

钌氢配合物的合成及其在催化有机合成中的应用

乐传俊, 冯秀娟, 何 仁¹⁾, 张文珍

(大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012)

关键词: 钌氢配合物; 合成; 催化剂; 活化

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

配位催化已成实现绿色化学中的重要手段之一^[1, 2]. 过渡金属配合物是重要的配位催化剂, 但中心金属多为贵金属, 其中钌的储量较大, 也较便宜. 不过, 钌配合物的催化性能也较差. 在国内外学者的努力下, 近年在钌配合物的合成和催化方面都得到很大发展^[3], 如钌卡宾 $[\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2]$ 催化的交互置换反应获 2005 年 Nobel 化学奖^[4].

过渡金属氢配合物是一类重要的配合物, 被称为“催化反应的关键”^[5]. 如铱氢配合物首开了活化饱和碳氢键的先河, 铑氢配合物实现了饱和碳氢键催化循环^[6]; 钌氢配合物在催化加氢等反应中也表现不俗^[7]. 我们试图对钌氢配合物的合成及它们在催化有机合成反应方面做一简要的评述.

1 过渡金属钌氢配合物的合成方法

钌氢配合物的合成方法很多, 但通用性的方法并不多, 这方面已有了比较系统的总结^[8].

按照合成钌氢配合物中氢的来源主要分为:

1.1 H_2 或 HX 对钌配合物氧化加成反应

这是合成钌氢配合物的常用方法. 如 Lam 等以此合成了 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2\text{H}^+)\text{Ru}(\text{P}(\text{OPh})_3)_2\text{H}]\text{BF}_4^-$ ^[9]; Leitner W 等用氢化的方法从 $\text{Ru}(\text{cod})(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)_2$ 合成了 $\text{Ru}(\text{H}_2)_2(\text{H})_2(\text{PCy}_3)_2$ 等^[10]. 该法使用氢气价格便宜, 但需在压力下操作, 有一定危险, 适合工业上使用.

1.2 钌配合物质子化反应

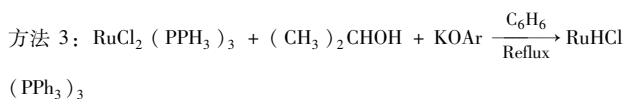
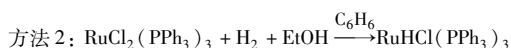
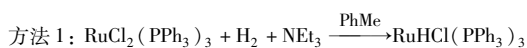
这种方法简单, 但有局限性. 如 Ng 等用无机酸合成了 $[\text{R}^n\text{C}_n\text{RuH}(\text{dppe})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ 等系列配合

物^[11] (R^nC_n : 1, 4, 7-三氮杂环烷衍生物, R : H, Me); Belkova 等用醇为质子源合成了 $[\text{CpRu}(\text{CO})(\text{PH}_3)(\eta^2\text{-H}_2)]^+$ 配合物^[12].

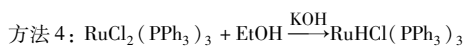
1.3 Ru-X 的化学还原

Ru-X 的化学还原是实验室常用方法, NaBH_4 , LiAlH_4 , $\text{NH}_2\text{NH}_2/\text{HCO}_2\text{H}$, EtOH/KOH , $\text{Al}(\text{Et})_3$, HCHO , Zn/NH_3 等是常用的还原剂. 大多数钌氢配合物都能用此方法合成. Jia 等就用 NaBH_4 还原合成了 $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)(2, 6-(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N})$ 配合物^[13].

Hallan 等用三种化学还原法合成了 $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$ ^[14]:



最近, ChunJun Yue 等用 EtOH/KOH 还原 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 也得到了 $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$, 乙醇氢供体^[15]:



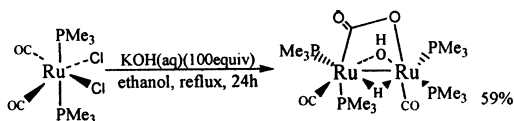
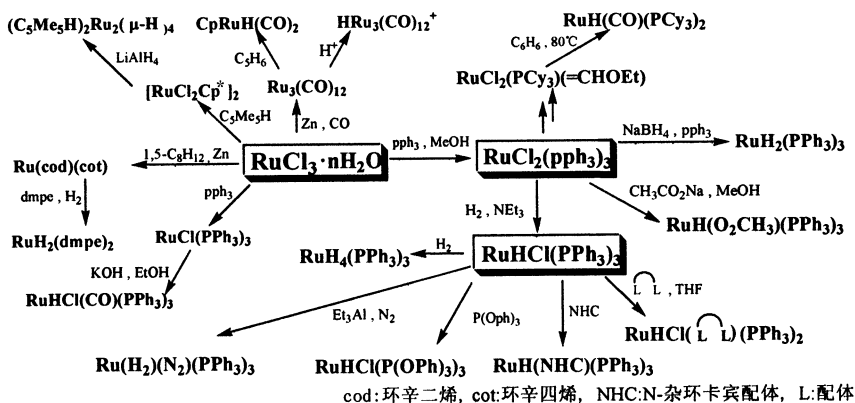
用该方法还成功地合成了下列金属氢配合物: $\text{RuHNO}(\text{PPh}_3)_3$ ^[14], $\text{RhH}(\text{PPh}_3)_4$ ^[16], $\text{HfCl}^{2-}(\text{PEt}_3)_3$ ^[18a], $\text{PtHCl}(\text{PEt}_3)_2$ ^[17], $\text{CpRuH}(\text{L})(\text{L}')$ ($\text{L} = \text{CO}$, PR_3 ; $\text{L}' = \text{CO}$, PR_3)^[18], $\text{KHF}(\text{CO})_{12}$ ^[19], $\text{CpRuH}(\text{TPA})_2$ ^[20a], $\text{cis-RuHCl}(\text{CN-2}, 6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_2)_2(\text{dppf})$ ^[21a], $\text{RuHCl}(\text{dmpe})_2$ ^[22] 和 $\text{RuH}_2(\text{dmpe})_2$ ^[22].

收稿日期: 2006-06-07; 修回日期: 2006-10-25.

作者简介: 乐传俊, 男, 博士.

1) 通讯联系人, E-mail: heren@chem.dlut.edu.cn.

