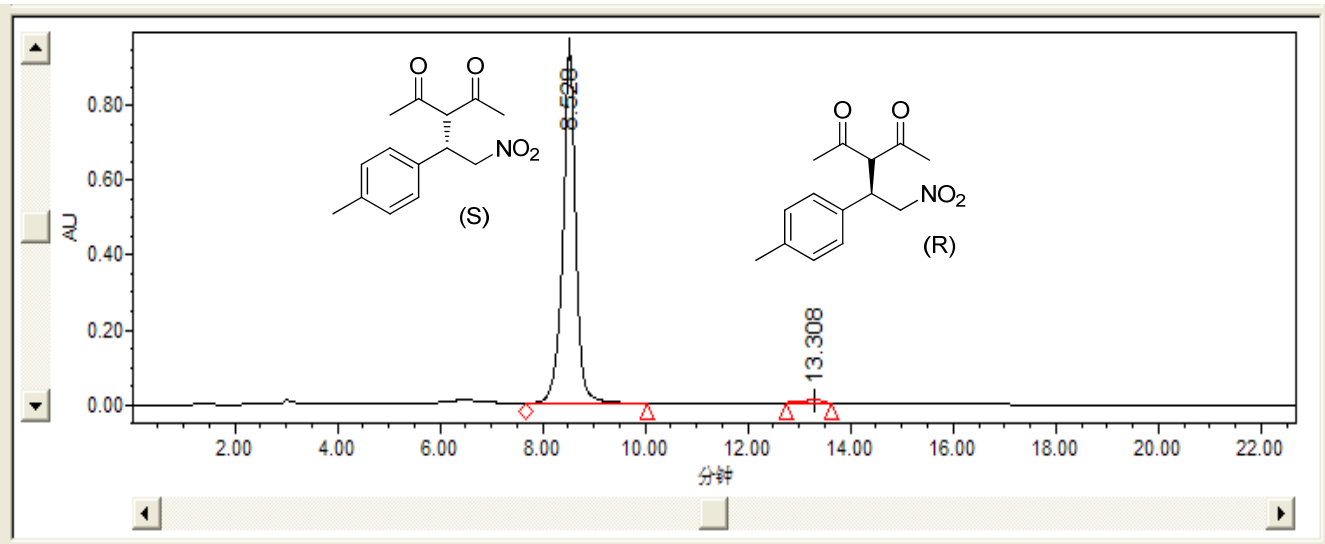


	名称	保留时间 (分钟)	面积 (微伏*秒)	% 面积	高度 (微伏)	积分类型	含量	单位	峰类型	峰代码	结构 1 名	结构 1 说明	结构 1 分子量	结构 1 公式	结构 1 结构
1		14.904	131600	0.84	5472	VB			未知						
2		32.094	15524106	99.16	226432	BB			未知						

6k (Entry 12 in Table 1): **(S)-3-(1-(4-methylphenyl)-2-nitroethyl)pentane-2,4-dione.** (HPLC: Chiracel AD-H, detected at 215 nm, eluent: n-hexane/2-propanol = 90/10, flow rate = 1.0 mL/min, 25 ºC).

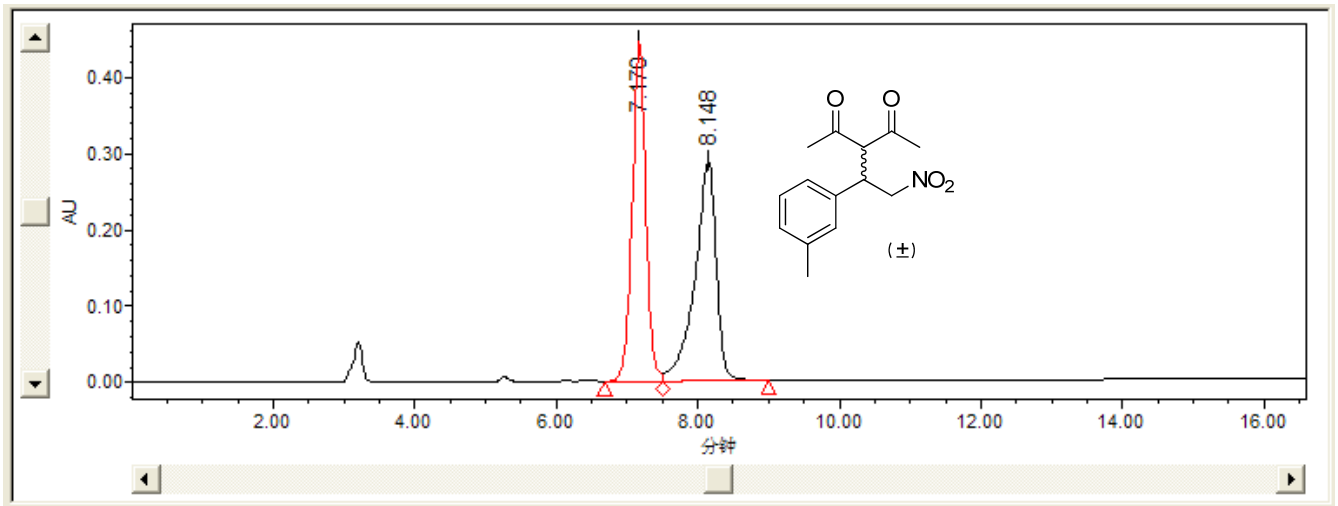


	名称	保留时间 (分钟)	面积 (微伏*秒)	% 面积	高度 (微伏)	积分类型	含量	单位	峰类型	峰代码	结构 1 名	结构 1 说明	结构 1 分子量	结构 1 公式	结构 1 结构
1		8.536	42282722	48.43	2188961	VB			未知						
2		13.318	45022254	51.57	1068341	VB			未知						

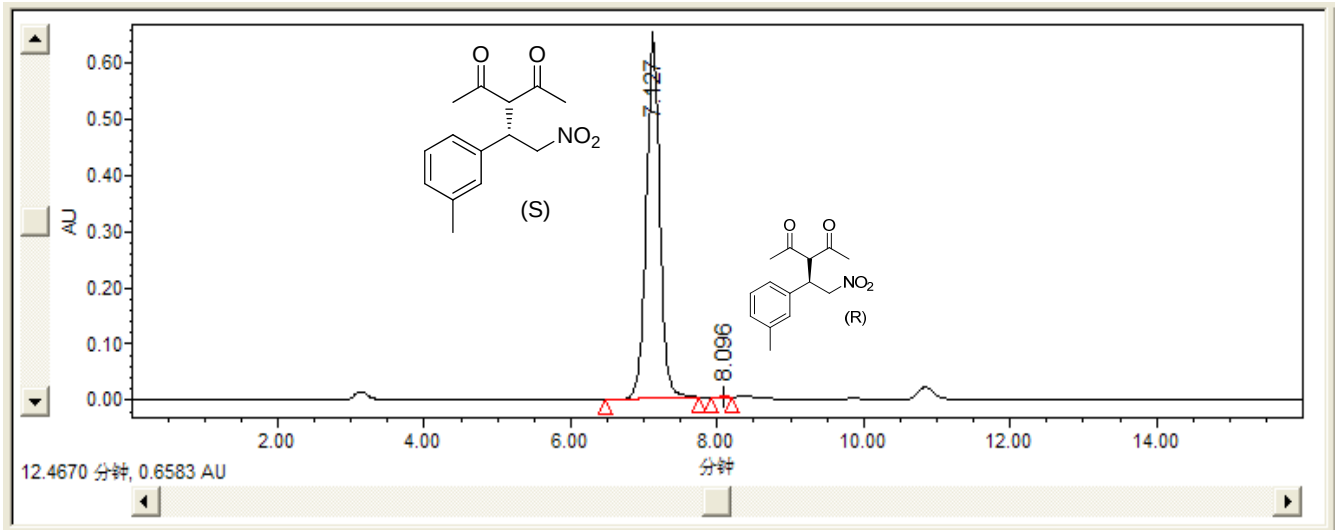


	名称	保留时间 (分钟)	面积 (微伏*秒)	% 面积	高度 (微伏)	积分类型	含量	单位	峰类型	峰代码	结构 1 名	结构 1 说明	结构 1 分子量	结构 1 公式	结构 1 结构
1		8.528	17219491	98.51	945751	VB			未知						
2		13.308	261131	1.49	9778	bb			未知						

6l (Entry 13 in Table 1): **(S)-3-(2-nitro-1-(m-tolyl)ethyl)pentane-2,4-dione.** (HPLC: Chiracel AD-H, detected at 215 nm, eluent: n-hexane/2-propanol = 90/10, flow rate = 1.0 mL/min, 25 ºC).

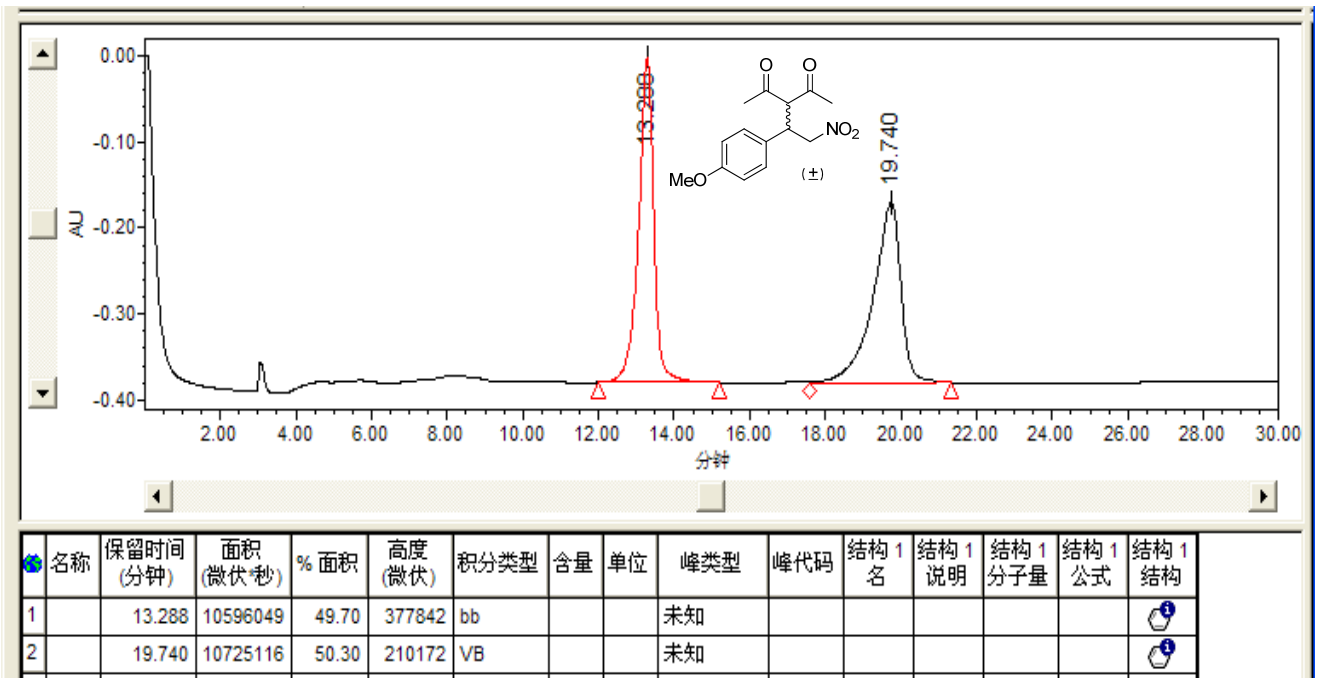


	名称	保留时间 (分钟)	面积 (微伏*秒)	% 面积	高度 (微伏)	积分类型	含量	单位	峰类型	峰代码	结构 1 名	结构 1 说明	结构 1 分子量	结构 1 公式	结构 1 结构
1		7.170	5905235	49.62	445962	BV			未知						
2		8.148	5994800	50.38	290788	VB			未知						

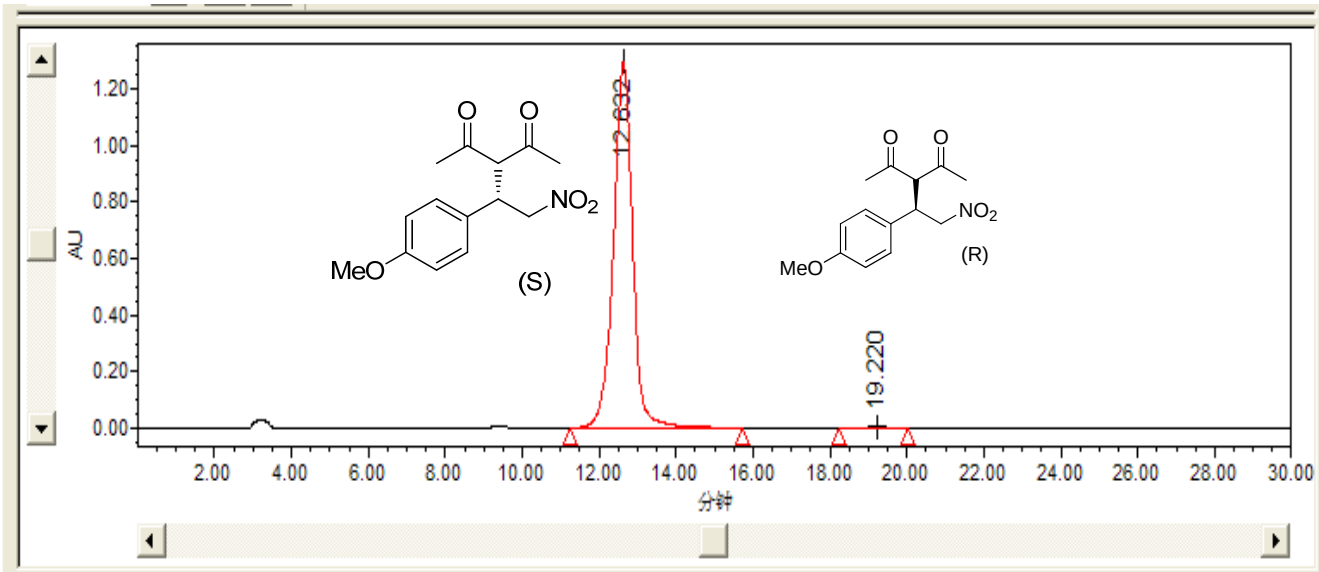


	名称	保留时间 (分钟)	面积 (微伏*秒)	% 面积	高度 (微伏)	积分类型	含量	单位	峰类型	峰代码	结构 1 名	结构 1 说明	结构 1 分子量	结构 1 公式	结构 1 结构
1		7.127	8180490	99.89	633863	bb			未知						
2		8.096	9016	0.11	1015	bb			未知						

6m (Entry 14 in Table 1): **(S)-3-(1-(4-methoxyphenyl)-2-nitroethyl)pentane-2,4-dione.** (HPLC: Chiracel AD-H, detected at 215 nm, eluent: n-hexane/2-propanol = 90/10, flow rate = 1.0 mL/min, 25 ºC).

