

一种新型化学酶

——异双金属多功能手性催化剂

吴树新 马 智 秦永宁*

(天津大学化工学院 天津 300072)

摘 要 介绍了异双金属多功能手性催化剂的结构、催化性能、应用情况及最新研究动向。这种新颖的催化剂借助两种金属和手性模板之间的协同效应, 能获取更高的化学产率和光学收率, 在制药、有机合成中有广泛的应用前景。

关键词 异双金属 多功能 手性催化剂 协同效应

A Novel Chemenzyme

——Heterobimetallic Multifunctional Chiral Catalyst

Wu Shuxin, Ma Zhi, Qin Yongning

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract Heterobimetallic multifunctional chiral catalysts and their applications in asymmetric catalyst are described. Higher yield and enantiomeric excess can be obtained using this kind of novel catalysts because of the cooperativity among the two different metals and the chiral template in catalyst. It has been shown that heterobimetallic multifunctional chiral catalysts have broad prospects in pharmaceutical and organic synthesis.

Key words Heterobimetallic, Multifunctional, Chiral catalyst, Cooperativity

手性化合物在医药、农用化学品、香料及液晶材料等领域具有十分重要的意义, 因此, 人们曾经探索用多种方法得到这些光活性物质^[1]。以 Corey 化学酶为代表的手性催化剂的不对称催化反应被认为是最有效、最经济的合成手段^[2]。Corey 化学酶是一类可溶的有机小分子, 能像酶催化生化反应一样催化某一类反应: 从溶液环境中攫取两种反应物分子, 调控两者的位置, 使它们按特定的空间取向进行反应, 然后, 释放出产物分子, 化学酶本身也回到反应溶液中, 进行下一个这样的过程。在这类手性催化剂系统中大多包含一个反应活性中心, 在这个中心上一个反应物被定位, 同时可能被活化, 另一个反应物按特定的空间取向进攻第一个反应物, 最终生成产物。而有时是几种反应物一起被定位于这个中心(通常是过渡金属), 由于它们处于适当的位置而生成对映选择性产物。与这类 Corey 化学酶不同, 异双金属多功能手性催化剂^[3]借助两种金属和手性模板之间的协同效应, 在两个反应中心分别活化两种反应物, 这一过程与包含金属-离子共催化的酶过程非常相似, 因此异双金属多功能手性催化剂是一种不同于 Corey 化学酶的新型化学酶^[4]。1997 年, Shibasaki 曾就这方面的工作做过综述^[5], 之后, 对这种新型催

吴树新 男, 32 岁, 工业催化专业博士生。E-mail:wushuxin1@eyou.com *联系人

2001-06-30 收稿, 2001-08-31 修回

化剂的研究更为深入广泛。本文将在 Shibasaki 工作的基础上, 结合新的研究成果介绍这种新颖催化剂的结构、催化性能、应用情况及最新研究动向。

1 异双金属多功能手性催化剂的结构特点与双中心催化机制

1.1 结构特点

这种催化剂是由中心金属离子、碱金属离子和 1, 1'-2-联萘酚三部分组成的有机金属配合物(见图 1)。中心金属是稀土金属(图 1(a))或第三主族的 Al、Ga(图 1(c)), 充当 Lewis 酸的作用, 能活化羰基等富电子基团。碱金属(图(c)中 M^2 , 图(a)中 M)充当 Lewis 碱作用, 作为碱可以去除底物中活泼氢, 活化反应物中的缺电子化合物。由于同时显示出 Lewis 碱和 Lewis 酸的性质, 因此是多功能催化剂。与其它手性催化剂相比, 这种催化剂具有两个活性中心, 中心金属、碱金属的种类及组合方式以及配体芳环上取代基的不同都会影响催化剂的催化性能。

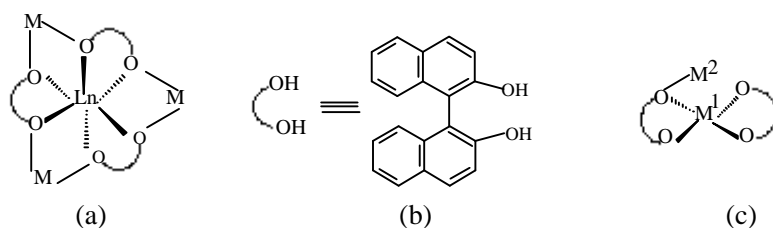


图 1 异双金属多功能手性催化剂的结构

Fig.1 The structure of heterobimetallic multifunctional chiral catalyst

- (a) Ln: 稀土金属, M: 碱金属(LLB: Ln=La, M=Li; LSB: Ln=La 或 Sm, M=Na; LPB: Ln=La 或 Yb, M=K);
(b) R-1,1'-2-联萘酚(BIONL, 简记为 B); (c) M^1 : Al 或 Ga; M^2 : 碱金属(ALB: M^1 =Al, M^2 =Li; GaLB: L=Li; GaSB: S=Na)

