

文章编号: 1001-3555 (2007) 03-0280-09

树状分子膦金属催化剂研究进展

易 兵¹, 范青华²

(1. 湖南工程学院 化学化工系, 湖南 湘潭 411104;

2. 中国科学院化学研究所 分子科学中心 化学生物联合实验室, 北京 100080)

关键词: 树状分子; 膦金属催化剂; 进展

中图分类号: O643.36 文献标识码: A

自从 Tomalia 和 Newkome 报道树枝形聚合物以来^[1], 树状分子的研究主要集中在它的合成与表征上. 二十世纪 80 年代中期, 出现了具有非常规整、精致和球形结构的树状大分子, 其分子体积、形状和功能可在分子水平精确设计和控制. 这些特征的结合应用在催化领域, 将使树状大分子有可能消除均相催化与非均相催化之间的差别, 发展出一类具有优异性能的催化剂. 1994 年 Van Koten 等^[2]报道了首例树状分子金属配合物催化剂, 它在催化研究领域的应用引起了人们极大的关注, 并已取得很大的进展^[3]. 与可溶性高分子负载催化剂相比, 树状分子催化剂具有如下优点: 1) 可精确控制催化活性中心在树状分子载体上的位置和数目; 2) 利用树状分子结构上可剪裁的特性, 通过引入亲水或疏水基团, 可获得与小分子催化剂相似的溶解性能, 从而实现均相条件下反应; 3) 当树状分子达到一定代数时(一般是四代以上), 由于高度支化的拓扑形态,

使得树状分子在三维空间中具有近似的球形结构, 其尺寸一般在几纳米至几十纳米之间, 这一特性将有利于采用溶剂沉淀的方法分离和回收催化剂, 或者直接采用超过滤的方法回收催化剂. 其中超过滤方法在连续流动膜反应器 (continuous-flow membrane reactor, 简称为 CFMR) 中得到了广泛的应用.

影响树状结构催化性能(包括催化活性, 立体选择性, 催化剂稳定性及其回收效果等)的因素很多, 其中催化活性中心与树状分子连接的位置对催化剂的活性有显著影响. 根据催化活性中心所处位置可以分为三种主要类型, 即(a)催化活性中心在树状分子的末端或核心、(b)树枝上和(c)表面上(图 1). 手性树状分子及其在不对称催化中的应用研究相对起步较晚, 但已显示很好的发展势头. 本文我们将对近十年来树状分子膦配体在催化反应中的应用进行综述.

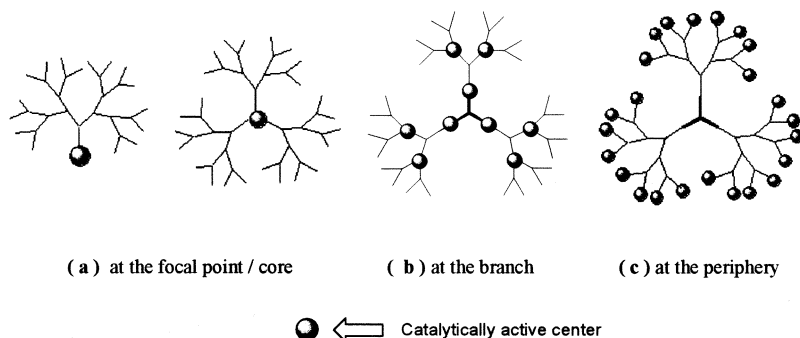


图 1 树状结构催化剂模型

Fig. 1 Model of dendritic catalysts

收稿日期: 2005-12-12; 修回日期: 2006-03-04.

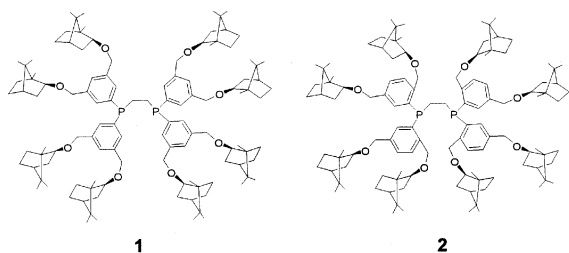
基金项目: 湖南省自然科学基金 (No. 06JJ5017), 湖南省教育厅青年基金 (No. 06B021) 和湖南工程学院科研启动基金 (No. 120637) 资助项目.

作者简介: 易 兵, 男, 生于 1970 年, 博士, 教授.

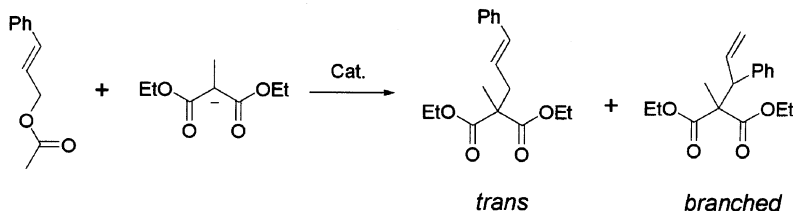
1 末端树状分子催化剂

催化活性中心位于末端或核心的催化剂受树状分子屏蔽效应的影响,彼此之间产生孤立效应,能有效防止形成双金属配合物,避免了催化剂活性的下降^[4];其次,“外紧内松”的树状分子在催化活性中心周围构筑了一个可以调节的空腔(cavity),通过它产生的微环境效应可能有利于提高催化剂的性能。