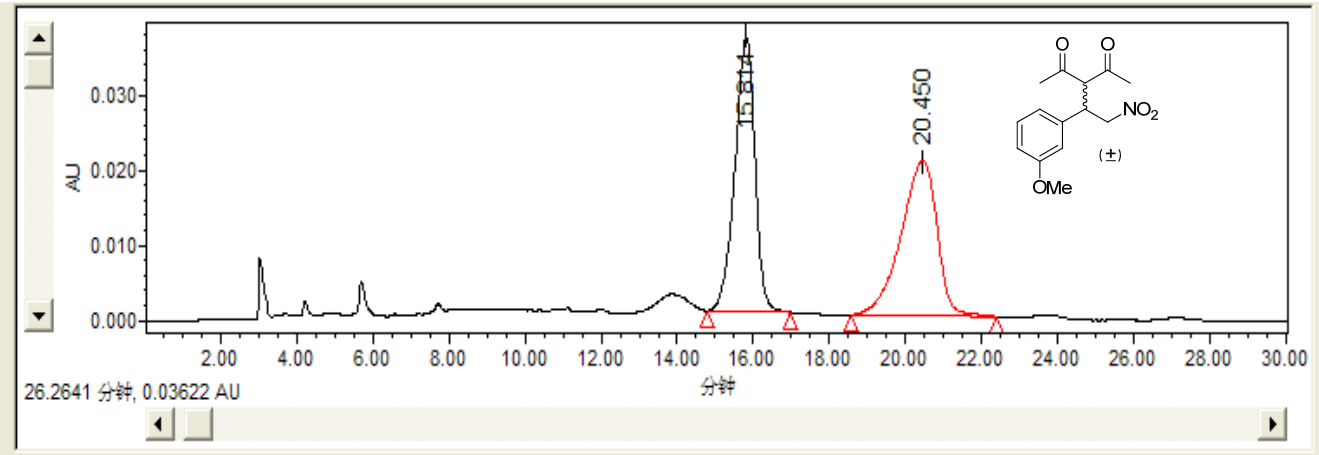


	名称	保留时间 (分钟)	面积 (微伏*秒)	% 面积	高度 (微伏)	积分类型	含量	单位	峰类型	峰代码	结构 1 名	结构 1 说明	结构 1 分子量	结构 1 公式	结构 1 结构
1		13.288	10596049	49.70	377842	bb			未知						
2		19.740	10725116	50.30	210172	VB			未知						

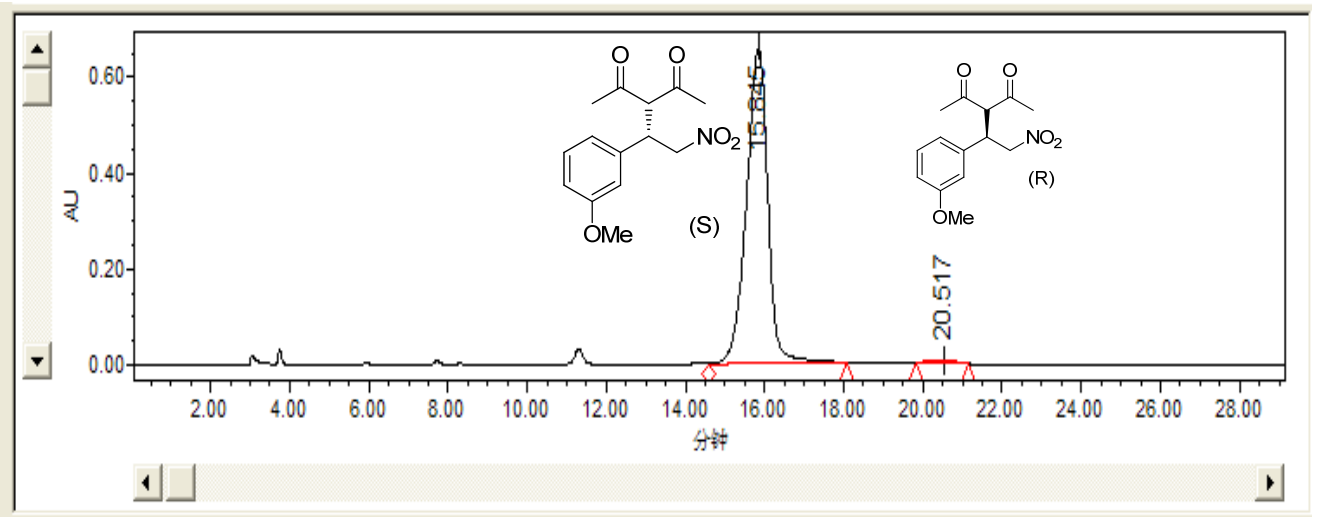


	名称	保留时间 (分钟)	面积 (微伏*秒)	% 面积	高度 (微伏)	积分类型	含量	单位	峰类型	峰代码	结构 1 名	结构 1 说明	结构 1 分子量	结构 1 公式	结构 1 结构
1		12.632	44882354	99.39	1293937	BB			未知						
2		19.220	277251	0.61	5669	BB			未知						

6n (Entry 15 in Table 1): **(S)-3-(1-(3-methoxyphenyl)-2-nitroethyl)pentane-2,4-dione.** (HPLC: Chiracel AD-H, detected at 215 nm, eluent: n-hexane/2-propanol = 99/01, flow rate = 1.0 mL/min, 25 ºC).

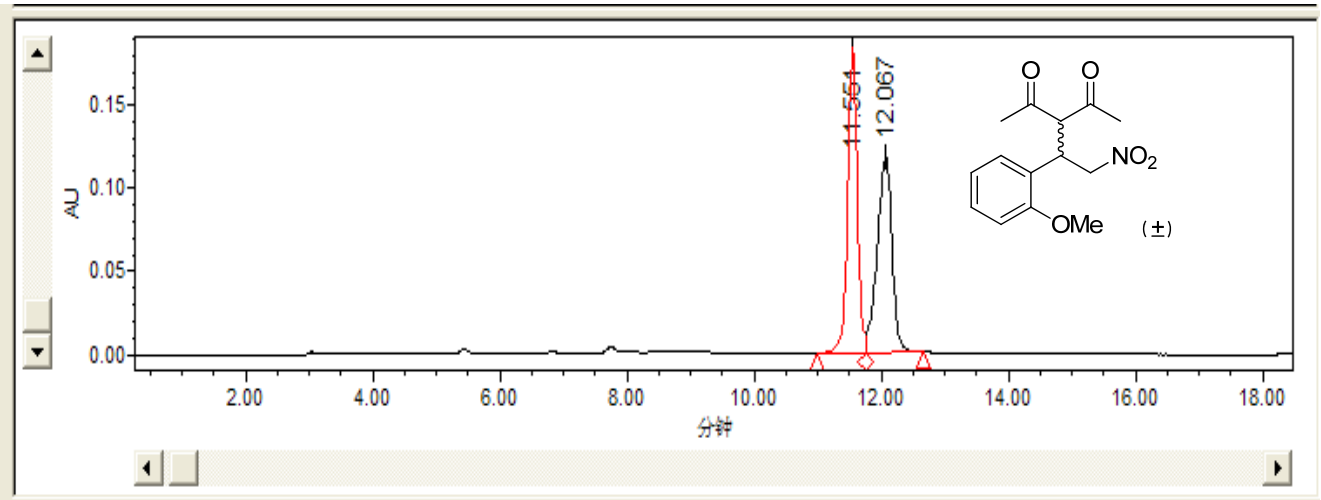


	名称	保留时间 (分钟)	面积 (微伏*秒)	% 面积	高度 (微伏)	积分类型	含量	单位	峰类型	峰代码	结构 1 名	结构 1 说明	结构 1 分子量	结构 1 公式	结构 1 结构
1		15.814	1335284	49.51	36521	bb			未知						
2		20.450	1361512	50.49	20602	bb			未知						

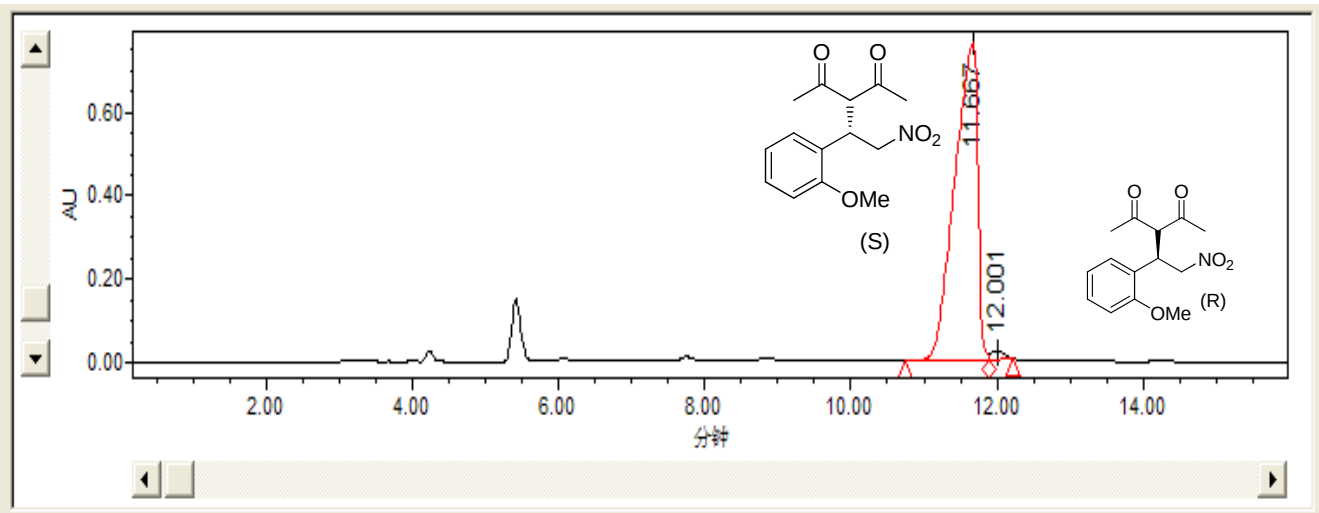


	名称	保留时间 (分钟)	面积 (微伏*秒)	% 面积	高度 (微伏)	积分类型	含量	单位	峰类型	峰代码	结构 1 名	结构 1 说明	结构 1 分子量	结构 1 公式	结构 1 结构
1		15.845	24804681	98.81	659202	VB			未知						
2		20.517	299237	1.19	7011	bb			未知	I08					

6o (Entry 16 in Table 1): **(S)-3-(1-(2-methoxyphenyl)-2-nitroethyl)pentane-2,4-dione.** (HPLC: Chiracel AD-H, detected at 215 nm, eluent: n-hexane/2-propanol = 99/01, flow rate = 1.0 mL/min, 25 ºC).



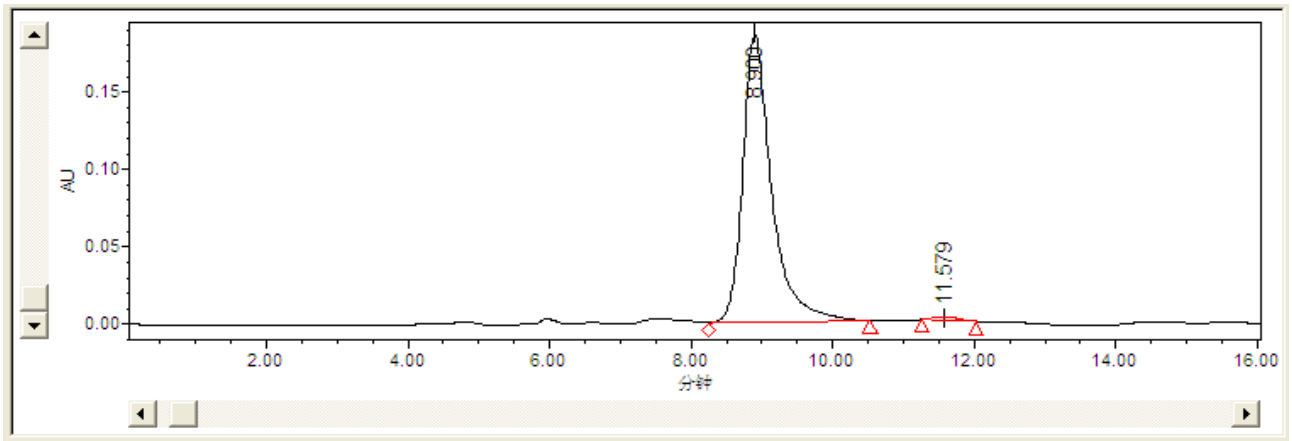
	名称	保留时间 (分钟)	面积 (微伏*秒)	% 面积	高度 (微伏)	积分类型	含量	单位	峰类型	峰代码	结构 1 名	结构 1 说明	结构 1 分子量	结构 1 公式	结构 1 结构
1		11.551	1919849	50.21	183240	BV			未知						
2		12.067	1903907	49.79	118638	VB			未知						



	名称	保留时间 (分钟)	面积 (微伏*秒)	% 面积	高度 (微伏)	积分类型	含量	单位	峰类型	峰代码	结构 1 名	结构 1 说明	结构 1 分子量	结构 1 公式	结构 1 结构
1		11.667	16636991	98.50	758595	BV			未知						
2		12.001	253990	1.50	19704	Vb			未知						

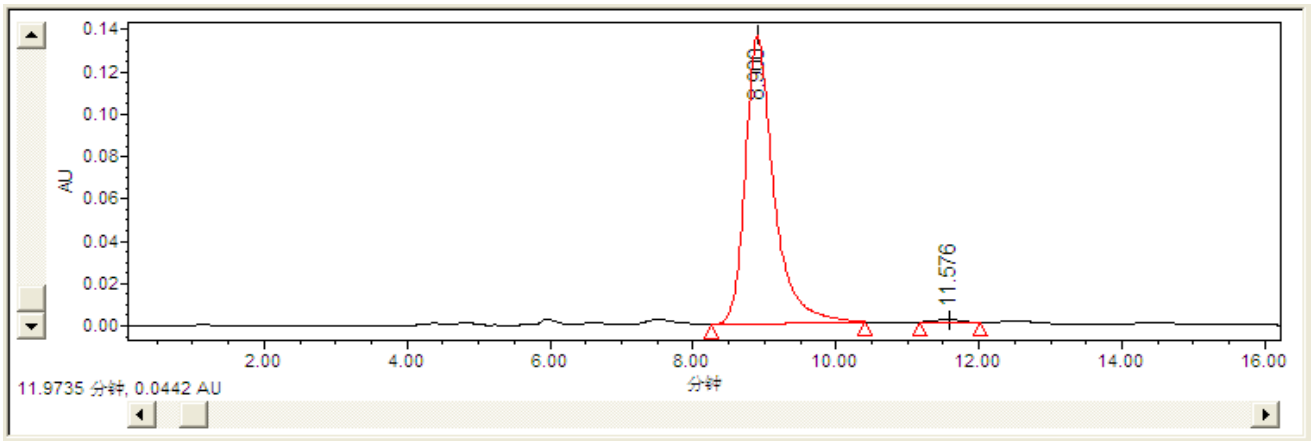
Figure S6. Reusability of catalyst **3** for enantioselective cascade nitroaldol–Michael coupling of nitromethane, benzaldehydes and acetylacetone.

Recycle 2



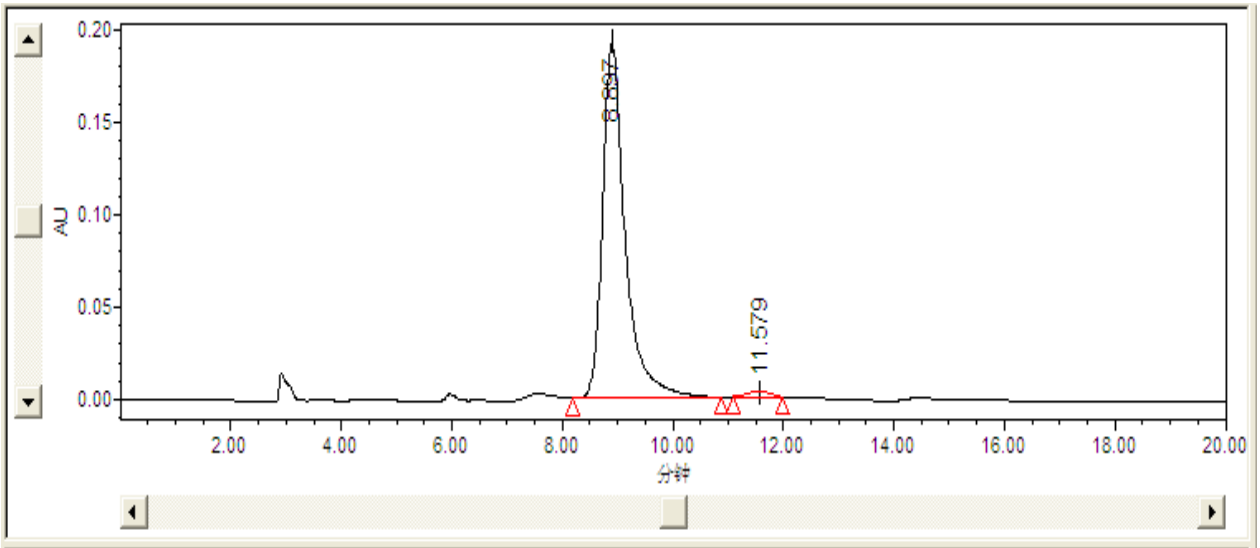
	名称	保留时间 (分钟)	面积 (微伏*秒)	% 面积	高度 (微伏)	单位	峰类型	峰代码	结构 1 名	结构 1 说明	结构 1 分子量	结构 1 公式	结构 1 结构	相对 RT (分钟)	RT 比率	% 高
1		8.900	5272694	99.02	186314		未知									98.86
2		11.579	51938	0.98	2156		未知									1.14