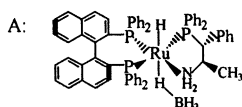
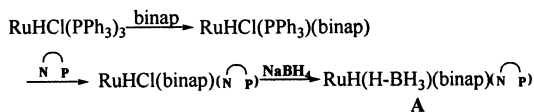
Arikawa 等用该法还合成了含钌氢桥键的原子簇配合物^[23].



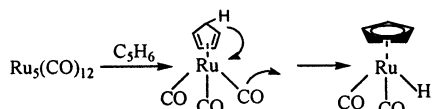
1.4 钌氢配合物的配体置换

这也是实验室通用的方法, 特别用在合成手性钌氢配合物. Morris 等用该法合成了手性 $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_2((R, R)\text{-cydn})$ (cydn 为环己烯二胺)^[24]; Kamaluddin 等合成了 $\text{RuHCl}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CHR-NH}_2)_{2-x}(\text{R-BINAP})_x$ ($x = 0, 1$)^[25].

图 1 总结了用 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 为起始原料合成常见钌氢配合物的路线^[21]. 近年来, 含有氮氮, 氮磷, 磷磷等螯合配体或 N-杂环卡宾等配体的钌氢配合物^[26]也不断被合成和应用. Morris 等利用 $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$ 与双膦、氮膦配体分步置换得到了配合物 A, 它是不对称催化共轭环己烯酮和 2、4-二戊酮 Michael 加成、加氢串联反应的有效催化剂^[20, 27].

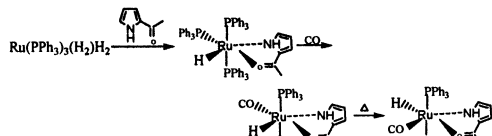


$\text{Ru}_5(\text{CO})_{12}$ 与 C_5H_6 进行配体置换反应时, 为了生成热力学上更稳定的茂钌, 环茂二烯消除一个氢, 也得到钌氢键. 而合成了钌氢配合物^[28].

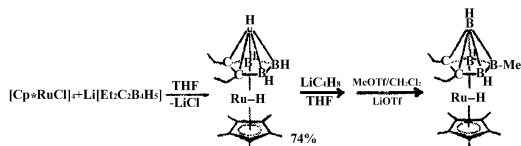


另外, 分子氢配位的“钌氢配合物”性质有别于钌氢配合物^[29], 也已成为合成其它配合物的重要前驱体配合物, 如: 与端炔化合物作用可以合成过

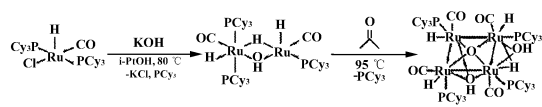
渡金属卡宾配合物, 通过对分子氢配体置换等而能容易合成其它有意义的衍生配合物^[30]; 也为合成钌氢配合物提供了一个途径. 如 Yannick 等采用此法和配体置换分别得到了含有氮氧螯合的羰基钌氢配合物^[31].



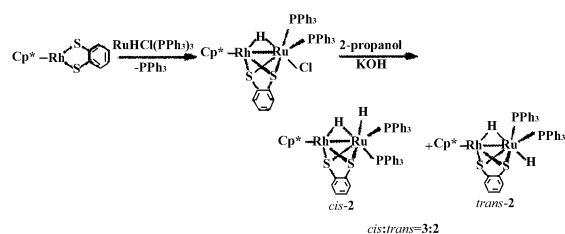
目前, 钌氢配合物原子簇也受到重视^[32, 33]. 如 Grimes 等用 M-X 还原的方法合成了笼状的钌氢硼配合物^[34]. 研究这类簇合物的化学键具有重要的理论意义^[35].



用钌氢配合物也可以合成钌氢原子簇配合物^[36].



Takemoto 等用 $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$ 与铈配合物合成了含氢桥的铈钌氢异核簇合物^[37].



Ohki 等用相似的方法合成了钨钌氢簇合物^[38].

原子簇钌氢配合物与碳-碳双键^[39], 碳-碳叁键^[40], 分子氧^[41], 肼^[42]和亚硝基^[43]等的反应也有报道。

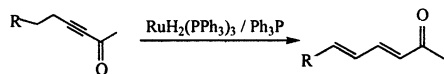
2 钌氢配合物催化的有机化学反应

钌氢配合物催化的有机化学反应的条件温和、选择性好、适用底物较宽; 催化的反应类型也很多, 包括还原反应, 氢转移反应, 氢化反应, 异构化反应和小分子活化等。

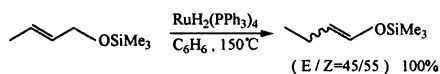
2.1 异构化反应

钌氢配合物是高效的烯烃双键异构化催化剂。RuHNO(PPh₃)₃, RuHCl(PPh₃)₃, RuH(CH₃CO₂)(PPh₃)₃等催化直链 α -烯烃双键异构化, 生成热力学上更稳定的内烯烃^[44]。RuHCl(PPh₃)₃催化高碳烯烃深度异构化, 而又不发生骨架异构^[45]。它在高碳烯烃中溶解度大无需溶剂, 热稳定性好可循环使用。

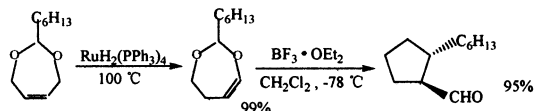
陆熙炎等用 RuH₂(PPh₃)₄/PPh₃ 催化贫电子的共轭炔酮异构化, 得到热力学上更稳定的共轭二烯酮, 如合成(-)-Hinesol 时就用到该反应^[46, 51]。



RuH₂(PPh₃)₄催化4-三甲硅氧基-2-戊烯双键异构化, 生成 ρ , π -共轭的1-三甲硅氧基-1-丁烯^[47a]。

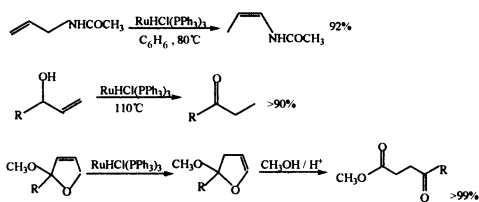


催化环己基甲醛缩丁烯-2-二醇双键异构化至 ρ , π -共轭结构, 再在强酸性的 BF₃·OEt₂ 催化下发生结构异构, 生成(2-环己基)-环戊基甲醛^[47b]。