1995年, Brunner 领导的研究组率先报道了以双膦配体为核的手性树状分子,并提出了“树状分子酶”(Dendrzyme)的新概念^[5]. 该类催化反应发生在树状分子的核心,类似于酶的空腔中进行反应. 作者以双膦配体 dppe (bis(diphenylphospho) ethane) 为核,通过在 P 原子上的四个苯基的 3, 5-或 2, 5-位连接取代基团, 构筑外围含手性基团的树状分子膦配体 **1** 和 **2**, 与金属 Rh 配位后形成了催化



活性中心位于树状分子核心的催化剂. 以脱氢氨基酸的氢化为模型反应研究了树状分子结构对催化活性和对映选择性的影响,结果表明取代基连接的位



图式 1 2-钠-2-甲基丙二酸二乙酯的烯丙基烷基化反应

Scheme 1 Allylic alkylation reaction of 3-phenylallyl acetate with diethyl 2-sodio-2-methylmalonate

化活性中心难以接触所致^[7]. 另一方面,对支化产品(branched product)而言,催化剂表现出正的“树状分子效应”。

此后, van Maarseveen 等^[8]又合成了以小分子膦酰胺为核心的碳硅烷树状分子手性膦配体 **4**, 并将其 Rh 的配合物应用于 2-乙酰氨基肉桂酸甲酯的不对称氢化反应, 获得了与小分子催化剂相似的

置对催化剂的活性有显著影响. 与 Rh-dppe 相比, Rh-**1** 具有较高的催化活性, 而 Rh-**2** 的催化活性显著降低, 大约比 Rh-dppe 慢 300 倍; 两种手性树状分子催化剂几乎都得到消旋的氢化产物, 说明树状分子外围的手性信息没有传递给催化活性中心, 这可能与柔性取代基无法形成稳定的手性构象有关。

1999 年, van Leeuwen 等^[6]合成了 **1~3** 代催化活性中心为 dppe(二苯基膦二茂铁)的碳硅烷树状分子手性膦配体 **3**(图 2), 将其与钯的配合物应用

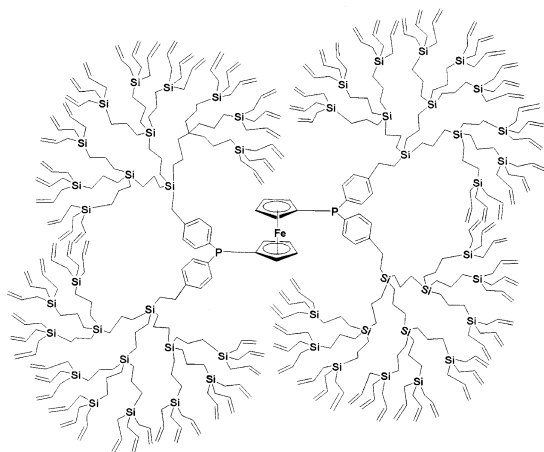


图 2 第三代树状分子手性膦配体 **3** 的结构

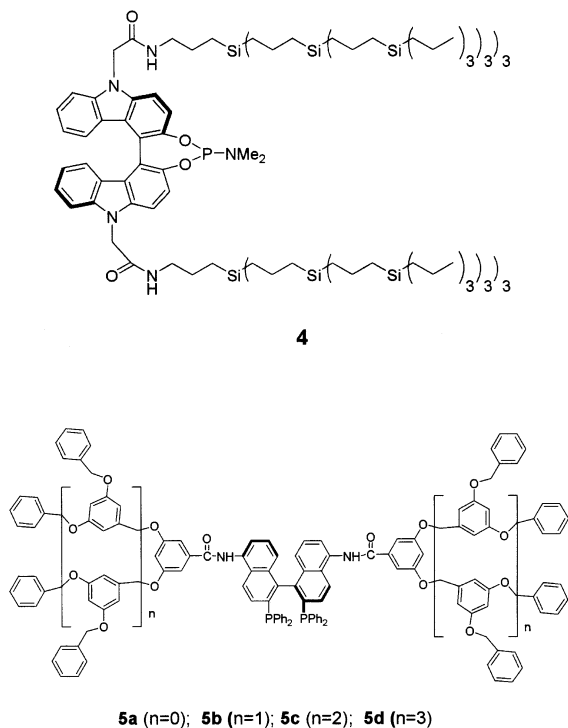
Fig. 2 Structure of the third generation dendritic chiral phosphine ligand **3**

于 2-钠-2-甲基丙二酸二乙酯的烯丙基烷基化反应(图式 1). 研究结果表明: 树状分子代数增加, 催化剂活性下降, 作者认为是空间效应造成底物与催

结果, 产品的转化率为 100%, ee 值为 95%.

在 Brunner 提出的“树状分子酶”概念的启发下, 以及在可溶性高分子负载手性膦催化剂研究的基础上, 我们研究组早在 1998 年就开始了以催化活性中心为核的树状分子手性膦催化剂的研究, 至今已经取得了很好的成就^[9]. 我们以 5, 5'-二氨基 BINAP 为研究对象, 采用收敛法合成了第 0~4 代