Recycle 3



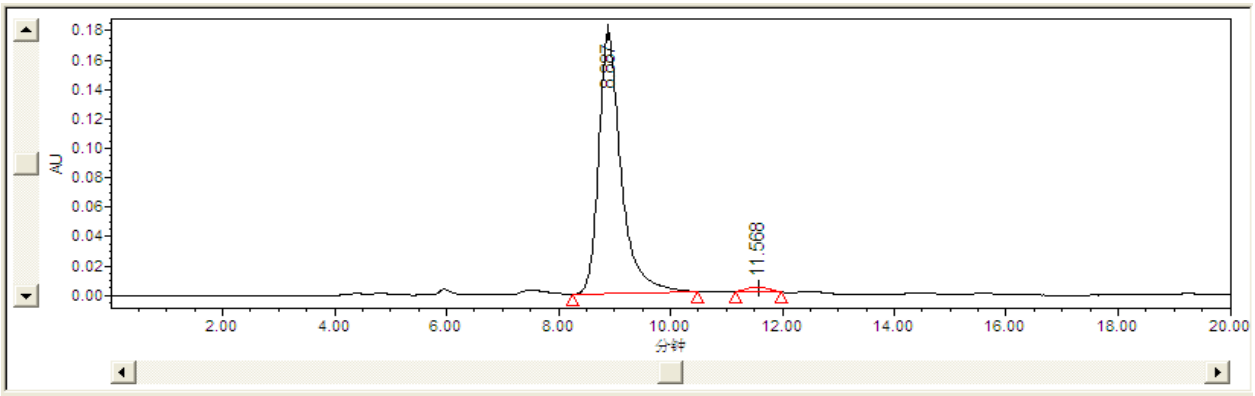
	名称	保留时间 (分钟)	面积 (微伏*秒)	% 面积	高度 (微伏)	单位	峰类型	峰代码	结构 1 名	结构 1 说明	结构 1 分子量	结构 1 公式	结构 1 结构	相对 RT (分钟)	RT 比率	% 高
1		8.900	3786560	99.11	136323		未知									99.01
2		11.576	33823	0.89	1362		未知									0.99

Recycle 4



	名称	保留时间 (分钟)	面积 (微伏*秒)	% 面积	高度 (微伏)	单位	峰类型	峰代码	结构 1 名	结构 1 说明	结构 1 分子量	结构 1 公式	结构 1 结构	相对 RT (分钟)	RT 比率	% 高
1		8.897	5455400	98.38	192759		未知									98.40
2		11.579	89890	1.62	3135		未知									1.60

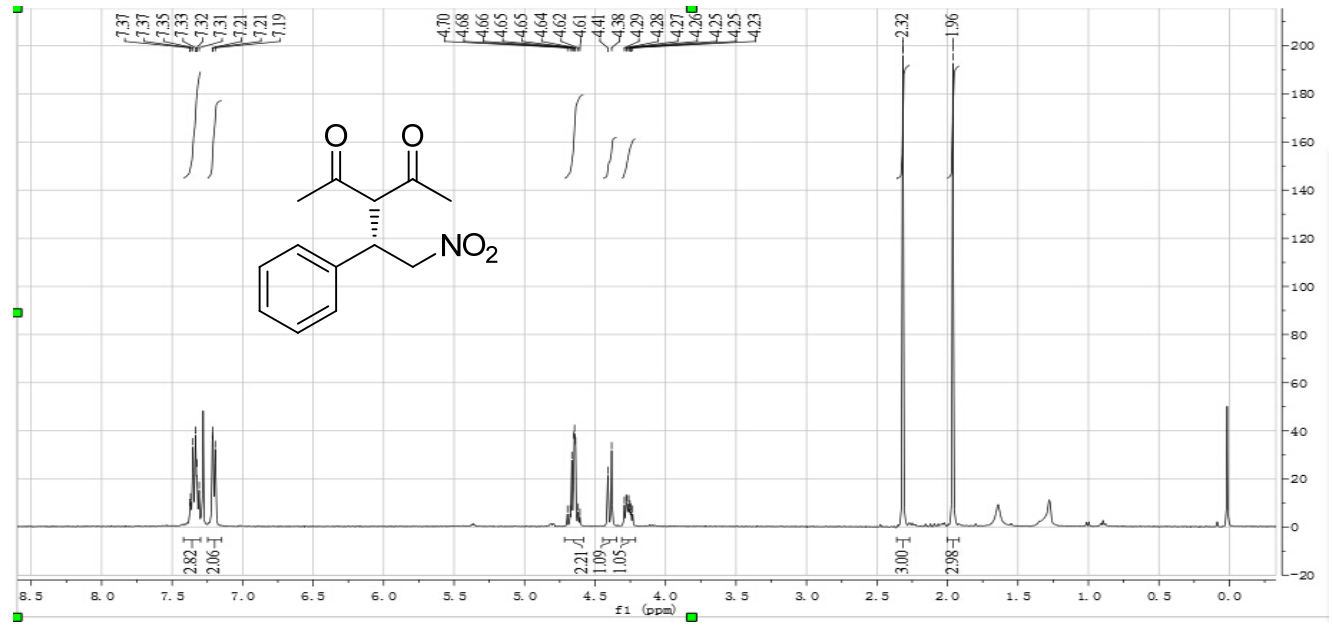
Recycle 5

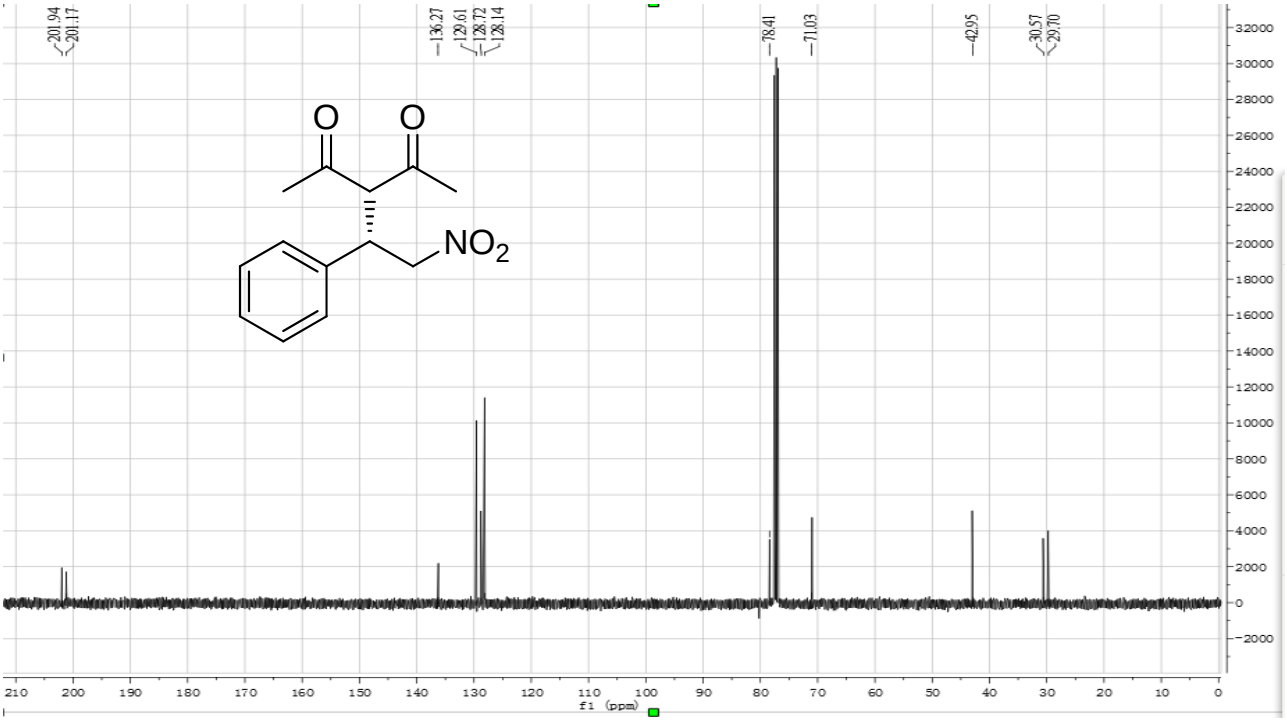


	名称	保留时间 (分钟)	面积 (微伏*秒)	% 面积	高度 (微伏)	积分类型	含量	单位	峰类型	峰代码	结构 1 名	结构 1 说明	结构 1 分子量	结构 1 公式	结构 1 结构	相对 RT (分钟)	RT 比率	% 高
1		8.887	4958628	98.31	177866	BB			未知									98.24
2		11.568	85033	1.69	3179	bb			未知									1.76

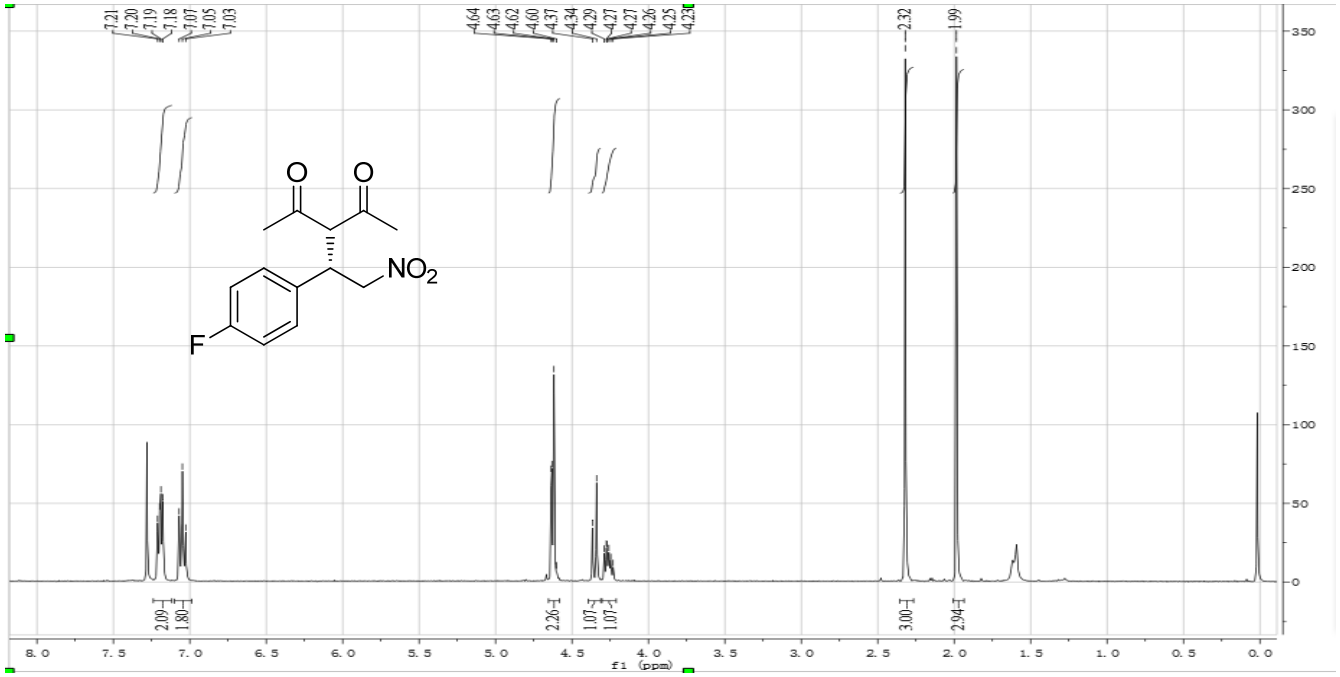
Figure S7. ^{1}H-NMR and ^{13}C-NMR of all chiral products.

***6a*:** **(S)-3-(2-nitro-1-phenylethyl)pentane-2,4-dione:** [1] ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.40–7.29 (m, 3H), 7.23–7.17 (m, 2H), 4.71–4.59 (m, 2H), 4.40 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H), 4.26 (ddd, *J* = 10.9, *J* = 7.7, *J* = 5.0 Hz, 1H), 2.32 (s, 3H), 1.96 (s, 3H); ^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ 201.98 (s), 201.19 (s), 136.23 (s), 129.57 (s), 128.79 (s), 128.16 (s), 78.41 (s), 70.98 (s), 43.02 (s), 30.64 (s), 29.74 (s); GC/MS (m/z): 249.10; HPLC: Chiracel AD-H, detected at 215 nm, eluent: n-hexane/2-propanol = 90/10, flow rate = 1.0 mL/min, 25 ºC, t_1 = 9.29 min, t_2 =12.15min.