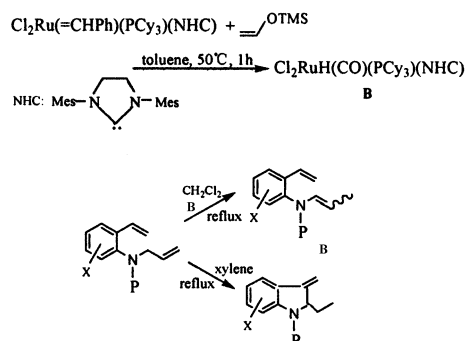


RuHCl(PPh₃)₃催化N-烯丙基乙酰胺异构化, 生成顺-N-丙烯基乙酰胺。催化烯丙醇衍生物双键异构化, 生成不稳定的烯醇中间物, 最终生成酮。RuHCl(PPh₃)₃催化1-羟基-1-甲氧基-二氢呋喃双键异构化, 再在酸催化下发生结构异构, 开环得到酮酸甲酯^[48]。

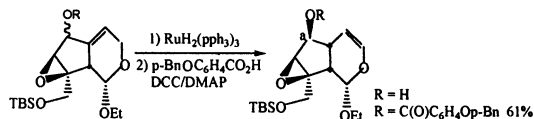
用于催化烯烃交互置换反应的 Grubbs 钌卡宾, 也能引起双键异构化, 真正的催化活性物种是钌卡宾分解生成的钌氢键配合物^[49]。Mitsuhiro 等将钌卡宾配合物转化为钌氢配合物 B, 它在不同温度下



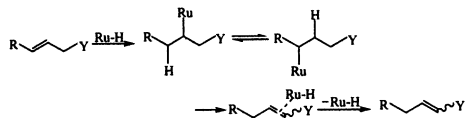
可以催化同一烯胺底物发生异构化和闭环交互置换反应^[50]。



钌氢配合物已用于不对称催化异构化, 如(-)-Specionin 的全合成^[52]。



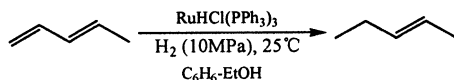
钌氢配合物催化烯烃双键异构化反应是按[Ru-H]活性中间物机理进行的^[53]。Ru-H 与双键先发生钌氢化, 然后按热力学或/和位阻有利的方向进行 β -H 消除, 导致双键移动。



2.2 加氢与还原反应

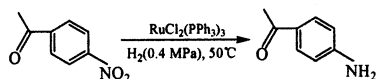
钌氢配合物是高效催化剂加氢催化剂^[54]。

2.2.1 选择性催化加氢 共轭二烯烃分子能量较低, 很难选择性的对一个双键加氢, 得到单烯烃。RuHCl(PPh₃)₃催化1,3-戊二烯加氢, 得到近乎99%的2-戊烯^[55]。

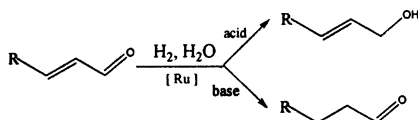


RuCl₂(PPh₃)₃是催化加氢的优良催化剂^[56], 而对多官能团分子加氢时则表现出良好的区域选择性, 如催化4-硝基苯乙酮加氢, 得到4-氨基苯乙酮选择性80%以上, 钌氢配合物是活性中间体^[57]。

Rossin 等用 RuH₂(mtppms)₃在酸性介质中催化

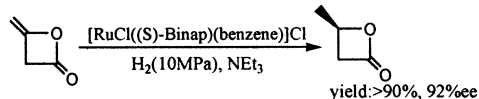


共轭烯醛的羰基加氢,而在碱性介质中则是碳-碳双键加氢^[58].

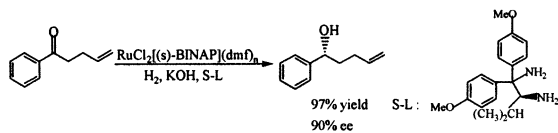


Albers 等^[59]用离子型的钌氢配合物 $[\text{RuH}(\text{dppe})_2]\text{PF}_6$ 在丙酮/甲醇(1:3)混合溶剂中催化 1-戊炔加氢得到约 95% 的 1-戊烯.

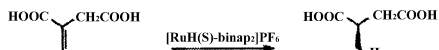
2.2.2 不对称催化加氢 手性钌氢配合物在不对称催化加氢方面也取得了很好的结果^[60]. 下面是在 BINAP/钌配合物选择性地催化碳-碳双键的不对称加氢反应,产率大于 90% 和 92% e. e.^[61].



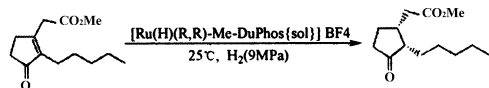
BINAP/钌配合物还选择性地催化碳-氧双键不对称加氢,这里碳-碳双键没有加氢^[62].



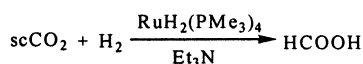
Saburi 等人^[63]用离子型的手性钌氢配合物在 2-丙醇溶剂中催化烯酸加氢,得到 100% 的产率和 97% e. e. 的 R 型产物.



Bergens 等用 Ru-DuPhos 催化 2-戊基-3-乙酸甲酯基-2-环戊烯酮不对称加氢,得到碳-碳加氢产物,产率近 90% 和 64% e. e.^[64].

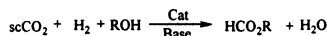
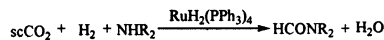


2.2.3 在超临界条件下的催化加氢 Noyori 等报道在超临界条件下, $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ 催化超临界二氧化碳加氢,生成甲酸,这是一个原子经济性反应^[65].



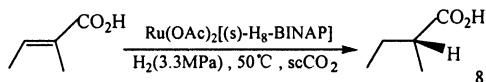
在仲胺中催化 sc-CO₂ 加氢生成 N,N-二烷基甲酰胺;在伯醇中加氢得到甲酸酯^[66].

sc-CO₂ 也是一种很好的溶剂,在 sc-CO₂ 中 BINAP/钌配合物催化 2-甲基-2-丁烯酸碳-碳双键加

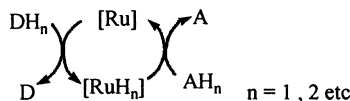


Cat: $\text{RuH}_2(\text{PCH}_3)_4$, trans- $\text{RuHCl}(\text{dmpe})_2$ etc

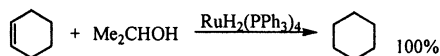
氢,产率大于 99% 和 81% e. e.^[67].