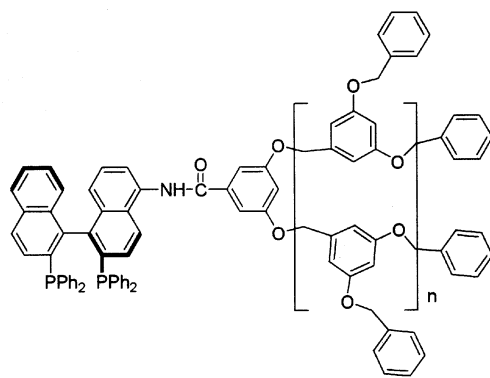
以 BINAP 为核心的聚苄醚型树状分子手性膦配体 **5**。



将上述合成的配体与钌配合形成的催化剂应用于脱氢异布洛芬的不对称氢化反应, 结果表明: 此类树状手性膦催化剂的催化性能优于小分子 BINAP, 表现出正的“树状分子效应”。为了进一步研究树状分子载体对催化性能的影响, 我们选择三种具有不同尺寸的不饱和酸, 脱氢萘普森、脱氢异布洛芬和脱氢托品酸为反应底物, 研究发现这些“外紧内松”结构的树状大分子催化剂具有对反应底物的尺寸选择性, 即体积较小的底物分子比体积大的更容易接近树状分子核心的催化活性中心。同时, 我们研究了上述树状分子手性催化剂的回收效果, 反应结束后, 加入甲醇即可使催化剂定量的沉淀下来, 回收催化剂循环三次, 催化性能没有明显降低^[9a, 9d]。

另外, 我们还合成了具有单树状分子取代基, 即 BINAP 位于树状分子末端的手性膦配体 **6**, 同样以脱氢异布洛芬的不对称氢化为模型反应, 得到了与小分子 BINAP-Ru 相似的催化效果^[9b]。

最近, 我们研究组以 Fréchet 型树状分子为载体, 设计并合成了系列以 Pyrrhos 为核心的手性树状分子催化剂, 以 α -乙酰氨基肉桂酸的不对称氢化为模型反应, 探讨了树状分子催化剂性能与结构的关系, 结果表明: 该类树状手性膦催化剂表现出负



6a (n=0); 6b (n=1); 6c (n=2)

的“树状分子效应”; 而且从第 3 ~ 第 4 代, 催化剂活性急剧下降, 这可能是基于树状分子从扇形结构向球形结构转化, 导致催化剂活性中心被球形树状分子笼罩, 从而阻碍了活性中心与底物的接触。为了确证这一推测, 我们又合成了 **1** ~ **3** 代 2, 6 位取代的 Fréchet 型树状分子手性膦配体并进行了催化性能研究, 结果表明: 与 3, 5-取代的树状分子手性膦配体相比, 2, 6-取代的树状分子结构效应对催化剂性能的影响更大, 随着代数的增加, 催化活性和立体选择性明显降低。该研究结果进一步阐明了树状分子结构对催化剂性能的影响, 即由于 2, 6-取代的树状分子对催化剂的活性中心具有更好的“包埋”作用 (Encapsulation), 因此导致了催化剂性能下降^[9e]。

基于树状大分子的溶解性能主要取决于表面基团的性质, 以及乙醇-己烷等双组份溶剂在无水情况下互溶, 而加入少量水后分相的特点, 我们研究组发展了一种新型的“均相催化, 液-液两相分离”不对称催化氢化反应新体系 (图 3)^[9c]。该催化体系

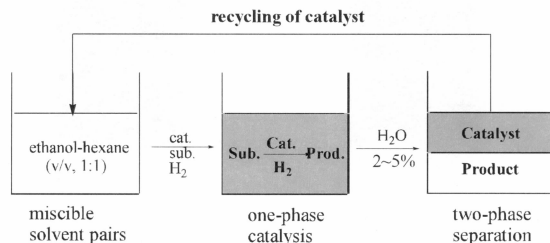


图 3 “均相催化-液/液两相分离”示意图

Fig. 3 Schematic depiction of “homogeneous catalysis-liquid/liquid biphasic separation”

具有如下特点: 1) “均相反应, 液-液两相分离”, 解决了液多相催化反应中催化活性降低的缺点; 2) 对反应底物有广泛适用性, 彻底解决了传统“水-有机”两相催化体系存在的有机反应物在水相的溶解

性能差、因传质速率慢而导致催化活性降低等缺点; 3) 对反应温度有广泛适用性. 此后, Bergbreiter 等把该催化体系进一步拓展到可溶性高分子负载催化体系, 并称之为“潜在两相催化体系”^[10].

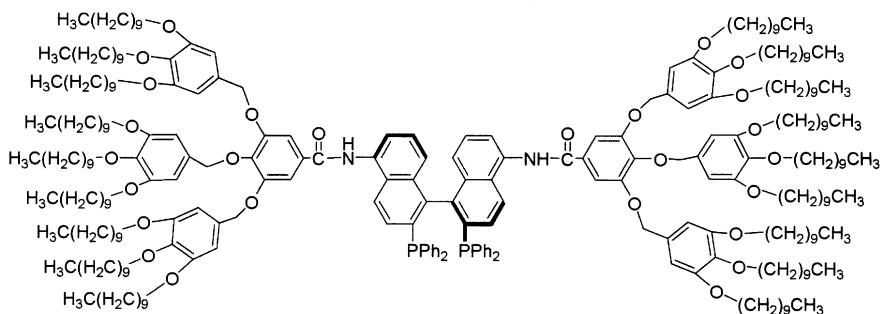


图4 树状 BINAP 配体 7

Fig. 4 Dendritic BINAP ligand 7

的溶解性; 而且, 在含 2% H_2O 的乙醇-己烷两相体系中, 这些树状大分子及金属配合物在己烷相的分配系数很大, 随着树状分子代数的增加, 分配系数可以达到 99.8%. 以不饱和酸的不对称氢化为模型反应, 己烷-乙醇- H_2O (v/v/v, 1/1/0.05) 为溶剂, 催化剂/底物的摩尔比为 100, 氢气压力为 80 MPa 时, 反应 2.5 h 转化率和 ee 值分别为 38% 和 80%; 当溶剂改为己烷-乙醇 (v/v, 1: 1), 其它条件不变, 反应体系为均相催化, 转化率和 ee 值则高达 95% 和 91%, 催化活性与小分子 BINAP 相似. 这一实验结果充分说明了“均相反应”的优点, 同时也表明了水的存在可能带来负面影响.