1.2 双中心催化机制^[6]

异双金属多功能手性催化剂具有酸碱两个反应中心, 通过分别活化底物中两种反应物分子, 不仅强化了催化剂的活化作用, 而且起到了按一定方位排列反应物分子的作用, 提高了反应的选择性和立体定向性, 表现出手性催化剂的模板效应^[7]。这种催化剂的双中心可示意如图 2。缺电子的亲核试剂 HNu 借助碱金属定位于碱中心 X, 而富电子的反应物 $\text{A}=\text{B}$ 定位于酸中心。总的结果一方面是 $\text{A}=\text{B}$ 被活化的同时, 导致酸中心电子密度增大, 进而使处于中心金属和碱金属之间的碱中心氧原子上的电子密度也增大, 形成更有利于亲核试剂进攻的电子环境; 另一方面, 配体的手性信息规定了反应中间体对映面的识别, 使亲核试剂只能按特定的空间取向进攻反应中心 B, 两种金属和手性配体间体现出明显的协同效应。

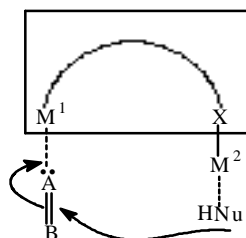
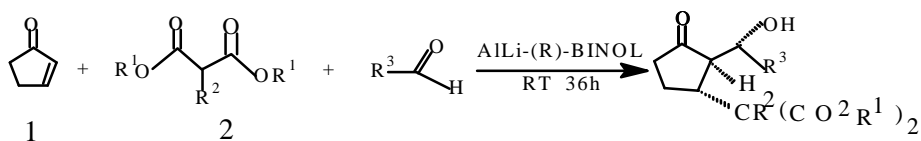


图 2 双中心示意图

Fig.2 Scheme of two-center catalyst

($\text{A}=\text{B}$ 、 HNu 为反应物; M_1 为中心金属是 Lewis 酸中心, M_2 为碱金属, X 为碱中心)

双中心催化机制不仅使催化剂的催化效率大大提高, 而且, 能实现平常条件下难于进行的反应如催化不对称 Michael-Aldol 串联反应^[8]:



这是一个三分子反应, 使用一般的手性催化剂, 基本上不能得到特定化学选择性和立体选择性的产品, 而采用异双金属多功能手性催化剂 $\text{AlLi}-(\text{R})-\text{BINOL}$ 通过双中心催化机制, 获得式中产物的化学产率为 64%, 光学收率为 91%, 机制如图 3 所示。亲核试剂二酸酯通过脱去 β 位氢, 并借助金属桥定位于催化剂的碱中心, 同时, 富电子的环烯酮定位于酸中心 Al^{3+} (A), 接下来, 亲核试剂按一定的对映面选择性进攻底物 (B), Michael 的产物按一定的空间位置结合在催化剂上, 并保持活化状态, 以保证随后进行的 Aldol 反应能够得到高立体选择性和高化学选择性的产物 (C)。最后, 产物从催化剂上解离出来, 催化剂又进入新的催化循环 (D)。

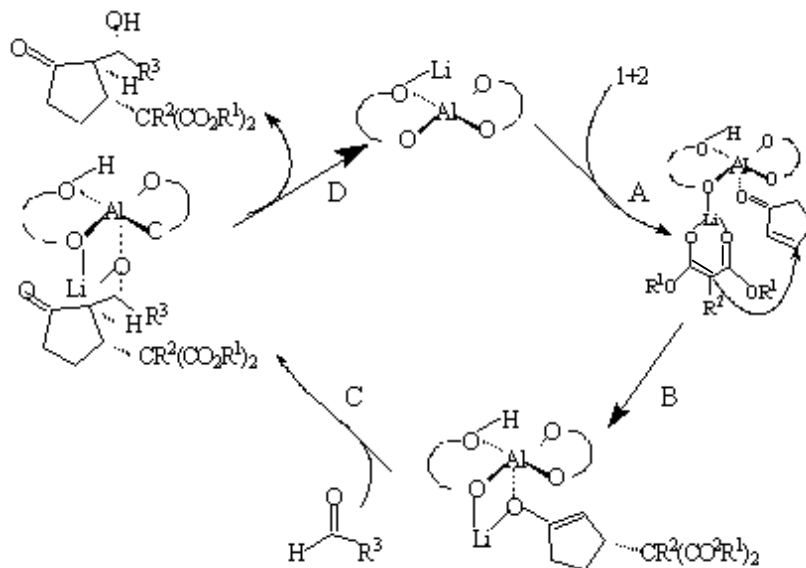


图 3 Michael-Aldol 串联反应的催化循环

Fig.3 Catalytic cycle for the tandem Michael-aldol addition

2 影响催化剂性能的因素

2.1 催化剂结构

由于催化剂的结构特点, 中心离子、碱金属离子及配体结构的改变对催化性能都产生较大的影响。稀土金属通常被认为是性质特别是化学反应能力相近的一组元素, 但在构成异双金属多功能手性催化剂(S)-LnLB 催化 Nitroaldol 反应时, 无论是反应活性还是对映选择性上都表现出显著差异。如在不对称催化苯甲醛和硝基甲烷的反应中用 $\text{Eu-Li}-(\text{S})-\text{B}$ 做催化剂, 化学产率和光学收率分别为 91%和 72%ee, 这与 $\text{La-Li}(\text{S})-\text{B}$ 作催化剂的结果 81%和 37%ee 形成鲜明的对比。