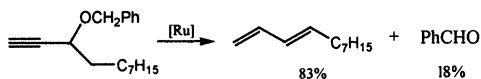
2.2.4 催化还原反应 还原反应也可叫氢转移反应,钌氢配合物是中间活性物种.



$\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ 可催化异丙醇氢转移,使环己烯加氢^[68].

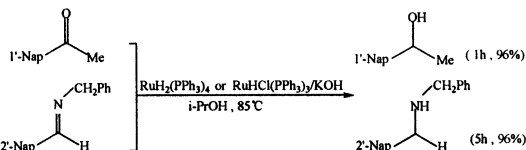


Yeh 等用 $\text{TpRu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PF}_4$ 催化端炔醚类经过钌卡宾、氢转移、钌氢卡宾等活性中间物、最终得到共轭烯炔和醛^[69].



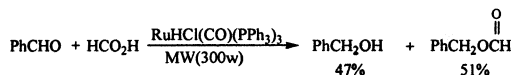
Doi 等用 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 催化异丙醇对环己烯酮还原,得到 89% 的环己酮^[70].

$\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$ 也可催化异丙醇对羰基、亚胺还原,产率很高^[71].



这类反应是按二氢钌机理进行的^[72]. Noyori 等发现,加入二胺配体可使催化反应加速并进一步研究提出了金属-配体双功能催化机理^[73a, b];此为后来一系列高效含有手性二胺配体的催化体系的开发研究奠定了基础,这种反应的催化体系已有了评述^[74]并有新的进展^[75]. 手性醇是药物,精细化学品,农药,调味品,香料重要的中间体,有着广泛的应用.

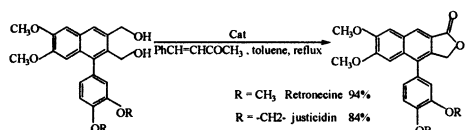
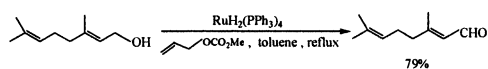
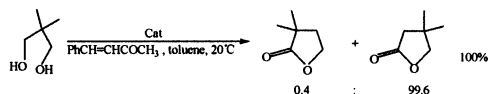
在微波作用下, $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 催化甲酸对苯甲醛的还原,得到 47% 苄醇和 51% 的甲酸苄酯^[76].



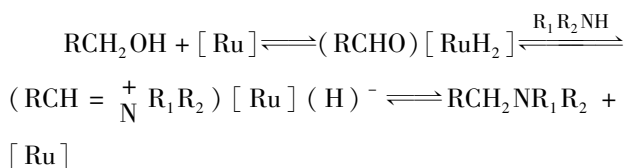
2.3 脱氢反应

虽然含氧有机化合物脱氢与氧化的结果相同,但脱氢可避免产物深度氧化. 加氢与脱氢是一个平

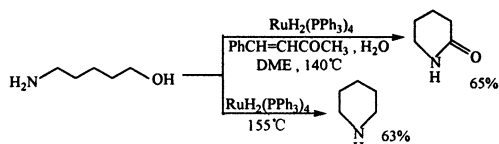
衡, 它们的催化剂相同. 在 $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ 催化下醇脱氢生成醛, 二醇脱氢, 得到二醛, 岐化生成内酯^[77].



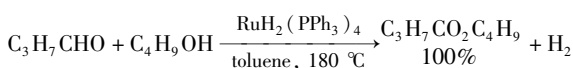
若在仲胺存在下脱氢, 生成的醛与胺反应生成醛亚胺, 加氢得到胺.



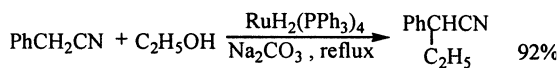
5-氨基戊醇脱氢先得到 5-氨基戊醛, 氨基加成到醛基上而环化. 部分加氢得到环戊酰胺. 彻底加氢, 得到环戊胺^[78].



丁醇脱氢得到丁醛, 岐化得到丁酸丁酯^[79].



在苯乙腈存在下, 乙醇脱氢得到乙醛, 苯乙腈的 α -氢与醛基加成、脱水、加氢, 得到 1-乙基苯乙腈^[80].



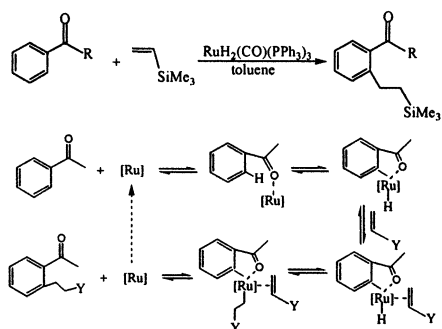
钌氢配合物也可催化烯烃双键硅氢化^[81].

2.4 催化形成碳碳键反应

基于反应底物对金属钌氢配合物的插入或氧化加成, 经过催化过程的消除或还原消除而得到新的碳碳键形成的有机物; 或改进原反应为催化碳碳键形成反应.

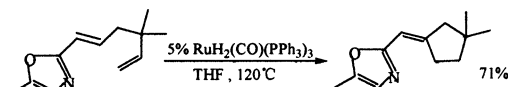
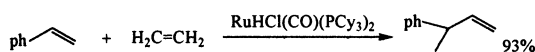
2.4.1 烯烃与芳烃 Murai 报道, 在 $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 催化下乙烯基三甲基硅烷对芳酮烷基化反应, 得到邻位烷基化产物^[82].

表面上像 Frieder-Crafts 反应, 实际上按氢迁移机理完成反应的.

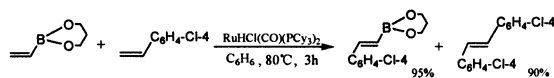


在这个反应中, 芳酮上的其他取代基对反应起定向作用. 不同结构的芳酮与共轭烯烃、炔烃都可发生此反应, 这方面已有了综述和评论^[83].