反应结束后, 向反应体系中加入少量的水 (2%), 立即分为两相, 通过简单的液/液相分离即实现与产物的分离和催化剂的回收. 在回收实验中, 催化剂重复使用三次, 催化活性和对映选择性能基本不变.

2 树枝上功能化的树状分子催化剂

将催化活性中心连接在树枝上的树状分子催化剂目前报道的例子很少, 原因之一可能是合成方面存在的困难. 香港中文大学的 Chow 教授曾经多次报道了树枝上含酒石酸衍生物手性单元的树状分子, 并较为详细地研究了它们的旋光性能与树状分子结构的关系, 但未见应用于催化反应^[11].

1999 年, Kakkar 等^[12]采用发散法合成了系列树枝上功能化的树状分子膦配体 8 (图 5), 它们与铑配位生成的催化剂应用于烯烃的氢化表现出较高的催化活性, 催化剂回收一次转化率仅下降 5%.

在上述思想的指导下, 我们设计并合成了以 BINAP 为核心、表面带有烷基取代基的手性树状分子配体 7 (图 4), 研究发现该类型配体不溶于醇类极性溶剂, 但在甲苯、己烷等非极性溶剂中有很好

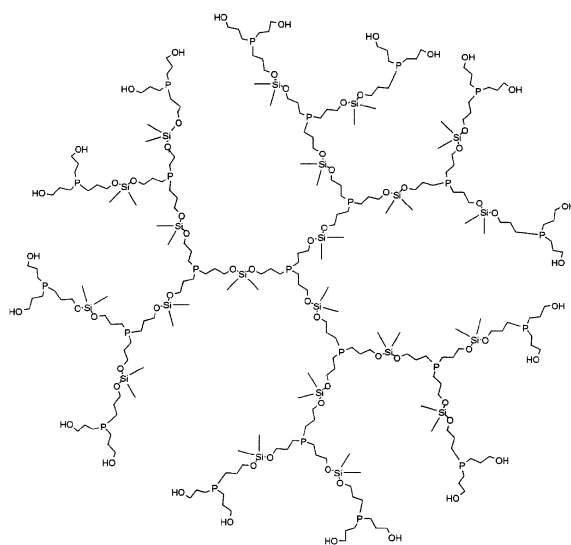
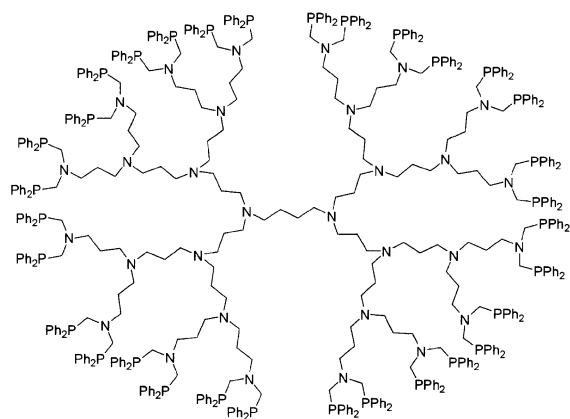


图5 树枝上负载 22 个催化活性中心的催化剂 8

Fig. 5 Catalyst 8 with 22 catalytically active centers located at the branch of the dendrimer

3 表面功能化的树状分子催化剂

1994 年, Van Koten 等^[2]报道了第一个表面带有十二个催化活性中心的树状分子催化剂, 同时这也是首例树状分子金属配合物催化剂. 不久, 世界上其他研究组也在这一催化领域取得了成就^[13]. 特别是 Reetz 领导的研究组率先在这一领域获得了突破, 他们以 PPI 为载体, 合成了表面带有十六个催化活性中心 (二苯基膦) 的树状膦配体 9, 应用于催化反应后, 首次利用树状分子特殊的溶解性能实现了催化剂与产品的分离, 并进行了催化剂的循环利用^[14].

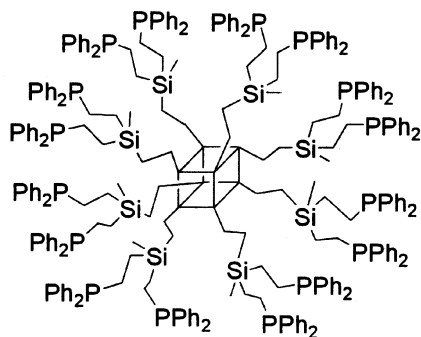


9

在树状分子的表面构筑催化活性中心,有利于催化剂与底物的直接接触,从而可以加快反应速度;另一方面,表面功能化的树状分子催化剂,单个树状分子的负载量大,反应体系中催化剂局部浓度增加,也有利于反应速度的提高.正是由于上述特点,表面功能化的树状分子催化剂在 CFMR 中得到了广泛的应用^[15].然而,该类催化剂最大的缺点是表面相邻活性中心之间的协同效应容易产生双金属配合物,导致催化剂性能下降.因此,为了改善催化性能,可以通过调节树状大分子的大小(如采用高代数的树状分子)来调节手性中心之间的距

离,影响配体和金属的配位,减少双金属配位的可能性,从而达到调节催化性能的目的.然而,在已报道的大量该类型催化剂之中,仅有少数显示了正的“树状分子效应”^[16].