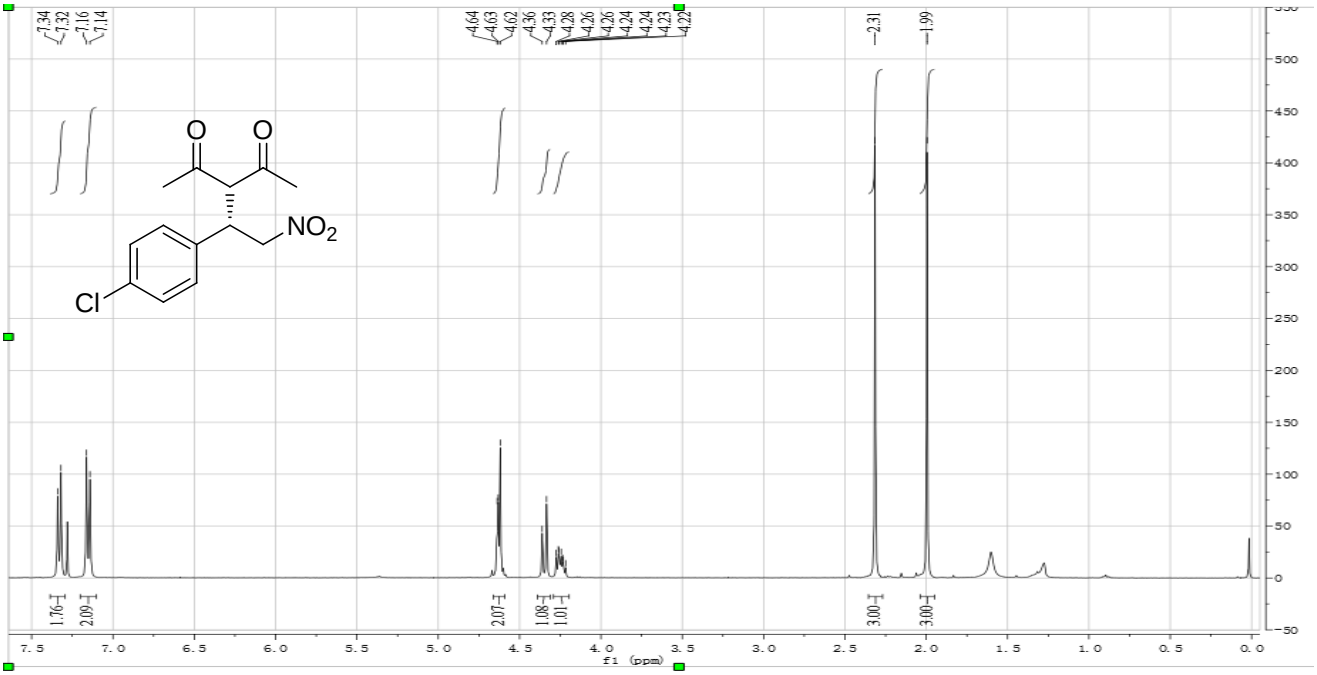




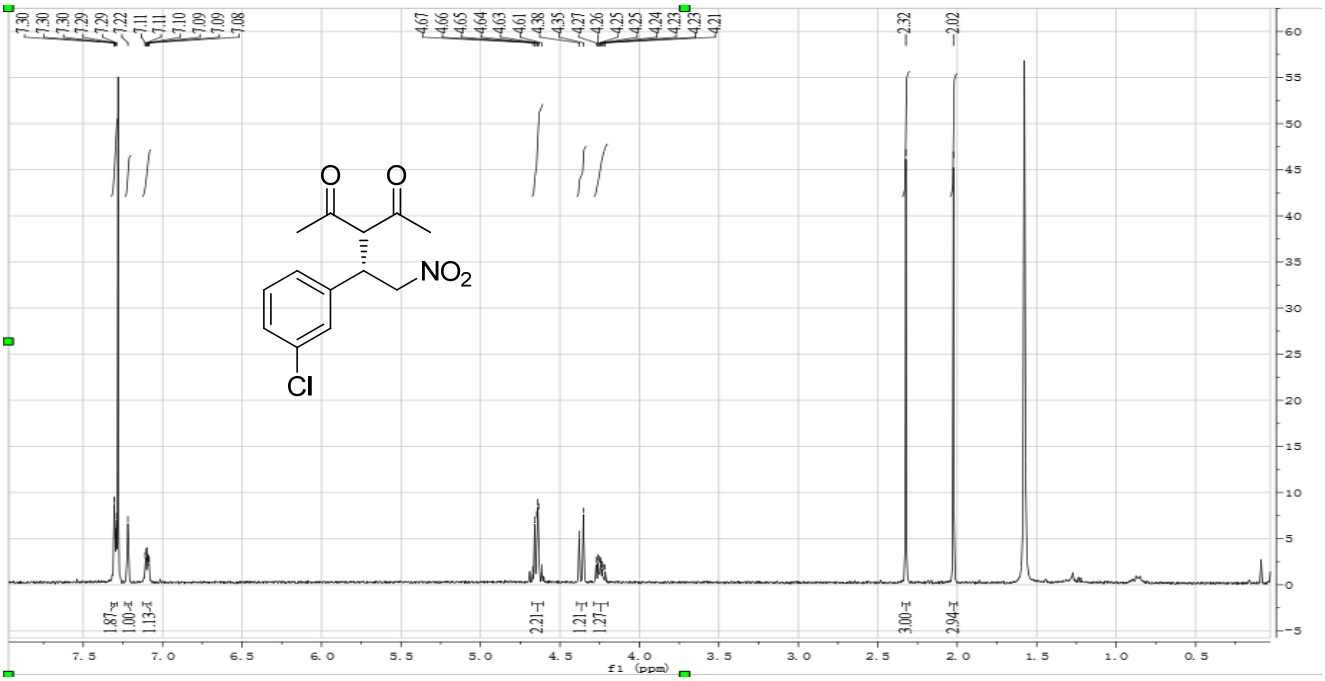
***6b*: (S)-3-(1-(4-fluorophenyl)-2-nitroethyl)pentane-2,4-dione:**[2] ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.19 (dd, *J* = 8.6, 5.2 Hz, 2H), 7.05 (t, *J* = 8.6 Hz, 2H), 4.65–4.60 (m, 2H), 4.35 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H), 4.30–4.21 (m, 1H), 2.32 (s, 3H), 1.99 (s, 3H); $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ 201.71 (s), 200.95 (s), 161.50 (s), 132.04 (s), 129.97 (s), 129.89 (s), 116.71 (s), 116.49 (s), 78.37 (s), 70.94 (s), 42.29 (s), 30.63 (s), 29.83 (s); GC/MS (m/z): 267.09; HPLC (Chiracel OD-H, detected at 215 nm, eluent: n-hexane/2-propanol = 85/15, flow rate = 1.0 mL/min, 25 ºC) t_1 = 14.13 min, t_2 = 15.72 min.

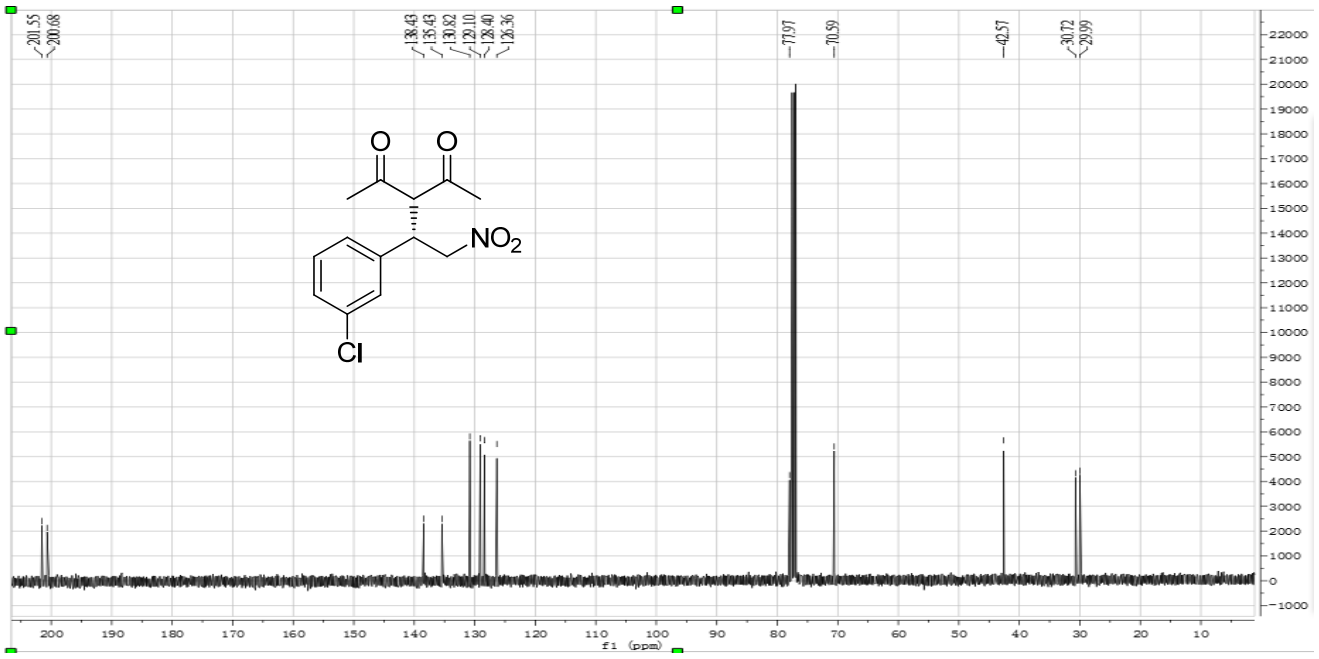


***6c*: (S)-3-(1-(4-chlorophenyl)-2-nitroethyl)pentane-2,4-dione:**[2] ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.33 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.15 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 4.69–4.57 (m, 2H), 4.35 (d, *J* = 10.7 Hz, 1H), 4.30–4.20 (m, 1H), 2.31 (s, 3H), 1.99 (s, 3H); $^{13}C\{^1H\}$ NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ 201.61 (s), 200.79 (s), 134.80 (s), 134.79 (s), 129.80 (s), 129.55 (s), 78.15 (s), 70.76 (s), 42.37 (s), 30.66 (s), 29.89 (s); GC/MS (m/z): 283.06; HPLC (Chiracel AS-H, detected at 215 nm, eluent: n-hexane/2-propanol = 85/15, flow rate = 1.0 mL/min, 25 ℃) t_1 = 15.25min, t_2 =16.60 min.

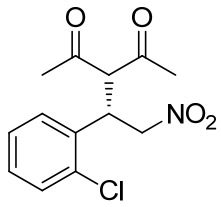


***6d*: (S)-3-(1-(3-chlorophenyl)-2-nitroethyl)pentane-2,4-dione:**[2] ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.33 – 7.29 (m, 2H), 7.22 (s, 1H), 7.12–7.07 (m, 1H), 4.70–4.59 (m, 2H), 4.37 (d, *J* = 10.7 Hz, 1H), 4.24 (ddd, *J* = 10.8, *J* = 7.6, *J* = 4.9 Hz, 1H), 2.32 (s, 3H), 2.02 (s, 3H); $^{13}C\{^1H\}$ NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ 201.55 (s), 200.68 (s), 138.43 (s), 135.43 (s), 130.82 (s), 129.10 (s), 128.40 (s), 126.36 (s), 77.97 (s), 70.59 (s), 42.57 (s), 30.72 (s), 29.99 (s); GC/MS (m/z): 283.06; HPLC (Chiracel AS-H, detected at 215 nm, eluent: n-hexane/2-propanol = 85/15, flow rate = 1.0 mL/min, 25 ºC) t_1 = 13.69 min, t_2 = 23.85 min.

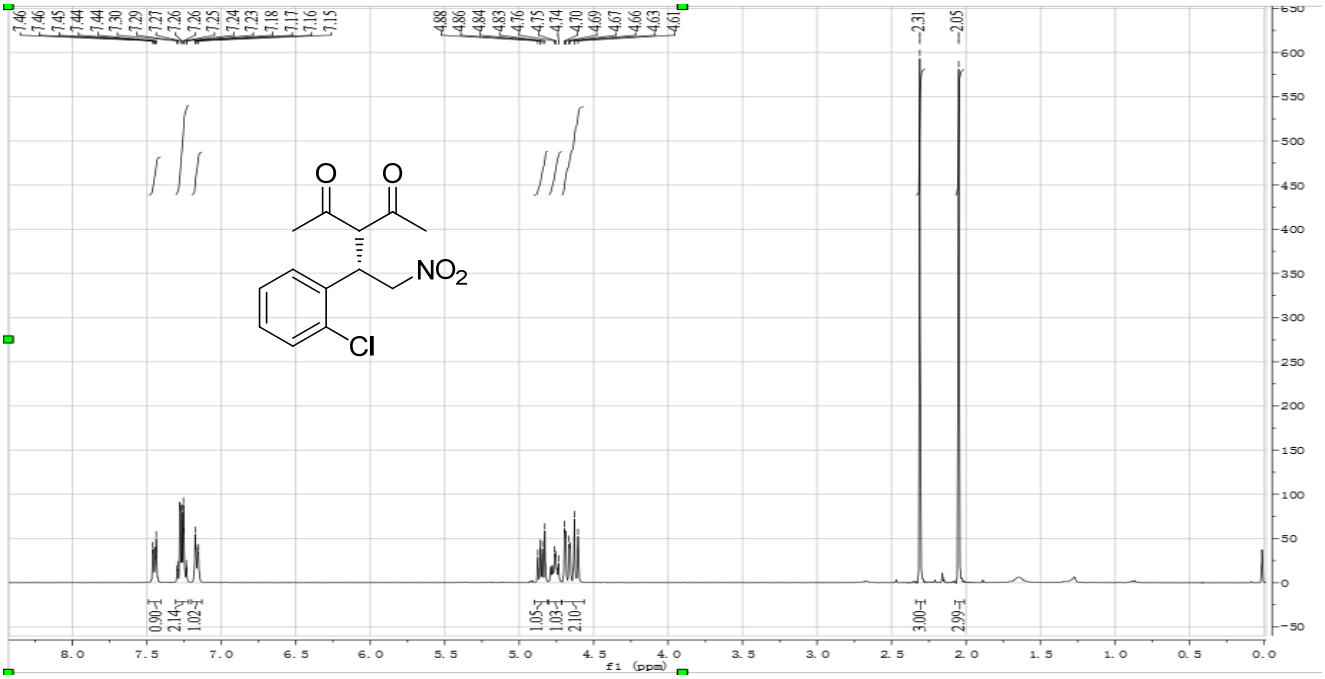


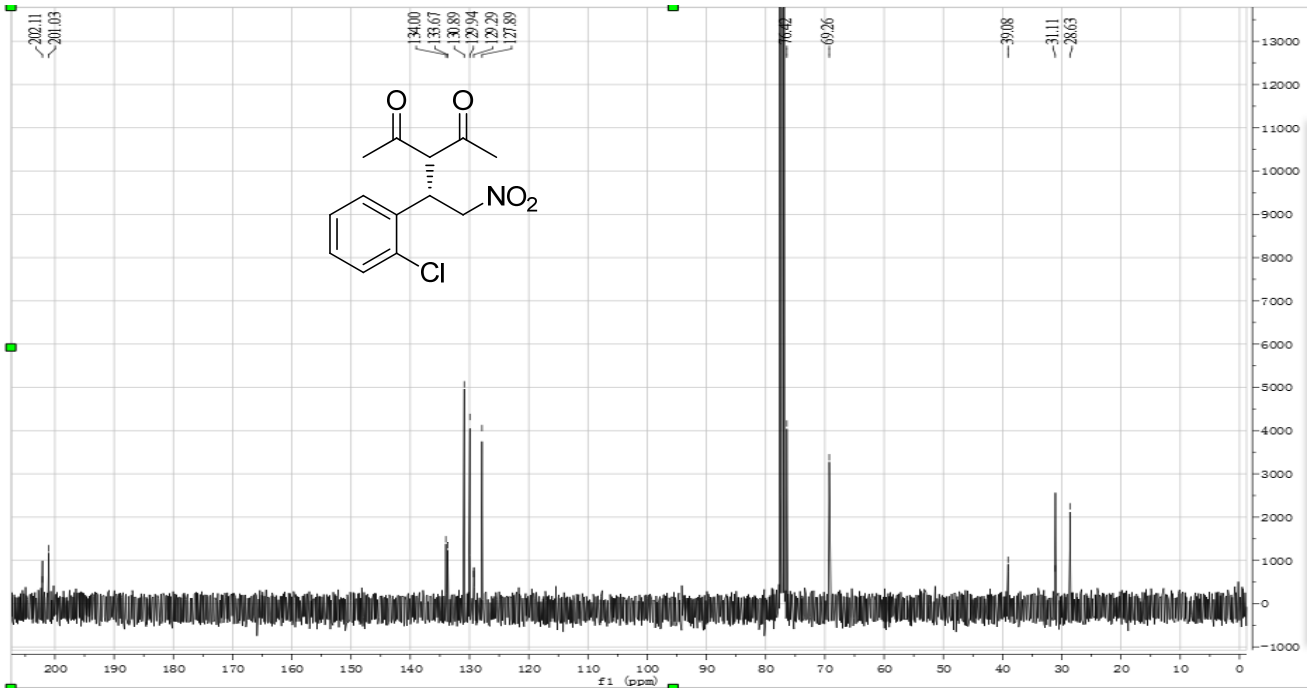


***6e*: (S)-3-(1-(3-chlorophenyl)-2-nitroethyl)pentane-2,4-dione:**[2] ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ

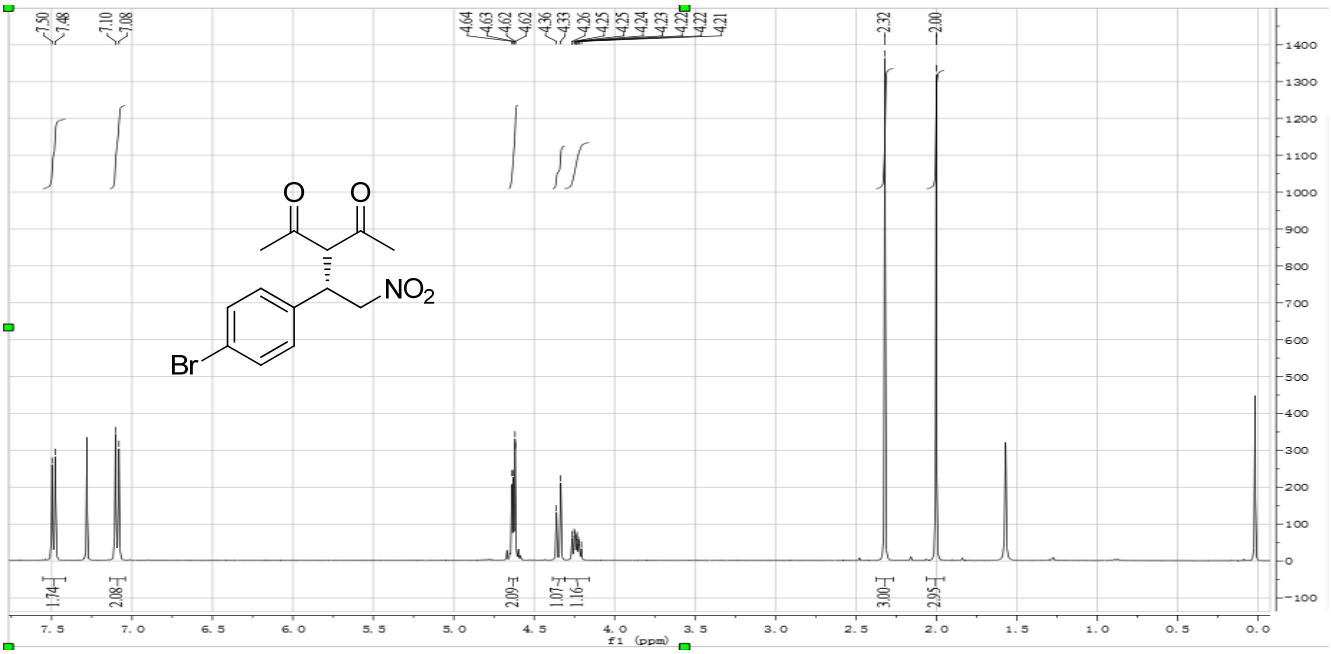


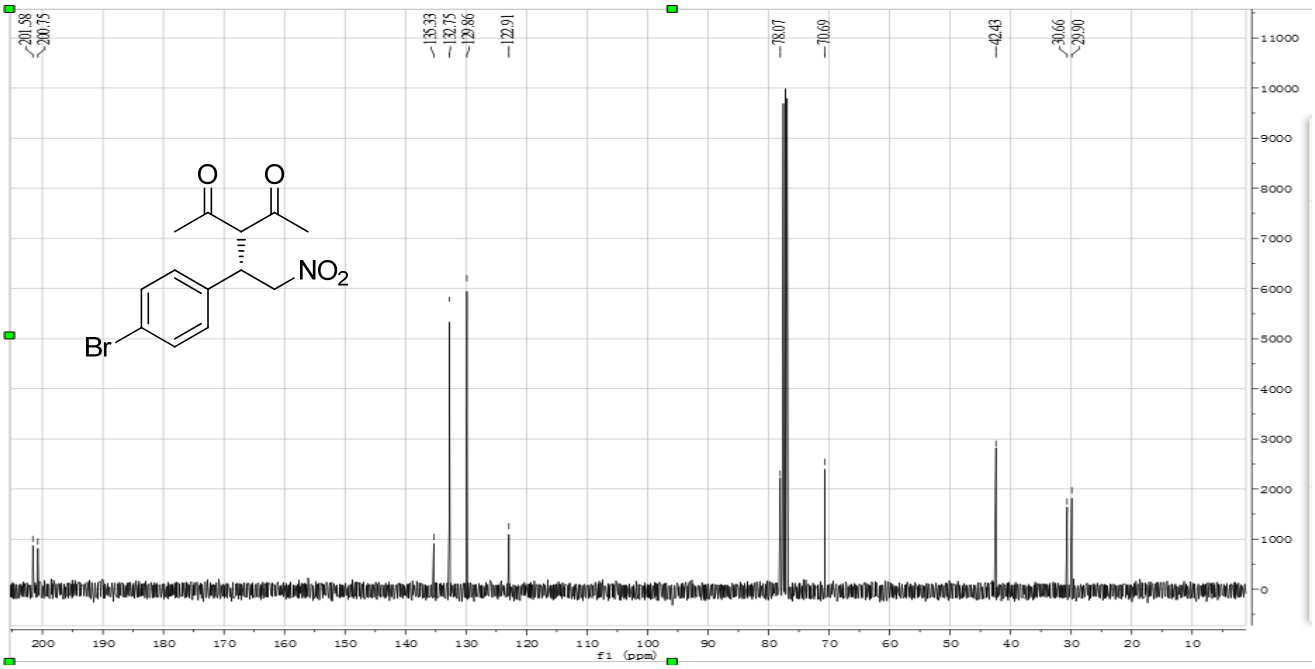
7.48–7.41 (m, 1H), 7.31–7.22 (m, 2H), 7.19–7.14 (m, 1H), 4.85 (dd, *J* = 12.2, *J* = 6.7 Hz, 1H), 4.80–4.71 (m, 1H), 4.71–4.58 (m, 2H), 2.31 (s, 3H), 2.05 (s, 3H); $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ 202.10 (s), 201.03 (s), 134.00 (s), 133.67 (s), 130.89 (s), 129.94 (s), 129.26 (s), 127.89 (s), 76.42 (s), 69.26 (s), 39.07 (s), 31.08 (s), 28.63 (s); GC/MS (m/z): 283.06; HPLC (Chiracel AD-H, detected at 215 nm, eluent: n-hexane/2-propanol = 98/02, flow rate = 1.0 mL/min, 25 ºC) t_1 = 8.91 min, t_2 = 9.61 min.



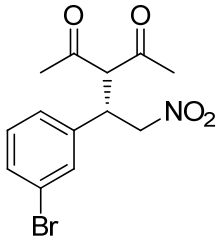


***6f*: (S)-3-(1-(4-bromophenyl)-2-nitroethyl)pentane-2,4-dione:**[2]: ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.54–7.42 (m, 2H), 7.13–7.05 (m, 2H), 4.68–4.57 (m, 2H), 4.35 (d, *J* = 10.7 Hz,1H), 4.24 (ddd, *J* = 10.8, *J* = 7.4, *J* = 5.1 Hz, 1H), 2.32 (s, 3H), 2.00 (s, 3H); $^{13}C\{^1H\}$ NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ 201.58 (s), 200.75 (s), 135.33 (s), 132.75 (s), 129.86 (s), 122.91 (s), 78.07 (s), 70.69 (s), 42.43 (s), 30.66 (s), 29.90 (s); GC/MS (m/z): 327.01; HPLC (Chiracel OD-H, detected at 215 nm, eluent: n-hexane/2-propanol = 90/10, flow rate = 1.0 mL/min, 25 ºC) t_1 = 22.94 min, t_2 =24.43 min.

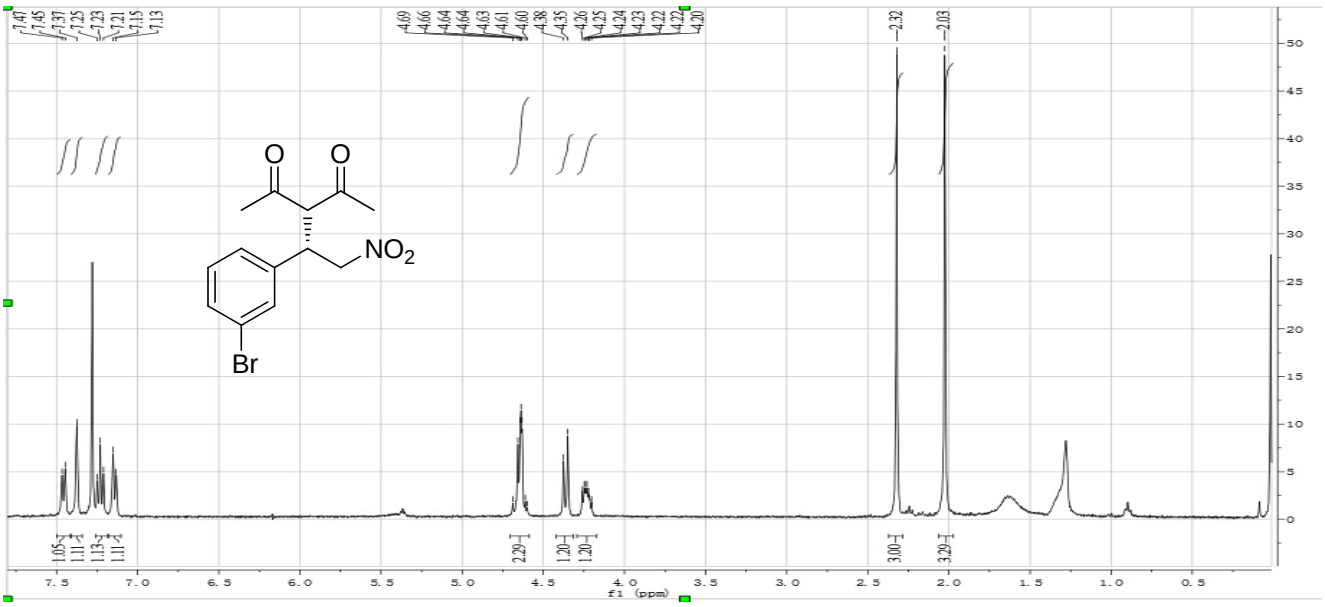


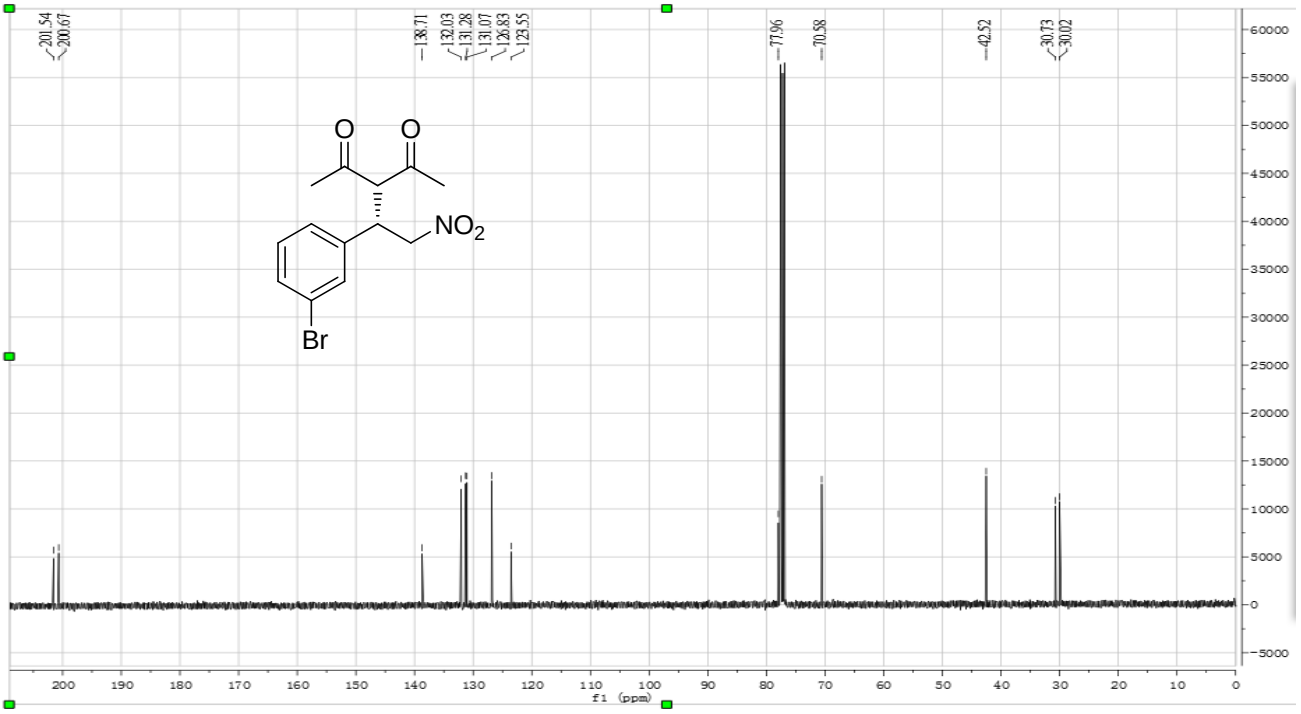


***6q*: (S)-3-(1-(3-chlorophenyl)-2-nitroethyl)pentane-2,4-dione:**[2] ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.46

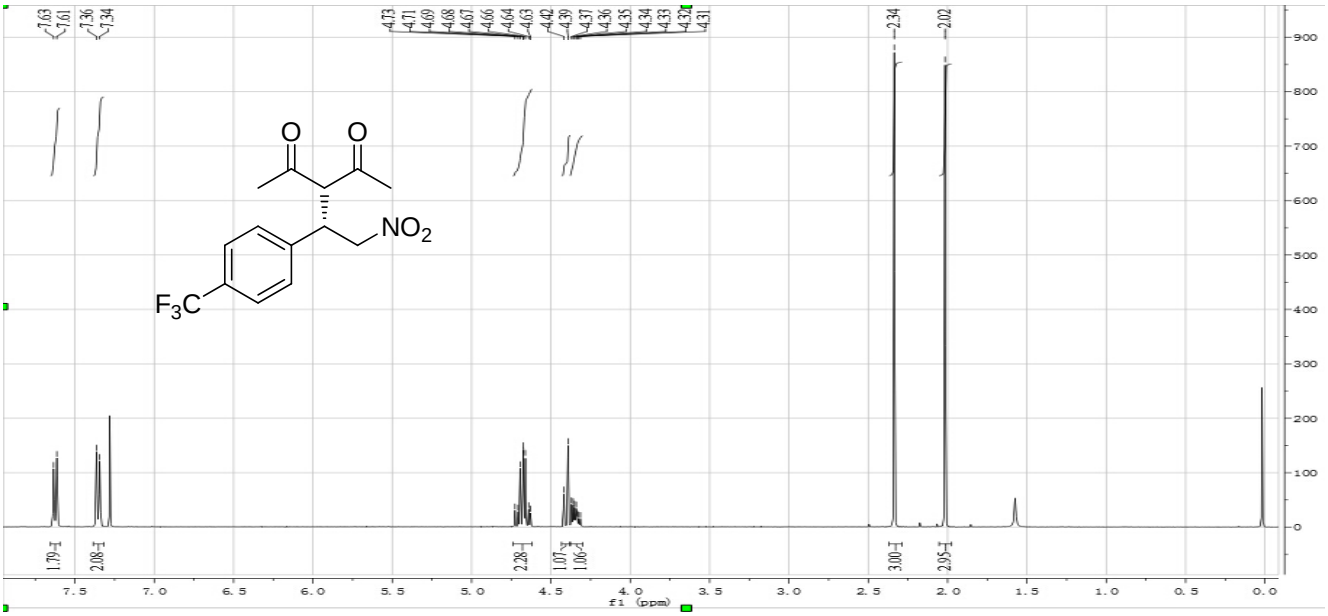


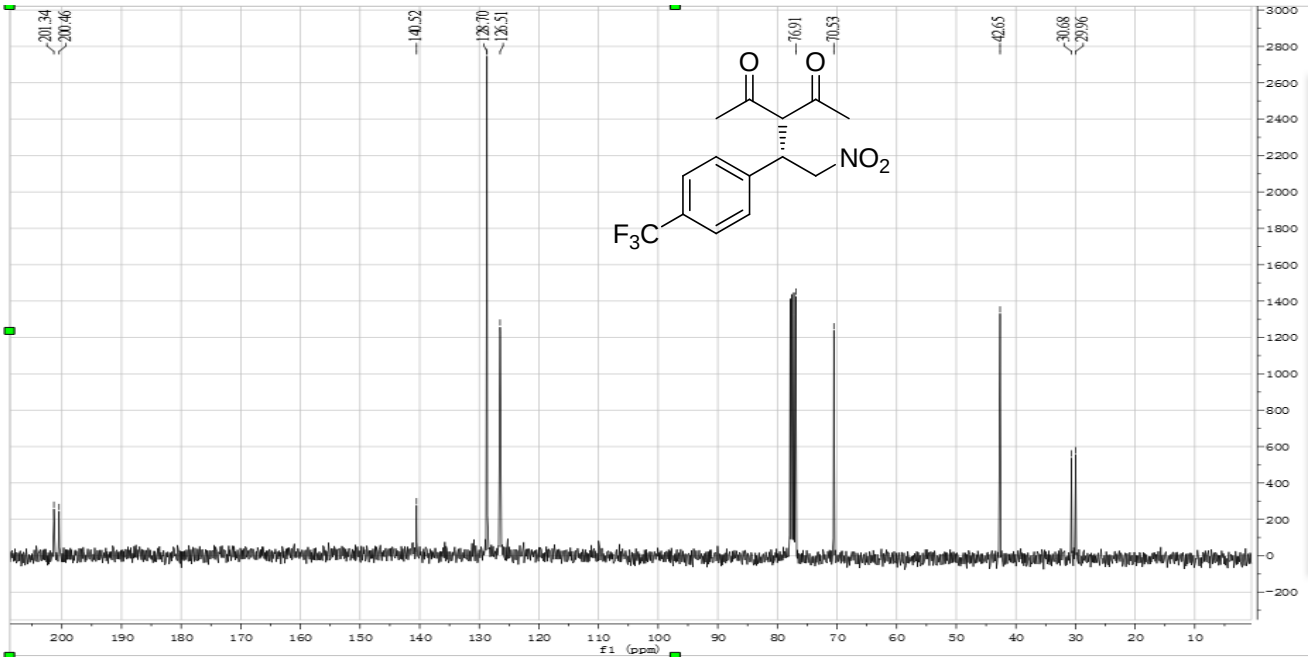
(d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.37 (s, 1H), 7.23 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.14 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 4.71–4.58 (m, 2H), 4.36 (d, *J* = 10.7 Hz, 1H), 4.23 (ddd, *J* = 10.7, *J* = 7.4, *J* = 4.8 Hz, 1H), 2.32 (s, 3H), 2.03 (s, 3H).; $^{13}C\{^1H\}$ NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ 201.54 (s), 200.67 (s), 138.71 (s), 132.03 (s), 131.28 (s), 131.07 (s), 126.83 (s), 123.55 (s), 77.96 (s), 70.58 (s), 42.52 (s), 30.73 (s), 30.02 (s); GC/MS (m/z): 327.01; HPLC (Chiracel AS-H, detected at 215 nm, eluent: n-hexane/2-propanol = 85/15, flow rate = 1.0 mL/min, 25 ºC) t_1 = 14.48 min, t_2 = 25.96