钌氢配合物可使烯烃二聚, 这是后过渡金属氢化合物催化烯烃齐聚一个很好的实例, 也是乙烯齐聚金属氢化物机理的例证^[84].

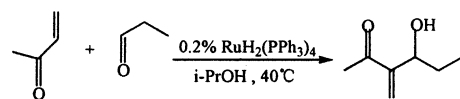


Marcinie 等^[85]用钌氢配合物催化不饱和硼酸酯和芳香端烯反应, 生成二种偶联产物. 按照单独产物计算, 其产率分别为 95% 或 90%.

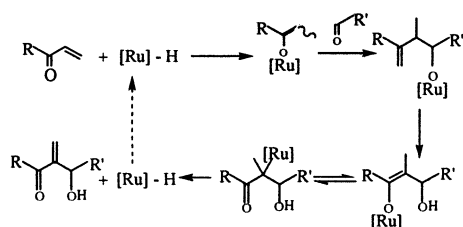


这个反应与钯配合物催化 Suzuki 偶联反应相似, 但这里反应在双键上.

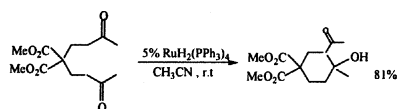
2.4.2 羰基化合物 在 $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ 催化、中性条件下, 丁烯-2-酮与丙醛发生偶联, 高选择地生成了 83% 产率的 2-乙酰基-3-羟基戊烯^[86].



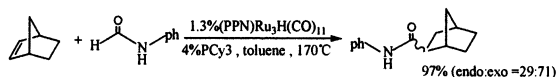
首先 Ru-H 加成到丁烯-2-酮的碳-氧双键上, 形成钌烯醇化合物. 它再经羟醛缩合反应、互变异构、异构化及消除反应, 最后得到 Baylis-Hillman 型产物.



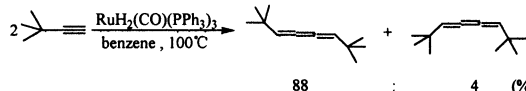
下面是二酮分子内的偶联闭环, 得到环状产物^[87].



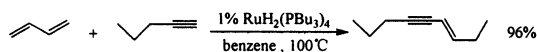
通过醛基上的氢对降冰片烯的加成得到偶联产物, 产率很高^[88].



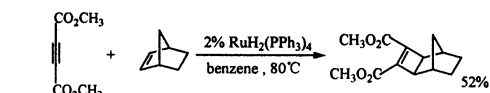
2.4.3 炔烃 钌氢配合物还能催化端炔烃的加成二聚生成聚积双键产物^[89].



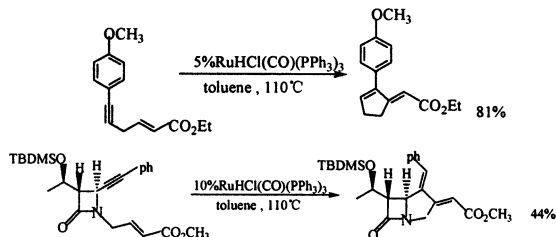
1-戊炔与 1, 3-丁二烯共二聚, 得到反式烯炔化合物.



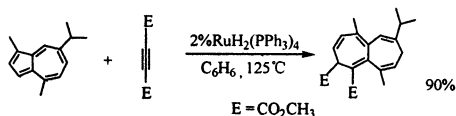
内炔烃丁炔二酸甲酯与降冰片烯发生环加成反应^[90].



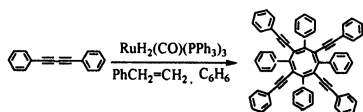
下面二个例子是分子内加成环化反应.



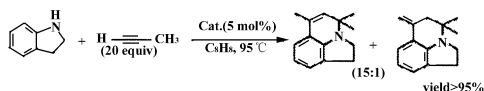
内炔烃与环烯烃加成, 生成扩环产物^[91].



配合物 $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 催化聚集内炔烃四聚环化, 生成八取代的 1, 3, 5, 7-环辛四烯. 它具有电子传输功能, 可以作为 ETL (电子传输材料)^[92].

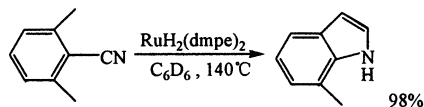


Chaes 等用 $[(\text{PCy}_3)_2(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{RuH}]^+ \text{BF}_4^-$ 催化炔与环胺类也发生环化反应, 总产率大于 95%^[93].

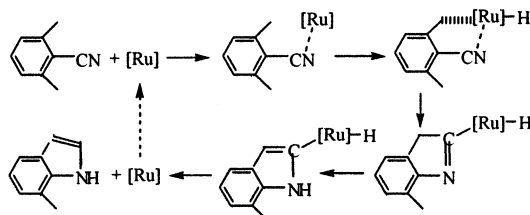


2.4.4 芳炔 在 $\text{RuH}_2(\text{dmpe})_2$ 催化下, 2, 6-二甲

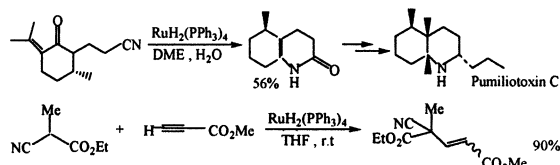
基苯甲腈可发生分子内偶联反应^[94].



首先, 腈基与钌配位, 然后侧链甲基发生氢迁移而形成金属环状中间物, 最终消除产物吡啶而完成催化循环.



钌氢配合物作用下脱掉氰基的 α -位上氢形成碳负离子, 从而可完成 Knoevenagel 缩合和 Michael 加成反应^[95]等.



3 结束语

随着钌氢配合物在有机合成和配位催化的应用领域扩大, 新的钌氢配合物和新的合成方法也会出现. 其中在碱性条件下用醇类还原钌-卤键合成钌-氢配合物的反应条件温和, 是一个方便的方法. 已有一些钌氢原子簇方面的文章, 这是一个新领域.

钌氢配合物在配位催化方面有了长足进步, 手性钌氢配合物在不对称加氢方面有很大的发展空间.

钌氢配合物在活化碳-氢键^[96]、碳-碳, 碳-硫等化学键^[97]、催化烯烃聚合^[98]等方面也都刚开始.