Cole-Hamilton 及其合作者在以 POSS (polyhedral oligomeric silsesquioxanes) 为核心的树状分子外围构筑了 16 个二苯基膦 (-PPh₂) 活性单元,该树状膦配体 **10** 与 Rh 组成的催化剂应用于末端烯烃的



10

氢甲酰化反应,区域选择性优于类似的小分子配体,表现出正的“树状分子效应”^[17].

1998 年, Togni 等^[18]发展了一种简单而有效的方法,合成了外围分别带 6-, 8-, 12-和 16-个 Josi-Phos 的树状分子手性膦配体(图 6). 这类手性配体

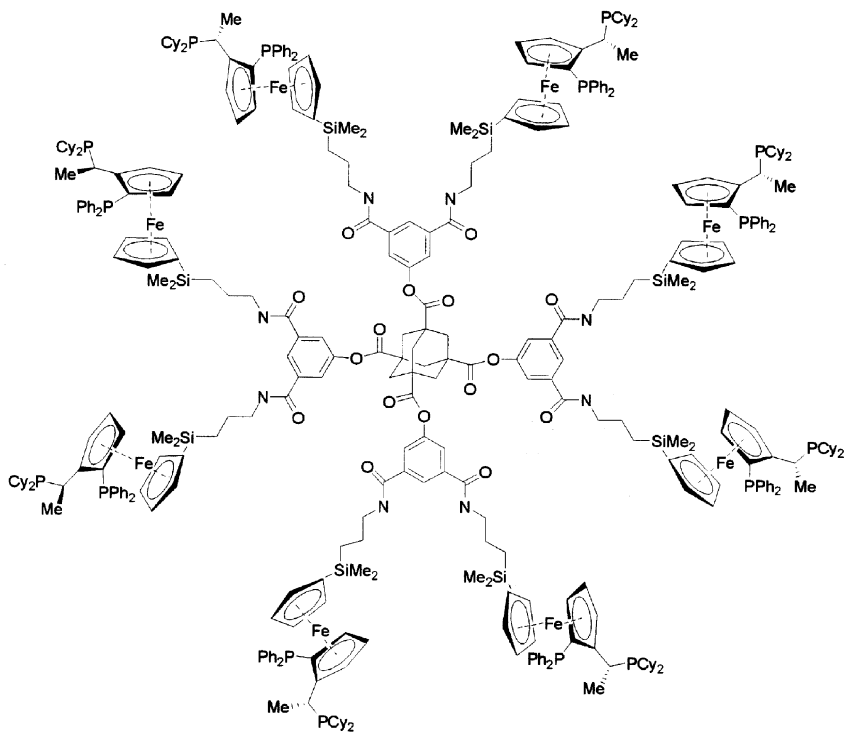
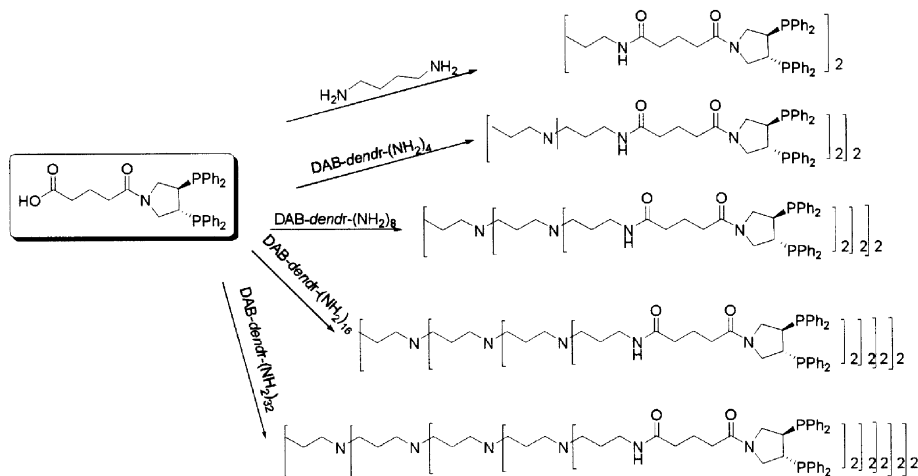
图 6 表面带有 16 个手性单元 of 的树状膦配体 **11**

Fig. 6 Dendritic phosphine ligand **11** with 16 chiral units located at the periphery

与 Ru 形成的金属配合物催化剂在衣糠酸酯的氢化反应中, 得到了 98% 的 e. e. 值, 这与小分子催化剂的 99% 的 e. e. 值相当, 并且随着代数的增加, 对映选择性稍有降低. 第二代催化剂可以通过膜过滤方法与产物分离, 没有发现催化剂的明显流失.