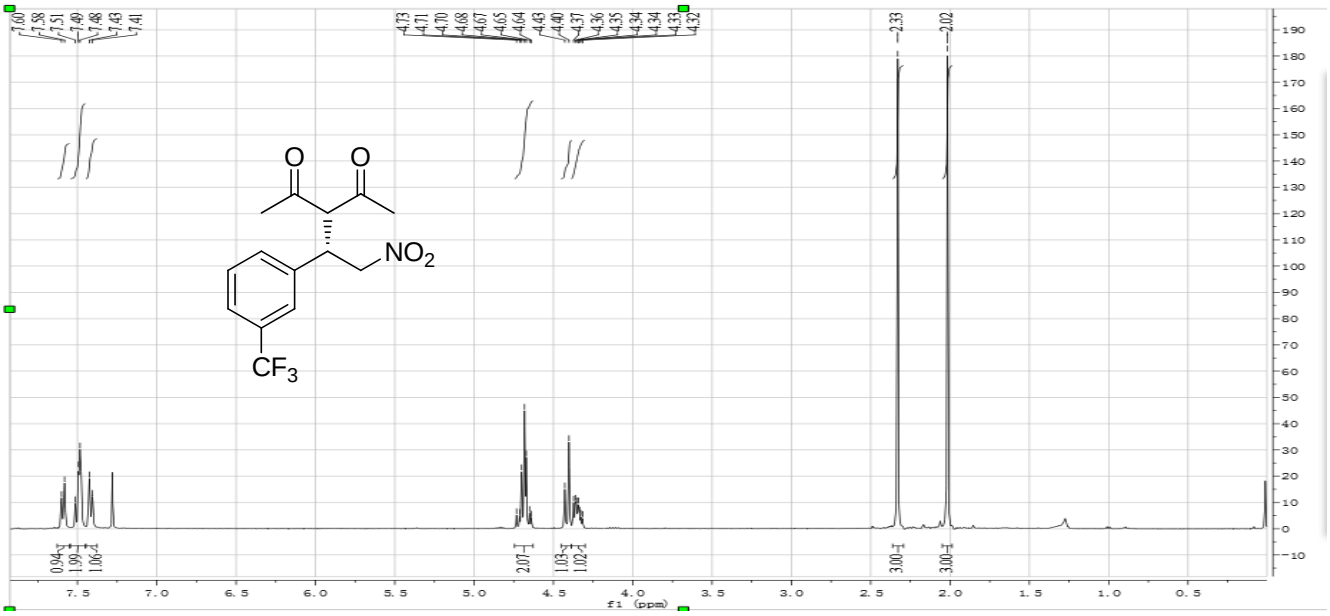


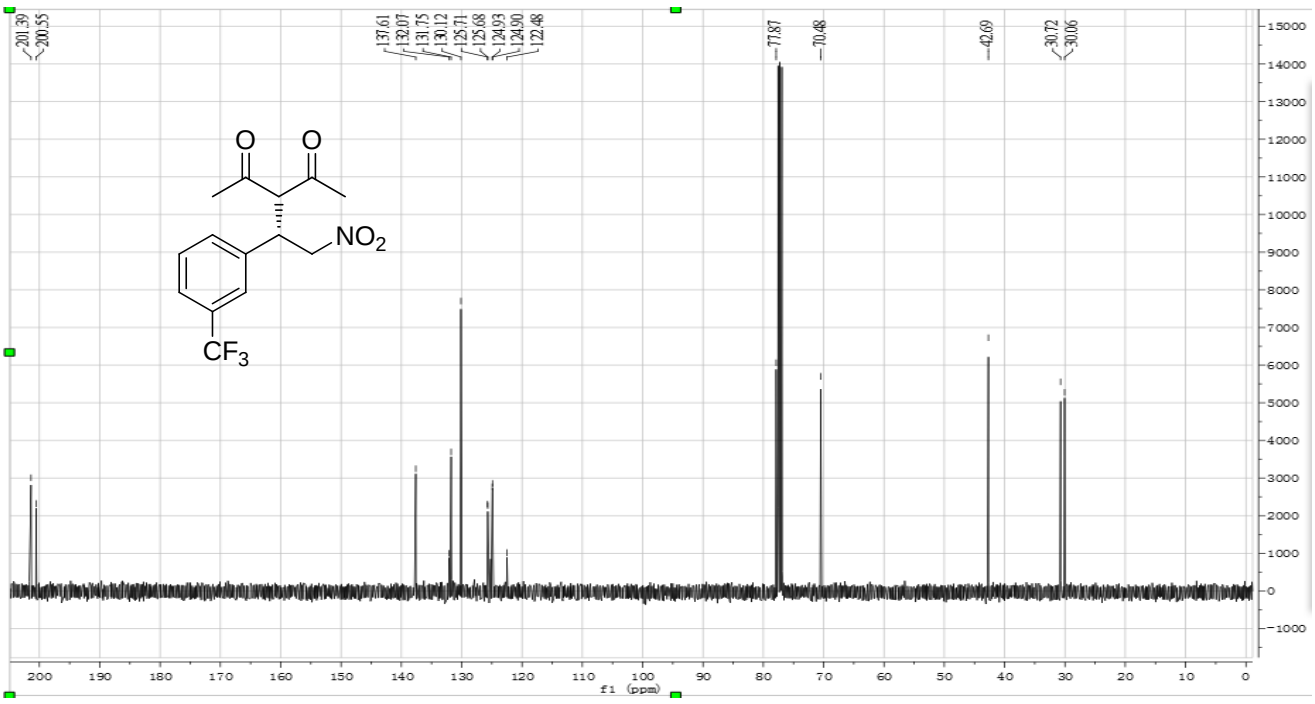
***6h*: (S)-3-(2-nitro-1-(4-(trifluoromethyl)phenyl)ethyl)pentane-2,4-dione:**[3] ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.62 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.35 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 4.74–4.60 (m, 2H), 4.41 (d, *J* = 10.6 Hz, 1H), 4.38–4.30 (m, 1H), 2.34 (s, 3H), 2.02 (s, 3H); ^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ 201.34 (s), 200.46 (s), 140.52 (s), 128.70 (s), 126.48 (s), 77.85 (s), 70.53 (s), 42.65 (s), 30.68 (s), 29.96 (s); GC/MS (m/z): 317.09; HPLC (Chiracel AS-H, detected at 215 nm, eluent: n-hexane/2-propanol = 95/05, flow rate = 1.0 mL/min, 25 ºC) t_1 = 21.44 min, t_2 =36.17



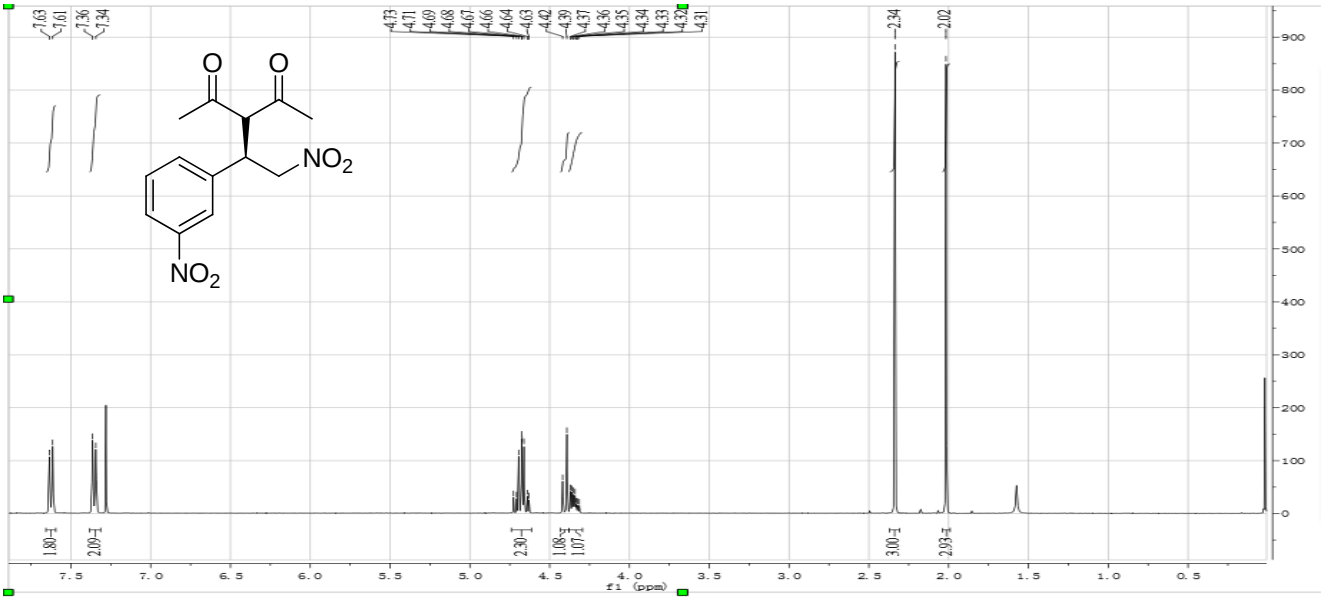


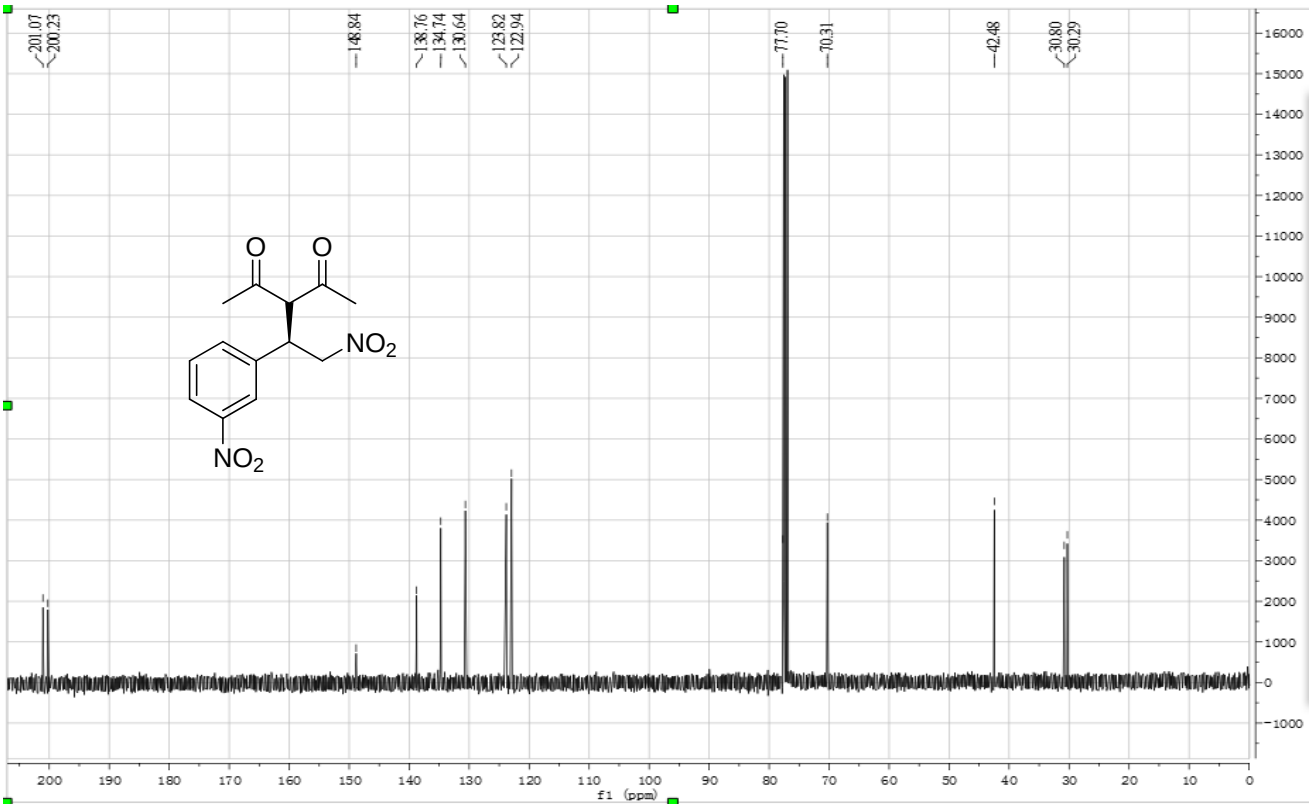
***6i*: (S)-3-(2-nitro-1-(3-(trifluoromethyl)phenyl)ethyl)pentane-2,4-dione:**[3] ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.59 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.54–7.45 (m, 2H), 7.42 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 4.75–4.62 (m, 2H), 4.41 (d, *J* = 10.6 Hz, 1H), 4.38–4.29 (m, 1H), 2.33 (s, 3H), 2.02 (s, 3H); $^{13}C\{^1H\}$ NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ 201.39 (s), 200.55 (s), 137.61 (s), 131.75 (s), 130.12 (s), 125.70 (q, *J* = 3.8 Hz), 124.91 (q, *J* = 3.8 Hz), 122.48 (s), 77.87 (s), 70.48 (s), 42.69 (s), 30.72 (s), 30.06 (s); GC/MS (m/z): 317.09; HPLC (Chiracel AS-H, detected at 215 nm, eluent: n-hexane/2-propanol = 95/05, flow rate = 1.0 mL/min, 25 ºC) t_1 = 19.42 min, t_2 =38.77