参考文献:

- [1] a) Lu Xian (陆熙炎), Development stratagem of organic chemistry (有机化学发展战略) [C], Chemical Industry press (化学工业出版社), 2002. 17
b) Wang Yi-ming (王忆铭), Yue Chuan-jun (乐传俊), He Ren (何仁). *J. Mol. Catal.* (分子催化) [J], 2004, **18**(5): 385 ~ 387
c) Zhen Xiao-lai, Wang Yan-hua, Cheng Fang, *et al.* *J. Mol. Catal.* (分子催化) [J], 2001, **15**(6): 407
- [2] Trost B M. *Science*. [J], 1991, **254**: 1 471
- [3] Naota T, Takaya H, Murahashi S I. *Chem. Rev.* [J], 1998, **98**: 2 599

- [4] Grubbs R H, Miller S, Fu G C. *Acc. Chem. Res.* [J], 1995, **28**: 446
- [5] Martinho J A, Beauchamp J L. *Chem. Rev.* [J], 1990, **90**: 629
- [6] Komiya S. *J. Chem. Soc. Chem. Commun* [J], 1984, 1 672
- [7] Martinho J A, Beauchamp J L. *Chem. Rev.* [J], 1990, **90**: 629
- [8] Kaesz H D, Saillaant R B. *Chem. Rev.* [J], 1972, **72**: 231
- [9] Lam Y F, Jia G C, Lau C P, *et al.* *Organometallics* [J], 2002, **21**: 1 898
- [10] Busch S, Leitner W. *Chem. Commun* [J], 1999, 2 305
- [11] Ng S M, Lau C P, Jia G C, *et al.* *Organometallics* [J], 1998, **17**: 2 052
- [12] Beliova N V, Liedo A, Shubina E. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2003, **125**: 7 715
- [13] Kamaluddin A-R, Lough A J, Morris R H. *Organometallics* [J], 2000, **19**: 2 655
- [14] a) Hallan P S, Evans D, G. Wilkinson, *et al.* *Chem. Comm.* [J], 1967, **7**: 305
b) Hallan P S, McGarvey B R, Wilkinson G. *J. Chem. Soc. (A)* [J], 1968, 3 143
c) Snelgrove J L, Conrad J C, Yap G P A, Fogg D E. *Inorg. Chim. Acta.* [J], 2003, **345**: 268 ~ 278
- [15] ChunJun Yue, Ying Liu, Ren He, *et al.* The 9th complex catalysis proceedings of China [C], 2005, 34
- [16] Stephen T W, John A O. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1971, **93**: 3 068
- [17] Chatt J, Shaw B L. *J. Chem. Soc.* [J], 1962, 5 075
- [18] Chatt J, Coffey R S, Thompson D T, *et al.* *J. Chem. Soc. (A)* [J], 1968, 190
- [19] Victorio Cadierno, Pascale Crochet, Jose Gimeno, *et al.* *Organometallics* [J], 2004, **23**: 4 836
- [20] a) Rongwei Guo, Alan J L, Morris R H, *et al.* *Organometallics* [J], 2004, **23**: 5 524
b) Ohkuma T, Koizumi M, Muniz K, Noyori R. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2002, **124**: 6 508
- [21] a) refer in: *Inorganic synthesis.* [C], Vol. 15, 1986
b) Kamaluddin A R, Terry F, Morris R H, *et al.* *Organometallic.* [J], 2004, **23**: 86
c) Dinger M B, Mol J C. *Organometallics* [J], 2003, **22**: 1 089
- [22] Geoffrey S H, David G H, Hughes A N. *Inorganica Chimica Acta.* [J], 1998, **278**: 226
- [23] Arikawa Y, Nagae S, Onishi M, *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 2005, **44**: 5 509
- [24] Jia G C, Lau C P, Williams I D, *et al.* *Organometallics.* [J], 1997, **16**: 3 941
- [25] Kamaluddin A-R, Guo R W, Morris R H. *Adv. Synth. Catal.* [J], 2005, **347**: 571
- [26] a) Flix A J, Anal-A, Walter W, *et al.* *J. C. S. Dalton.* [J], 1999, 4 031 ~ 4 039
b) Suzanne B, Gabriele K K, Michael K W, *et al.* *Organometallics.* [J], 2005, **24**: 5 868 ~ 5 878
c) Sarah L C, Stuart A M, Michael K W, *et al.* *Organometallics.* [J], 2006, **25**: 99 ~ 110
- [27] RongWei Guo, Xuanhua Chen, R H Morris, *et al.* *Org. Lett.* [J], 2005, **7**(9): 1 757 ~ 1 759
- [28] Belen M M, Michaela E, Jan-E B, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2005, **127**: 8 817 ~ 8 825
- [29] Rodriguez V, Sylviane S-E, Chaudret B, *et al.* *Inorg. Chem.* [J], 1998, **37**: 3 475 ~ 3 485
- [30] a) Gusev D G, Dolgushin F M, Lough A J, *et al.* *Organometallics.* [J], 2002, **21**: 1 095 ~ 1 100
b) Albertin G, Antoniutti S, Bacchi A, *et al.* *Inorg. Chem.* [J], 2004, **43**: 1 336 ~ 1 349
- [31] Yannick G, Sylviane S-E, Bruno C. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1998, **120**: 4 228 ~ 4 229
- [32] Cabeza J A, Ignacio D R, Riera V, *et al.* *J. Organometallic. Chem.* [J], 1995, **494**: 169 ~ 177
- [33] Gabriela M B-L, Mar a J R-H, Efr n V G-B. *Inorganic Chemistry Communications* [J], 2003, **6**: 675 ~ 679
- [34] Houser E J, Curtis M A, Grimes R N, *et al.* *J. Organometallic. Chem.* [J], 1997, **536 ~ 537**: 115 ~ 121
- [35] a) Virgilia M-P, Lumbierres M, Sylviane S-E, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2002, **124**: 5 624 ~ 5 625
b) Gusev D G, Dolgushin F M, Antipin M V. *Organometallics.* [J], 2000, **19**: 3 429 ~ 3 434
- [36] Chae S Y, Zeczycki T N, Guzei I A. *Organometallics.* [J], 2006, **25**: 1 047 ~ 1 051
- [37] Takemoto S, Matsuzaka H, Nomura R, *et al.* *Organometallics.* [J], 2006, **25**: 982 ~ 988
- [38] Ohki Y, Matsuura N, Tatsumi K. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2003, **125**: 7 978
- [39] Takao T, Kakuta S, Suzuki H, *et al.* *Organometallics* [J], 2004, **23**: 6 090
- [40] Cabeza J A, Ignacio D R, Miguel D, *et al.* *Organometallics* [J], 2006, **25**: 1 492
- [41] Man M L, Lin Z Y, Lau C P, *et al.* *Organometallics* [J], 2004, **23**: 6 214
- [42] Nakajima Y, Inagaka A, Suzuki H. *Organometallics.* [J], 2004, **23**: 4 040
- [43] Btcher H-C, Graf M, Kirchner K, *et al.* *Organometal-*