2002 年, Gade 等^[19]采用商品化的聚胺类树状

分子 PPI (poly(propyleneimine)) 为载体, 通过缩合反应合成了 0~4 代的、外围分别带 2, 4, 8, 16 和 32 个 pyrphos 配体的树状分子手性膦配体(图式 2). 所有这些配体均能与金属前体 $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ 反应, 形成与小分子相同的配合物催化剂. 以铑催化的脱氢氨基酸的氢化为模型反应, 研究发现



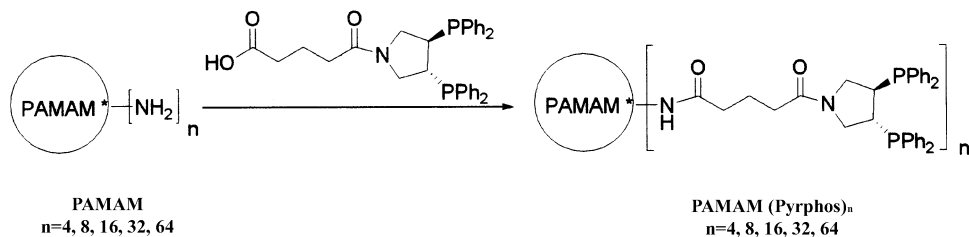
图式 2 PPI 负载 Pyrphos 膦配体的合成

Scheme 2 Synthesis of PPI-supported Pyrphos phosphine ligands

随着树状分子代数的增大, 催化剂的催化活性和对映选择性随之降低. 这种负的“树状分子效应”可能与树状分子本身的柔韧性而导致的表面活性中心向树状分子内部回折, 以及随着代数的增加外围金属配合物密度增大导致催化活性中心的自由度降低等

因素有关.

随后, Gade 等^[20]又报道了另外一类聚酰胺树状分子 PAMAM (poly-(amidoamine)) 负载 Pyrphos 膦配体(图式 3), 这些配体与 Pd 生成的催化剂应用于烯丙基胺化反应, 表现出了正的树状分子效



图式 3 PAMAM 负载 Pyrphos 膦配体的合成

Scheme 3 Synthesis of PAMAM-supported Pyrphos phosphine ligands

应, 即随着树状分子代数的增加, 催化剂活性和立体选择性提高.

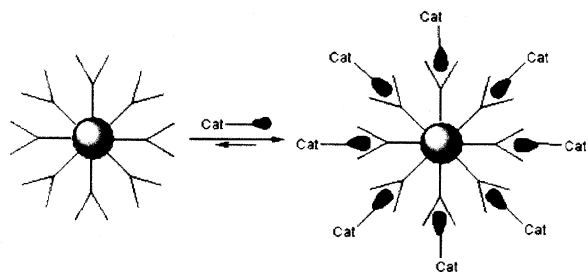
最近, 我们研究组以表面功能化的 Fréchet 型树状分子为载体, 合成了系列外围负载三苯基膦的树状分子配体, 它们与 $\text{Rh}(\text{I})$ 的配合物应用于苯乙烯与 1-辛烯的氢甲酰化反应, 结果表明: 树状分子的代数对催化剂活性和区域选择性没有太大的影响^[9g].

4 非共价键构筑的树状分子催化剂

追溯历史根源, 树枝状化合物的出现是超分子化学发展的必然结果. 二十世纪七十年代末, 主客体化学和超分子化学这两个新的研究领域引起了人们极大的兴趣, 为了满足对金属离子选择性配位的要求, 一些研究小组开始对被称之为“章鱼”形分子的合成产生了兴趣, 由于它们具有高度柔软的分

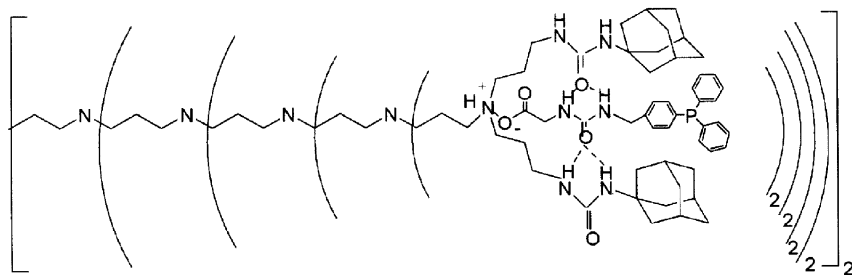
结构,而且拥有多个配位点,因此十分适合作选择性的主体分子^[21].当前树状结构的超分子在医药化学(如作药物的载体),化学物质的分离提纯及功能材料的研制方面已表现出了广阔的应用前景,引起了越来越多的化学家对它的重视和研究^[22].近年来,基于分子间次级相互作用构筑的树状分子催化剂引起了科学家们的兴趣(图式4).

这种运用氢键、 δ_{C-H}/π 键、 π/π 键、范德华力



图式4 非共价键组装的催化剂模型

Scheme 4 Model of catalysts assembled by non-covalent bond



12

高的转化率和立体选择性.而且催化剂循环使用十次,催化活性只轻微下降,这一结果也证明了超分子催化剂的稳定性.

此后,Kaneda 领导的研究组^[25]也报道了另外一类表面以非共价键组装成的树状分子催化剂,同样应用于上述反应,得到了与小分子催化剂相似的

和疏水亲脂作用等非共价键组装的催化剂体系拥有超分子典型的分子识别特性,即主客体能可逆地、有选择性地结合,这为树状分子对不同类型活性中心的负载提供了十分有利的条件:一方面,合成容易,主客体通过非共价键组装而成不必经历复杂的化学反应就可得到树状分子配体;另一方面主客体分子结合具有可逆性,可以方便载体的回收和再利用.

1999年,Rico 及其合作者^[23]以 PAMAM 为骨架,合成了表面带有 32 个葡萄糖单元的两亲性树状分子,并首次将它应用于水相中潜手性酮的 NaBH_4 还原反应.由于树状分子表面的羟基通过氢键与底物形成了超分子聚集体,增大了底物在水中的溶解度,因此还原反应获得了比较满意的结果.