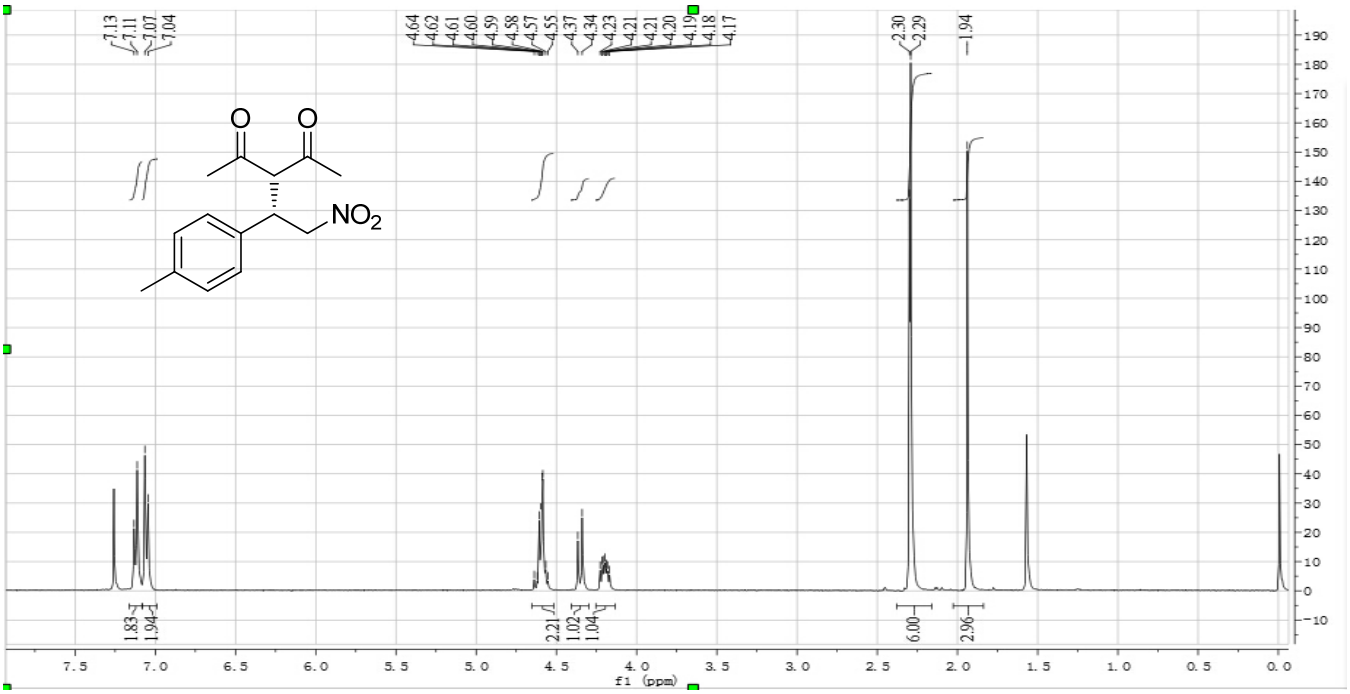


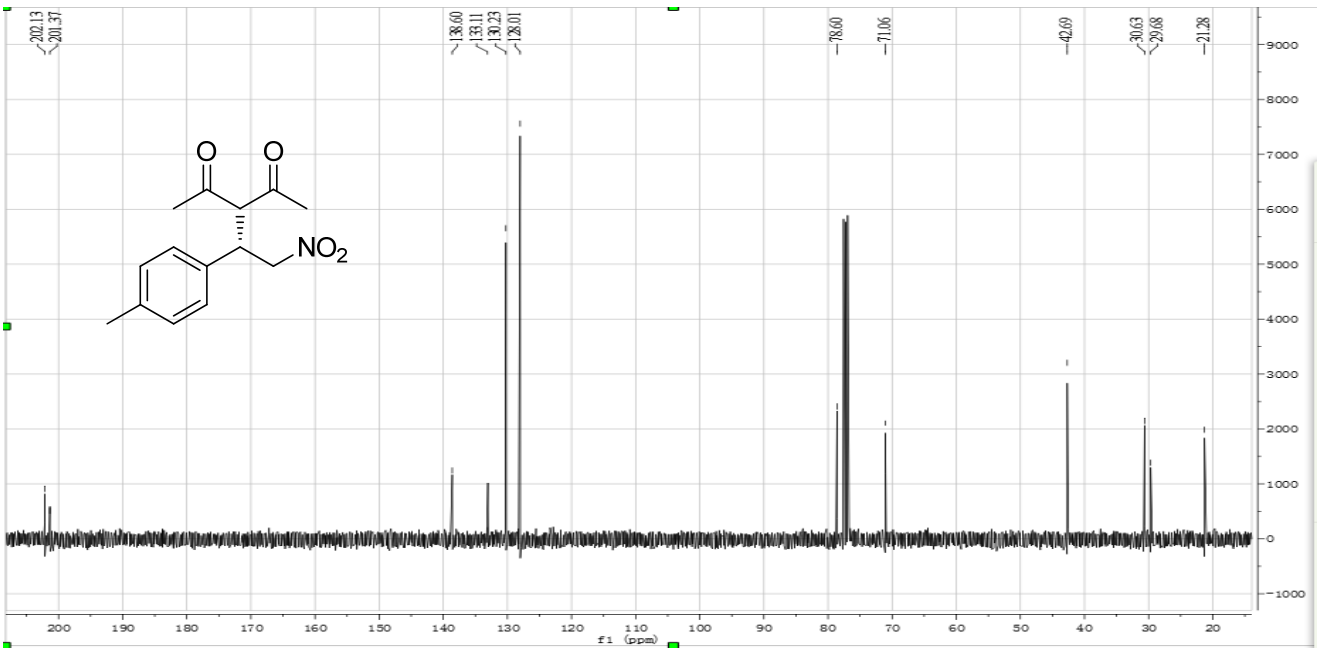
***6j*: (S)-3-(2-nitro-1-(4-(trifluoromethyl)phenyl)ethyl)pentane-2,4-dione:**[4] ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.20 (dt, *J* = 6.9, *J* = 2.2 Hz, 1H), 8.13 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H), 7.63–7.52 (m, 2H), 4.77–4.64 (m, 2H), 4.45 (d, *J* = 10.4 Hz, 1H), 4.43–4.37 (m, 1H), 2.36 (s, 3H), 2.07 (s, 3H); $^{13}C\{^1H\}$ NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ 201.07 (s), 200.23 (s), 148.84 (s), 138.76 (s), 134.74 (s), 130.64 (s), 123.82 (s), 122.94 (s), 77.70 (s), 70.31 (s), 42.48 (s), 30.80 (s), 30.29 (s); GC/MS (m/z): 294.09; HPLC (Chiracel OD-H, detected at 215 nm, eluent: n-hexane/2-propanol = 85/15, flow rate = 1.0 mL/min, 25 ºC) t_1 = 15.53 min, t_2 =32.33.



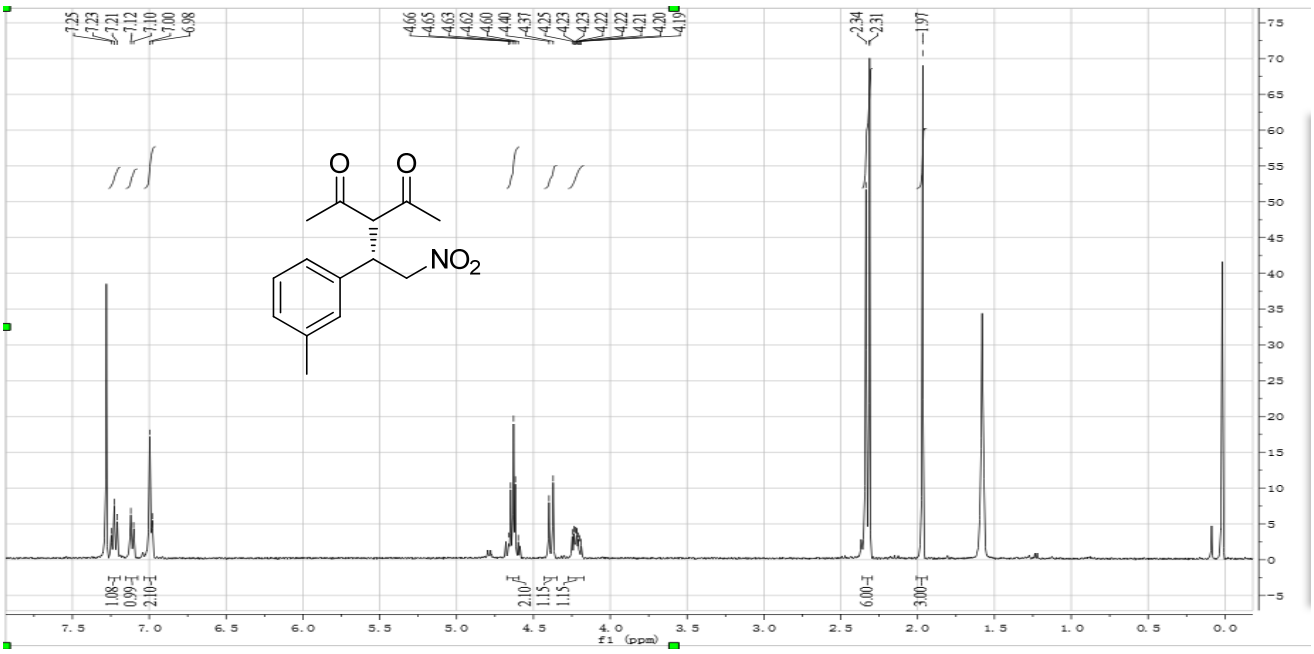


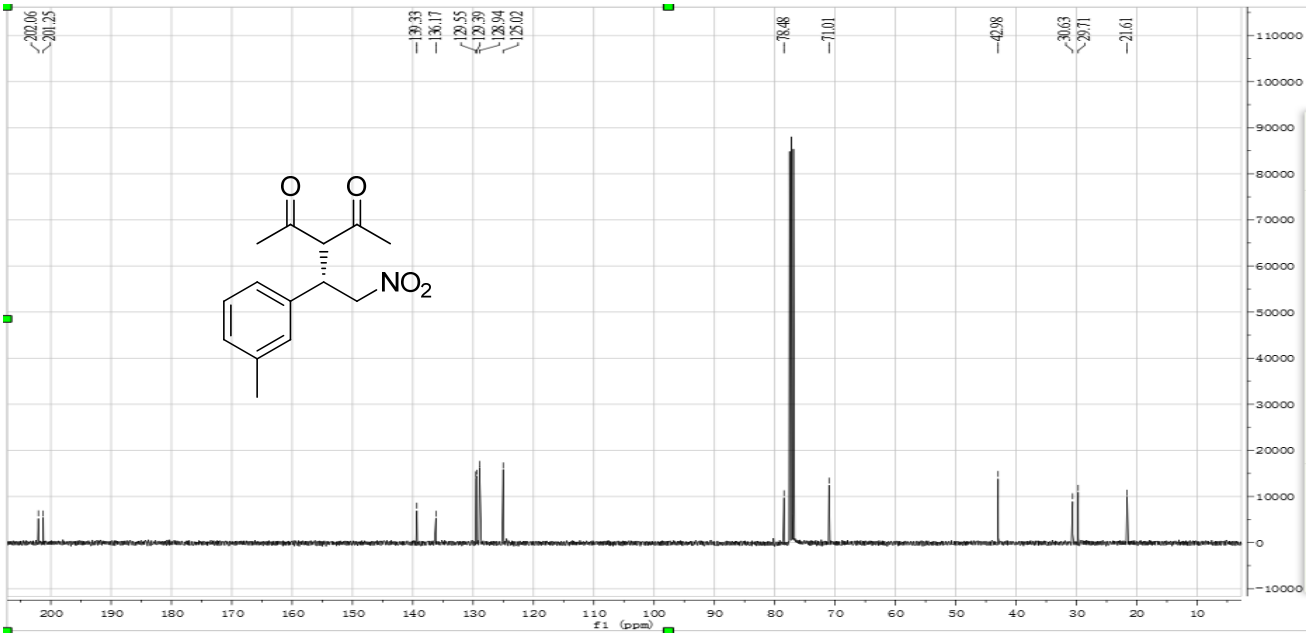
***6k*: (S)-3-(2-nitro-1-(p-tolyl)ethyl)pentane-2,4-dione:**[1] ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.12 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.05 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 4.65–4.54 (m, 2H), 4.35 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 4.24–4.15 (m, 1H), 2.30 (s, 3H), 2.29 (s, 3H), 1.94 (s, 3H); $^{13}C\{^1H\}$ NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ 202.13 (s), 138.60 (s), 133.05 (s), 130.23 (s), 128.01 (s), 78.60 (s), 71.06 (s), 42.69 (s), 30.63 (s), 29.68 (s), 21.28 (s); GC/MS (m/z): 263.12; HPLC Chiracel AD-H, detected at 215 nm, eluent: n-hexane/2-propanol = 90/10, flow rate = 1.0 mL/min, 25 ºC t_1 = 8.53 min, t_2 = 13.31 min.



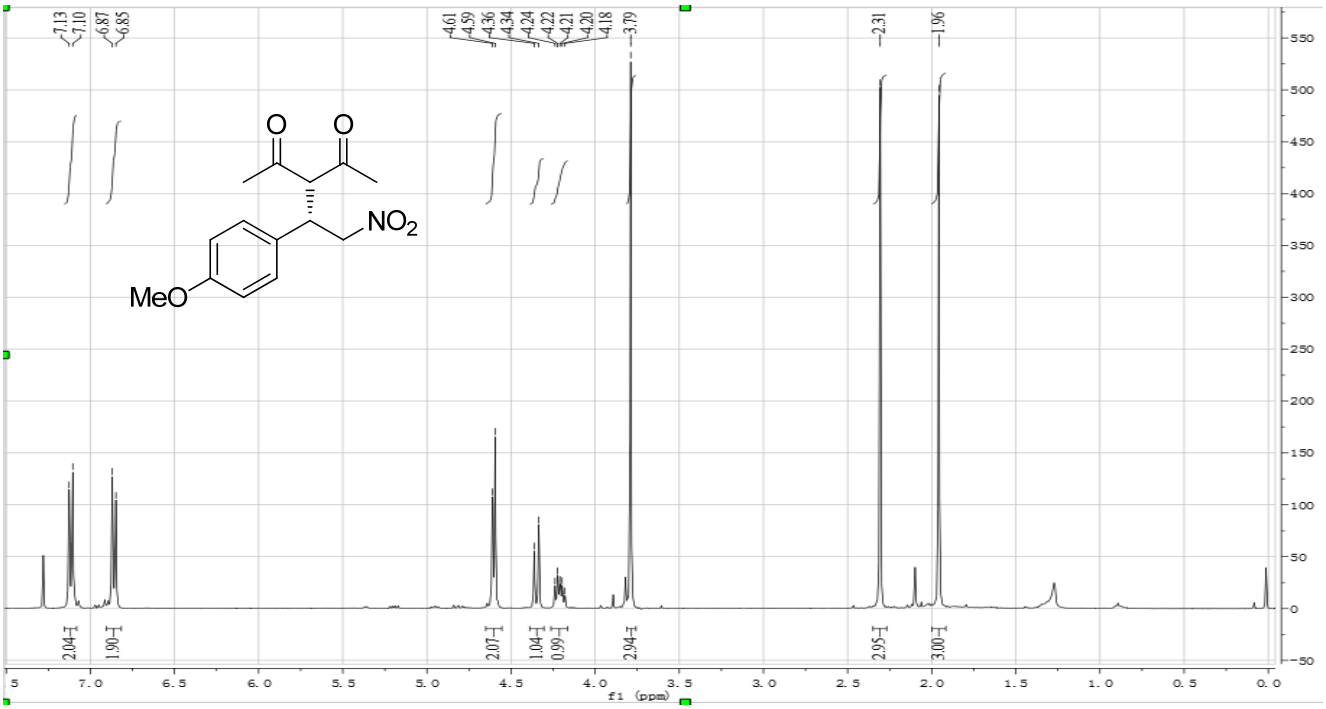


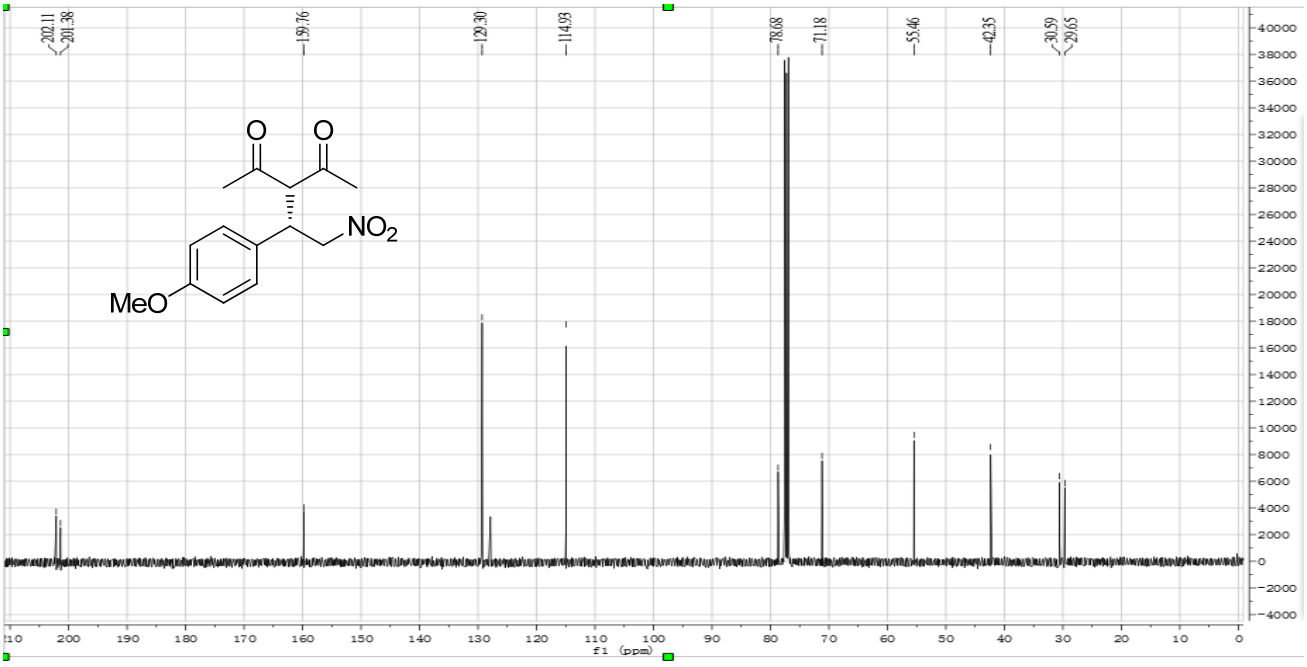
***6l*: (S)-3-(2-nitro-1-(m-tolyl)ethyl)pentane-2,4-dione:**[5] ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.23 (dd, *J* = 10.8, *J* = 5.1 Hz, 1H), 7.11 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 6.99 (d, *J* = 6.6 Hz, 2H), 4.69–4.58 (m, 2H), 4.38 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H), 4.22 (ddd, *J* = 10.9, *J* = 7.8, *J* = 4.8 Hz, 1H), 2.34 (s, 3H), 2.31 (s, 3H), 1.97 (s, 3H); $^{13}C\{^1H\}$ NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ 202.06 (s), 201.25 (s), 139.33 (s), 136.17 (s), 129.47 (d, *J* = 16.1 Hz), 128.94 (s), 125.02 (s), 78.48 (s), 71.01 (s), 42.98 (s), 30.63 (s), 29.71 (s), 21.61 (s); GC/MS (m/z): 263.12; HPLC(Chiracel AD-H, detected at 215 nm, eluent: n-hexane/2-propanol = 90/10, flow rate = 1.0 mL/min, 25 ºC t_1 = 7.17 min, t_2 =8.14 min.)