- lics. [J], 2004, **23**: 1 269
- [44] Ewing D F, Hudson B, Wells P B, et al. J. C. S. Dalton. [J], 1972, 1 287
- [45] ChuanJun Yun, Ying Liu, Ren He, et al. J. Mol. Catal. A: Chemical [J], 2006, 259, 17
- [46] Lu X, Zhang C, Xu Z. Acc. Chem. Res. [J], 2001, **34**: 535
- [47] a) Suzuki, Koyama Y, Ikawa T, et al. Tetrahedron Lett. [J], 1979, **20**: 1 415
b) Suzuki H, Yashima H, Hirose T, Ikawa T, et al. Tetrahedron Lett. [J], 1980, **21**: 4 927
- [48] a) Stille J K, Becker Y. J. Org. Chem. [J], 1980, **45**: 2 139
b) Sasson Y, Rempel G L. Tetrahedron Lett. [J], 1974, 4 133
c) Hirai K, Suzuki H, Kashiwagi H, Ikawa T, et al. Chem. Lett. [J], 1982, 23
- [49] a) Soon H H, Michael W D, Grubbs R H. J. Am. Chem. Soc. [J], 2004, **126**: 7 414
b) Stephen E L, John E. S, Wagenger K B, et al. Inorg. Chim. Acta. [J], 2003, **345**: 190
c) Schmidt B. Eur. J. Org. Chem. [J], 2003, 816
- [50] Mitsuhiro A, Yukiyooshi T, Atsushi N, et al. J. Org. Chem. [J], 2006, **71**: 4 255 ~ 4 261
- [51] Yishu Du, Xiyan Lu. J. Org. Chem. [J], 2003, **68**: 8 901, 6 463
- [52] Dennis P C, Richard L E, Byeang H K, et al. J. Am. Chem. Soc. [J], 1987, **109**: 5 280
- [53] Ewing D F, Hudson B, Webster D E, Wells P B. J. C. S. Dalton. [J], 1972, 1 287
- [54] a) Lee H, Chae S Y, Nolan P N, et al. Organometallics. [J], 2001, **20**: 794 ~ 797
b) Casey C P, Strotman N A, Johnson J B, et al. Organometallics. [J], 2006, **25**: 1 230 ~ 1 235
c) Casey C P, Johnson J B, Singer S W, et al. J. Am. Chem. Soc. [J], 2005, **127**: 3 100 ~ 3 109
- [55] Hallman P S, Evans D, Wilkinson G, et al. Chem. Commun. [J], 1967, 305
- [56] a) Noyori R. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2002, **41**: 2 008
b) Evans D, Osborn J A, Wilkinson G. Nature. [J], 1965, **208**: 1 203
- [57] Knifton J F. Chem. Abstr, 81, p135689z, US [P]. 3832kol
- [58] Rossin A, Lled s A, Jo F, et al. Organometallics. [J], in press
- [59] Albers M O, Singleton E, Viney M M. J. Mol. Catal. [J], 1985, **33**: 77 ~ 82
- [60] a) Grazia Z, Giovanni M, Serafino G. Chem. Rev. [J], 1992, **92**: 1 051
b) Noyori R, Ohkuma T. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2001, **40**: 40
- [61] Ohta T, Miyake T, Takaya H. J. Chem. Soc. Chem. Commun. [J], 1992, 1 725
- [62] a) Xiao J, Nefkens S C A, Jessop P G, Noyori R, et al. Tetrahedron. Lett. [J], 1996, **37**: 2 813
b) Buser H P, Spindler F. Tetrahedron: Asymmetry. [J], 1993, **4**: 2 451
c) Ohkuma T, Ooka H, Ikariya T, Noyori R. J. Am. Chem. Soc. [J], 1995, **117**: 10 417
- [63] Saburi M, Ohnuki M, Ogasawa M T, et al. Tetrahedron Lett. [J], 1992, **33**: 5 783 ~ 5 786
- [64] Dobbs D A, Vanhessche K P M, Brazi E, et al. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2000, **39**: 1 992
- [65] Jessop P G, Ikariya T, Noyori R. Nature. [J], 1994, **368**: 231
- [66] Jessop P G, Hsiao Y, Ikariya T, Noyori R. J. Am. Chem. Soc. [J], 1996, **118**: 344
- [67] Xiao J, Nefkens S C A, Jessop P G, et al. Tetrahedron Lett. [J], 1996, **37**: 2 813
- [68] a) Imai H, Nishiguchi T, Kobayashi M, et al. Bull. Chem. Soc. Jpn. [J], 1975, **48**: 1 585
b) Imai H, Nishiguchi T, Fukuzumi K. J. Org. Chem. [J], 1976, **41**: 665
- [69] Yeh K-L, Liu B, Liu R-S. J. Am. Chem. Soc. [J], 2002, **124**: 6 510 ~ 6 511
- [70] Doi T, Fukuyama T, Ryu I, et al. Synlett. [J], 2006, 721
- [71] Mizushima E, Yamaguchi M, Yamagishi T. Chem. Lett. [J], 1997, 237
- [72] Aranyos A, Szab K J, Jan-E B, et al. Chem. Commun. [J], 1999, 351
- [73] Matthew J P, Martin W. Tetrahedron: Asymmetry. [J], 1999, **10**: 2 045
- [74] a) Palmer M J, Wills M. Tetrahedron: Asymmetry. [J], 1999, **10**: 2 045 ~ 2 061
b) Noyori R, Masashi Yamakawa, Shohei Hashiguchi. J. Org. Chem. [J], 2001, **24**(66): 7 931
- [75] a) Joseph S M, Alida H u, Jan-E B ckvall. Chem. Commun. [J], 2004, 2 748
b) Sandoval C A, Ohkuma T, Noyori R, et al. J. Am. Chem. Soc. [J], 2003, **125**: 13 490
c) Casey C P, Bikzhanova G A, Guzei I A. J. Am. Chem. Soc. [J], 2006, **128**: 2 286