2001年,Meijer 等^[24]报道了表面以离子键和氢键组装的超分子膦配体 **12**,它与 Pd 配位生成的催化剂应用于 CFMR 中烯丙基胺化反应,获得了较

活性和立体选择性.最近,该研究组^[26]又发现了一种新的超分子催化体系,他们以表面烷基化的 PPI (poly(propylene-imine)) 为主体分子,通过离子键与带有催化中心 Pd 的客体分子结合,组装成一种树状分子内包裹催化质点的纳米反应器(图7),该催化剂应用于 Heck 反应表现出了正的“树状分子

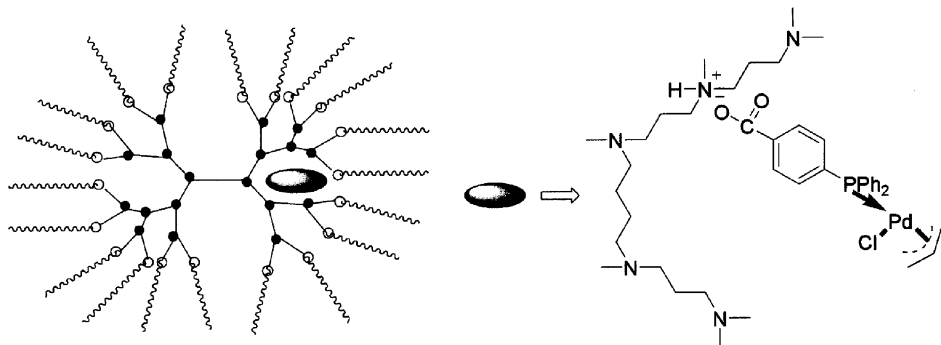


图7 树状分子/Pd 超分子催化剂结构

Fig. 7 Structure of dendrimer/Pd supramolecular catalyst

效应”。作者认为是树状分子内氨基为催化质点 Pd 提供了一个极性环境, 提高了催化剂的活性. 然而将该催化剂进一步拓展到其它反应, 结果不尽人意.

5 总 结

我们着重介绍了树状分子膦金属催化剂近年来在催化反应中的应用进展. 树状大分子由于拥有许多独特和优良的性能, 它所负载的膦催化剂具有与相关小分子均相催化剂相似, 甚至更好的催化性能, 在一定程度上综合了均相催化与异相催化的优点. 然而, 至今还没有报道能够工业应用, 或具有工业应用前景的树状分子负载的膦金属催化剂, 主要问题依然是负载催化剂的催化活性下降, 大部分催化剂的稳定性还较差. 另外, 负载催化剂的合成复杂, 步骤繁琐, 载体价格昂贵等也是主要障碍. 因而寻找高效、可重复使用的树状分子催化剂仍然任重道远, 发展新的概念和方法依然是将来该研究领域的重点.

参考文献:

- [1] (a) Tomalia D A, Baker H, Dewald J, *et al.* *Polym. J.* [J], 1985, **17**: 117 ~ 132
(b) Newkome G R, Yao Z Q, Baker G R, Gupta V K. *J. Org. Chem.* [J], 1985, **50**: 2 003 ~ 2 004
- [2] Knapen J W J, Van der Made A W, de Wilde J C, *et al.* *Nature*[J], 1994, **372**: 659 ~ 663
- [3] (a) Oosterom G E, Reek Joost N H, Kamer Paul C J, *et al.* *Angew. Chem., Int. Ed.* [J], 2001, **40**: 1 828 ~ 1 849
(b) Astruc D, Chardac F. *Chem. Rev.* [J], 2001, **101**: 2 991 ~ 3 023
(c) van Heerbeek R, Kamer P C J, van Leeuwen P W N M, Reek J N H. *Chem. Rev.* [J], 2002, **102**: 3 717 ~ 3 756
- [4] (a) Hecht S, Fr chet J M. *J. Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* [J], 2001, **40**: 74 ~ 91
(b) Gorman C B, Smith J C. *Acc. Chem. Res.* [J], 2001, **34**: 60 ~ 71
- [5] Brunner H. *J. Organomet. Chem.* [J], 1995, **500**: 39 ~ 46
- [6] Oosterom G E, van Haaren R J, Reek J N H, *et al.* *Chem. Commun.* [J], 1999, 1 119 ~ 1 120
- [7] (a) see ref. 5
(b) Bhyrappa P, Young J K, Moore J S, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1996, **118**: 5 708 ~ 5 709
(c) Chow H F, Mak C C. *Macromolecule* [J], 1997, **30**: 1 228 ~ 1 230
(d) Chow H F, Mak C. C. *J. Org. Chem.* [J], 1997, **62**: 5 116 ~ 5 127
(e) Morao I, Cossio F P. *Tetrahedron Lett.* [J], 1997, **38**: 6 461 ~ 6 464
(f) Yamago S, Furukawa M, Azuma A, Yoshida J I. *Tetrahedron Lett.* [J], 1998, **39**: 3 783 ~ 3 786
- [8] Botman P N M, Amore A, van Heerbeek R, *et al.* *Tetrahedron Lett.* [J], 2004, **45**: 5 999 ~ 6 002
- [9] (a) Fan Q H, Chen Y M, Chen X M, *et al.* *Chem. Commun.* [J], 2000, 789 ~ 790
(b) Deng G J, Fan Q H, Chen X M. *Chin. J. Chem.* [J], 2002, **20**: 1 139 ~ 1 141
(c) Deng G J, Fan Q H, Chen X M, *et al.* *Chem. Commun.* [J], , 2002, 1 570 ~ 1 571
(d) Deng G J, Fan Q H, Chen X M, Liu G H. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2003, **193**: 21 ~ 25
(e) Yi B, Fan Q H, Deng G J, *et al.* *Org. Lett.* [J], 2004, **6**: 1 361 ~ 1 364
(f) Deng G J, Yi B, Huang Y Y, *et al.* *Adv. Synth. Catal.* [J], 2004, **346**: 1 440 ~ 1 444
(g) Huang Y Y, Zhang H L, Deng G J, *et al.* *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2005, **227**: 91 ~ 96
(h) Deng G J, Li G R, Zhu L Y, *et al.* *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2006, **244**: 118 ~ 123
(i) Tang W J, Huang Y Y, He Y M, Fan Q H. *Tetrahedron Asymmetry*[J], 2006, **17**: 536 ~ 543
(j) Huang Y Y, He Y M, Zhou H F, *et al.* *J. Org. Chem.* [J], 2006, **71**: 2 874 ~ 2 877
(k) Wang Z J, Deng G J, Li Y, *et al.* *Org. Lett.* [J], 2007, **9**: 1 243 ~ 1 246
- [10] Bergbreiter D E, Osburn P L, Smith T, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2003, **125**: 6 254 ~ 6 255
- [11] (a) Mak C C, Chow H F. *Chem. Commun.* [J], 1996, 1 185 ~ 1 186
(b) Chow H F, Mak C C. *Tetrahedron Lett.* [J], 1996, **37**, **33**: 5 935 ~ 5 938
(c) Chow H F, Mak C C. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* [J], 1997, **1**: 91 ~ 95
- [12] Petrucci-Samija M, Guillemette V, Dasgupta M, Kakkar A K. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1999, **121**: 1 968 ~ 1 969
- [13] (a) Seebach D, Marti R E, Hintermann T. *Helv. Chim. Acta.* [J], 1996, **79**: 1 710 ~ 1 718
(b) Miedaner A, Curtis C J, Barkley R M, Dubois D