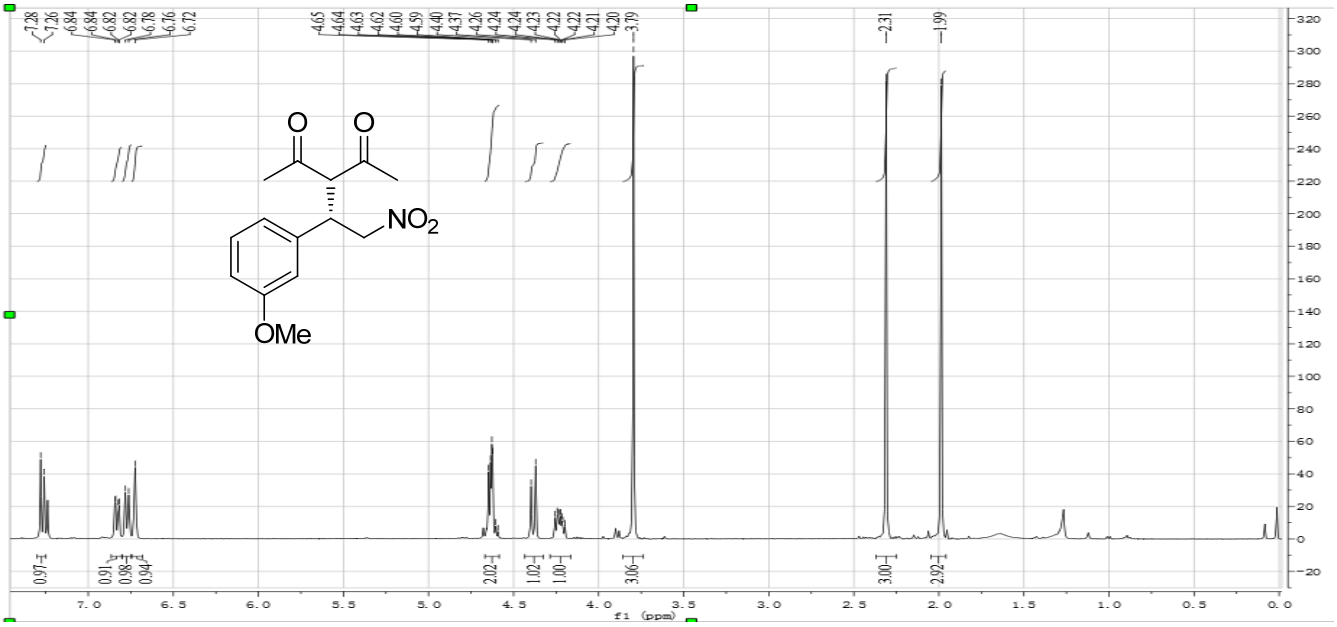


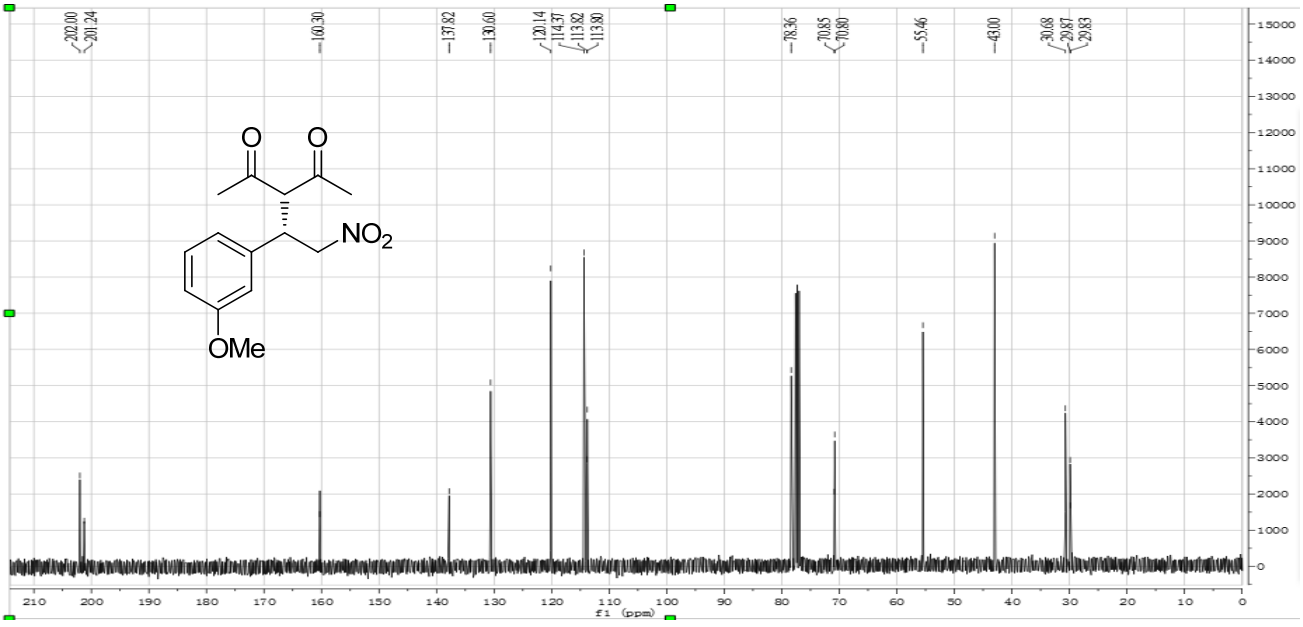
***6m*: (S)-3-(1-(4-methoxyphenyl)-2-nitroethyl)pentane-2,4-dione:**[1] ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.12 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 6.86 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 4.60 (d, *J* = 6.7 Hz, 2H), 4.35 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 4.25–4.17 (m, 1H), 3.79 (s, 3H), 2.31 (s, 3H), 1.96 (s, 3H); ^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ 202.11 (s), 201.38 (s), 159.76 (s), 129.30 (s), 127.87 (s), 114.93 (s), 78.68 (s), 55.46 (s), 42.35 (s), 30.59 (s), 29.65 (s); GC/MS (m/z): 279.11; HPLC (Chiracel AD-H, detected at 215 nm, eluent: n-hexane/2-propanol = 90/10, flow rate = 1.0 mL/min, 25 ºC) t_1 =13.28 min, t_2 = 19.74 min.



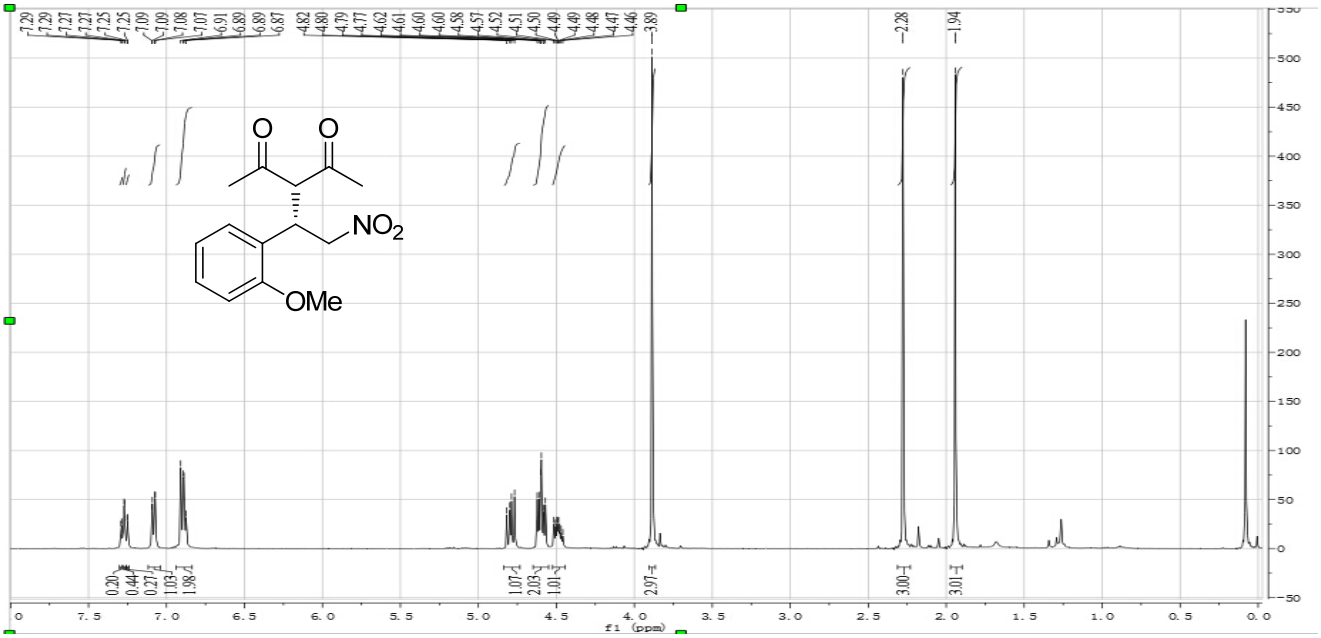


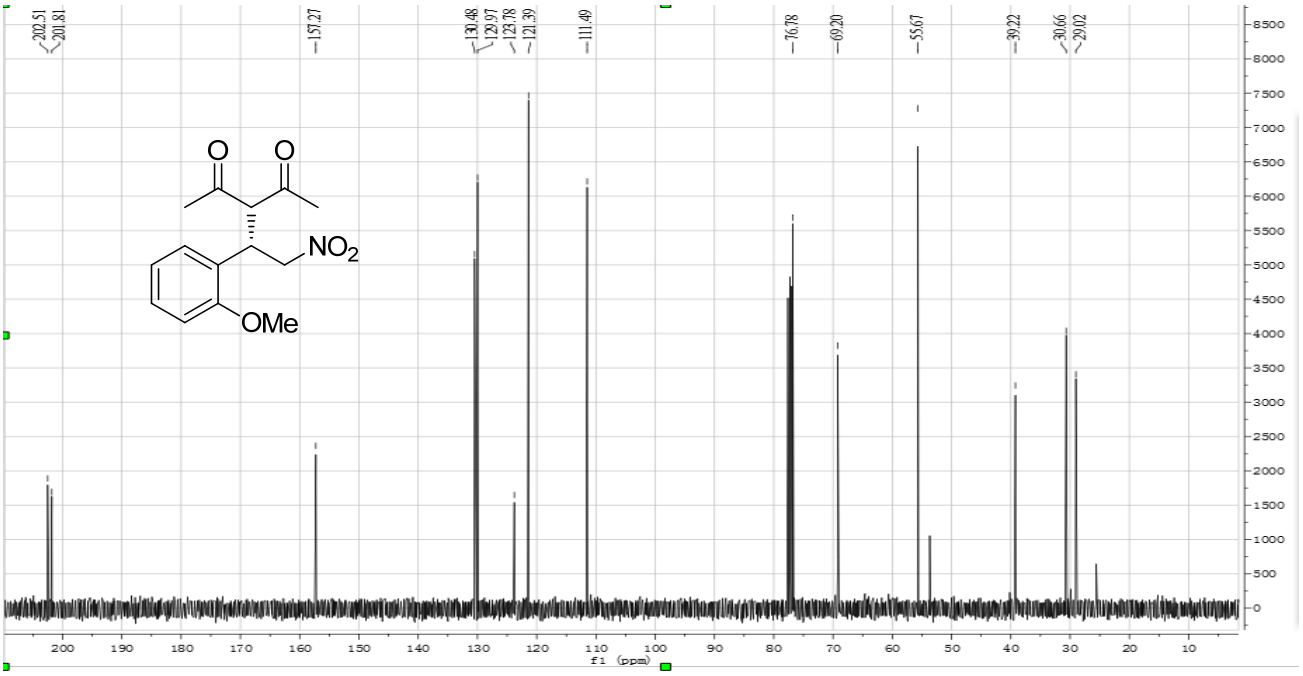
***6n*: (S)-3-(1-(4-methoxyphenyl)-2-nitroethyl)pentane-2,4-dione:**[4] ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.27 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 6.83 (dd, *J* = 8.3, 2.1 Hz, 1H), 6.77 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 6.72 (s, 1H), 4.69–4.58 (m, 2H), 4.38 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H), 4.23 (ddd, *J* = 10.9, *J* = 7.5, *J* = 5.1 Hz, 1H), 3.79 (s, 3H), 2.31 (s, 3H), 1.99 (s, 3H); $^{13}C\{^1H\}$ NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ 202.00 (s), 201.25 (s), 160.29 (s), 137.82 (s), 130.60 (s), 120.14 (s), 114.37 (s), 113.80 (s), 78.36 (s), 70.82 (d, *J* = 5.5 Hz), 55.46 (s), 43.00 (s), 30.68 (s), 29.87 (s); GC/MS (m/z): 279.11; HPLC (Chiracel AD-H, detected at 215 nm, eluent: n-hexane/2-propanol = 99/01, flow rate = 1.0 mL/min, 25 ºC) t_1 = 15.81 min, t_2 = 20.45min.





***6o*: (S)-3-(1-(4-methoxyphenyl)-2-nitroethyl)pentane-2,4-dione:**[2] ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.27 (td, *J* = 8.1, *J* = 1.6 Hz, 1H), 7.08 (dd, *J* = 7.8, 1.5 Hz, 1H), 6.89 (dd, *J* = 7.4, 6.2 Hz, 2H), 4.79 (dd, *J* = 12.1, 8.0 Hz, 1H), 4.64–4.54 (m, 2H), 4.49 (ddd, *J* = 10.9, *J* = 8.0, *J* = 4.3 Hz, 1H), 3.89 (s, 3H), 2.28 (s, 3H), 1.94 (s, 3H); ^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ 202.51 (s), 201.81 (s), 157.27 (s), 130.48 (s), 129.97 (s), 123.78 (s), 121.39 (s), 111.49 (s), 76.78 (s), 69.20 (s), 55.67 (s), 39.22 (s), 30.66 (s), 29.02 (s); GC/MS (m/z): 279.11; HPLC (Chiracel AD-H, detected at 215 nm, eluent: n-hexane/2-propanol = 99/01, flow rate = 1.0 mL/min, 25 ºC) t_1 = 11.55 min, t_2 =12.06 min.





REFERENCES

[1] X. M. Xu, T. Y. Cheng, X. C. Liu, J. Y. Xu, R. H. Jin, G. H. Liu, *ACS Catal.* 2014, **4**, 2137−2142.

[2] Y. F. Wang, R. X. Chen, K. Wang, B. B. Zhang, Z. B. Li, D. Q. Xu, *Green Chem.,* 2012, **14**, 893–895.

[3] W.Yao, M. Chen, X. Y. Liu, R. Jiang, S. Y. Zhang, W. P. Chen, *Catal. Sci. Technol.,* 2014, **4**,1726–1729.

[4] X. C. Ren, C. Y. He, Y. L. Feng, Y. H. Chai, W. Yao, W. P. Chen, S. Y. Zhang, *Org. Biomol. Chem.,* 2015, **13**,5054–5060.

[5] N. Horitsugi, K. Kojima, K.Yasui, Y. Sohtome, K. Nagasawa, *Asian J. Org.Chem.,* 2014, **3**, 445-448.