- [76] a) Noyori R, Hashiguchi S. *Acc. Chem. Res.* [J], 1997, **30**: 97
b) Noyori R, Yamakawa M, Hashiguchi S. *J. Org. Chem.* [J], 2001, **24**(66): 7 931
- [77] a) Zhao J, Hartwig J F. *Organometallics.* [J], 2005, **24**: 2 441 ~ 2 446
b) Murahashi S I, Naota T, Ito K, *et al.* *J. Org. Chem.* [J], 1987, **52**: 4 319
c) Ishii Y, Osakada K, Ikariya T, *et al.* *J. Org. Chem.* [J], 1986, **51**: 2 034
d) Ishii Y, Ikariya T, Yoshikawa S, *et al.* *Tetrahedron. Letters*[J], 1986, **27**: 365
e) Minami L, Tsuji J. *Tetrahedron.* [J], 1987, **43**: 3 903
- [78] a) Murahashi S I, Kondo K, Hakata T. *Tetrahedron. Letters.* [J], 1982, **23**: 229
b) Naota T, Murahashi S I. *Synlett.* [J], 1991, 693
- [79] a) Ishii Y, Osakada K, Ikariya T, *et al.* *J. Org. Chem.* [J], 1986, **51**: 2 034
b) Morton D, Cole-Hamilton D J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun*[J], 1988, 1 154
- [80] Grigg R, Mitchell T R B, Suthivaiyakit S. *Tetrahedron. Letters.* [J], 1981, **22**: 4 107
- [81] Lachaize S, Sylviane S-E, Chaudret B, *et al.* *Chem. Commun*[J], 2003, 214
- [82] Murai S, Kakiuchi F. *Nature.* [J], 1993, **366**: 529
- [83] a) Kakiuchi F, Tanaka Y, Murai S, *et al.* *Bull. Chem. Soc. Jpn.* [J], 1995, **68**: 62
b) Murai S, Kakiuchi F, Sekine S, *et al.* *Pure. Appl. Chem.* [J], 1994, **66**: 1 527
c) Yu Shi-chao(余世超), Ma Sheng-ming(麻生明). *J. Org. Chem. (有机化学)*[J], 2002, **22**: 307
- [84] a) Chae S Y, Sang Y Y, Guzei I. *Organometallics.* [J], 2004, **23**: 5 392
b) Chae S Y, Zhengjie He, Do W Lee. *Organometallics.* [J], 2001, **20**: 802
c) Fujii N, Kakiuchi F, Murai S, *et al.* *Bull. Chem. Soc. Jpn.* [J], 1998, **71**: 285
- [85] Marciniak B, Jankowska M, Pietraszuk C. *Chem. Commun*[J], 2005, 663
- [86] Sato S, Matsuda L, Shibata M. *J. Organomet. Chem.* [J], 1989, **377**: 347
- [87] a) Gomez-Bengoa E, Cuerva J M, Mateo C, Echavarren A. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1996, **118**: 8 553
b) Picquet M, Bruneau C, Dixneuf P M. *Tetrahedron.* [J], 1999, **55**: 3 937
- [88] Konda T, Okada T, Mitsudo T. *Organometallics.* [J], 1999, **18**: 4 123
- [89] a) Esteruelas M A, herrero J, Oro L A. *Organometallics.* [J], 1993, **12**: 2 377
b) Wakatsuki Y, Yamazaki H, Kumegawa N, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1991, **113**: 9 604
c) Mitsuda T, Nakagawa Y, Watanabe Y. *J. Org. Chem.* [J], 1985, **50**: 565
d) Yamaguchi M, Kido Y, Omata K, Hirama M. *Synlett.* [J], 1995, 1 181
- [90] a) Mitsudo T, Kokuryo K, Watanabe Y, *et al.* *J. Org. Chem.* [J], 1979, **44**: 4 492
b) Nishida M, Adachi N, Mori M. *J. Org. Chem.* [J], 1998, **63**: 9 158
c) Mori M, Kozawa Y, Onozuka K, *et al.* *Org. Lett.* [J], 2000, **2**: 3 245
- [91] Trost B M, Yanai M, Hoogstee K. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1993, **115**: 5 294
- [92] Lu P, Hong H, Lai G, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2000, **122**: 7 480
- [93] Chae S Y, Yun S Y, Guzei I A. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2005, **127**: 5 782 ~ 5 783
- [94] Jones W D, Kosar W P. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1986, **108**: 5 640
- [95] a) Murahashi S-I, Takaya H. *Acc. Chem. Res.* [J], 2000, **33**: 225
b) Fung W K, Lin Z Y, Lan C P. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2003, **125**: 11 539 ~ 11 544
- [96] a) Kakiuchi F, Murai S. *Acc. Chem. Res.* [J], 2002, **35**: 826 ~ 834
b) Ritleng V, Sirlin C, Pfeffer M. *Chem. Rev.* [J], 2002, **102**: 1 731 ~ 1 769
c) Older C M, Stryker J M. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2000, **122**: 2 784 ~ 2 797
d) Giuntu D, Lehmann C W, Leitner W, *et al.* *Adv. Synth. Catal.* [J], 2003, **345**: 1 139 ~ 1 145
- [97] a) Dioumaev V K, Yoo B R, Berry D H. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2005, **125**: 8 936 ~ 8 948
b) Suzuki H, Takaya Y, Takemori T, Tanaka M. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1994, **116**: 10 779 ~ 10 780
- [98] a) Ogo S, Vehara K, Fukuzumi S, *et al.* *Organometallics.* [J], 2004, **23**: 3 047 ~ 3 052
b) Okada S, Tsanokae Y. JP. [P] 2006 063 141 A2 9 Mar 2006, 14pp