- L. *Inorg. Chem.* [J], 1994, **33**: 5 482 ~ 5 490
- (c) Zweni P P, Alper H. *Adv. Synth. Catal.* [J], 2004, **346**: 849 ~ 854
- (d) Heuz K, M ry D, Gauss D, *et al.* *Chem. Eur. J.* [J], 2004, **10**: 3 936 ~ 3 944
- (e) Lemo J, Heuz K, Astruc D. *Org. Lett.* [J], 2005, **7**: 2 253 ~ 2 256
- (f) Laurent R, Caminade A M, Majoral J P. *Tetrahedron Lett.* [J], 2005, **46**: 6 503 ~ 6 506
- [14] Reetz M T, Lohmer G, Schwickardi R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* [J], 1997, **36**, **13**: 1 526 ~ 1 529
- [15] (a) Brinkmann X, Giebel D, Lohmer G, *et al.* *J. Catal.* [J], 1999, **183**: 163 ~ 168
- (b) Vankelecom I F. *J. Chem. Rev.* [J], 2002, **102**: 3 779 ~ 3 810
- [16] Breinbauer R, Jacobsen E N. *Angew. Chem., Int. Ed.* [J], 2000, **39**: 3 604 ~ 3 606
- [17] (a) Ropartz L, Morris R E, Foster D F, Cole-Hamilton D. *J. Chem. Commun.* [J], 2001, 361 ~ 362
- (b) Ropartz L, Haxton K J, Foster D F, *et al.* *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* [J], 2002, 4 323 ~ 4 334
- [18] (a) Köllner C, Pugin B, Togni A. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1998, **120**: 10 274 ~ 10 275
- (b) Schneider R, Köllner C, Weber I, Togni A. *Chem. Commun.* [J], 1999, 2 415 ~ 2 416
- (c) Köllner C. *Can. J. Chem.* [J], 2001, **79**: 1 762 ~ 1 774
- [19] Engel G D, Gade L H. *Chem. Eur. J.* [J], 2002, **8**: 4 319 ~ 4 329
- [20] Ribourdouille Y, Engel G D, Richard-Plouet M, Gade L H. *Chem. Commun.* [J], 2003, 1 228 ~ 1 229
- [21] (a) Sucking C J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* [J], 1982, 661 ~ 662
- (b) Hyatt J A. *J. Org. Chem.* [J], 1978, **43**: 1 808 ~ 1 811
- [22] (a) Issbemer J, Moors R, V gtle F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* [J], 1994, **33**: 2 413 ~ 2 420
- (b) Zeng F, Zimmerman S C. *Chem. Rev.* [J], 1997, **97**: 1 681 ~ 1 712
- (c) Matthews O A, Shipway A N, Stoddart J F. *Prog. Polym. Sci.* [J], 1998, **23**: 1 ~ 56
- (d) Smith D K, Diederich F. *Chem. Eur. J.* [J], 1998, **4**: 1 353 ~ 1 361
- (e) Archut A, V gtle F. *Chem. Soc. Rev.* [J], 1998, **27**: 233 ~ 240
- (f) Baars M W P L, Karlsson A J, Sorokin V, *et al.* *Angew. Chem., Int. Ed.* [J], 2000, **39**, **23**: 4 262 ~ 4 265
- [23] Schmitzer A, Perez E, Rico-Lattes I, *et al.* *Langmuir* [J], , 1999, **15**: 4 397 ~ 4 403
- [24] de Groot D, de Waal B F M, Reek J N H, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2001, **123**: 8 453 ~ 8 458
- [25] Ooe M, Murata M, Takahama A, *et al.* *Chem. Lett.* [J], 2003, **32**: 692 ~ 693
- [26] Ooe M, Murata M, Mizugaki T, Ebitani, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2004, **126**: 1 604 ~ 1 605