稀土金属离子半径和光学收率之间存在一种独特的关系^[9](图 4)。

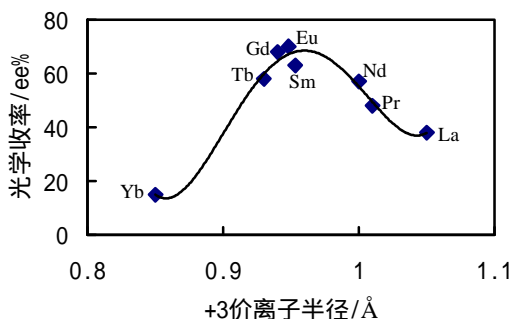


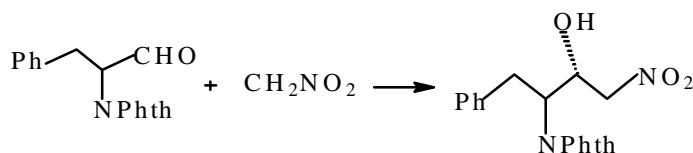
图 4 稀土金属离子半径和光学收率的关系

Fig.4 Effect of the ionic radii of rare metals on the optical purities

X 射线晶体分析表明, 这些稀土配合物具有相似的结构, 只是 L—O 键长有区别: Eu—O 0.2286, 0.2312nm; Nd—O 0.2338, 0.2363nm; Pr—O 0.2365, 0.2386nm。这些结果说明, 催化剂微小结构的变化都会引起光学收率的极大变化。在环氧化物的开环反应中, ALB、LaLB、GaLB 表现出不同的催化性能, 与前两者相比 (1%~10%化学产率, 27%~86%ee 的光学收率), GaLB 表现出更优良的催化性能 (化学产率和光学收率分别为 89%和 98%ee)。

碱金属离子的不同也影响催化剂的催化性能, 如 LSB 在不对称催化 Michael 反应中的催化性能远远优于 LLB, 而后者在催化 Nitroaldol 反应中却得到远高于前者的化学产率和光学收率。这是因为碱金属的变化会导致配合物中螯合角及键长发生变化; 另外碱金属电负性的差异会造成反应物定位于酸碱中心后形成的反应距离不同^[5]。

手性配体是手性催化剂的手性源, 对催化剂催化性能的影响不言而喻。为得到较高的光学收率, 选择配体时一方面要考虑它的构型如 S 或 R 以及配体的取代基情况, 另一方面应避免手性配体和反应物间的交换反应。在下面的 Nitroaldol 反应中:



以 S-BINOL 为手性配体制得的 S-LLB 催化剂, 给出的化学产率和光学收率为 96%、90%ee, 而以 R-BINOL 为手性配体制得的 R-LLB 催化剂给出的化学产率和光学收率为 92%、96%ee。结构分析表明, 后者以低聚物形式存在^[11]。

使用 6, 6'-取代的 BINOL 作配体 (图 5) 所得催化剂用于上述反应, 不同取代基对催化性能的影响非常明显。化学产率和光学收率结果见表 1。

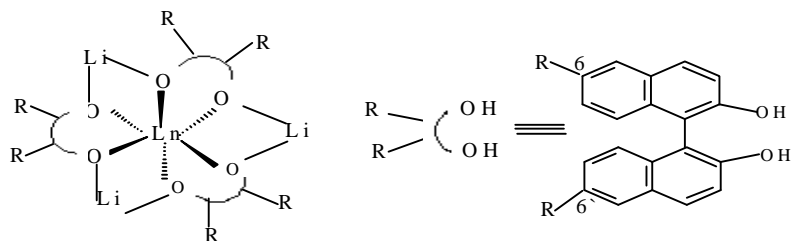


图 5 LLB 的结构修饰

Fig.5 Structural modification of LLB

R: (a) $\text{C}\equiv\text{CPh}$; (b) $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$; (c) $\text{C}\equiv\text{CSiEt}_3$; (d) $\text{C}\equiv\text{CTBS}$ (TBS 为叔丁基二甲基硅); (e) $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$

表 1 配体上取代基对催化性能的影响

Tab.1 Effect of substituents on the catalytic activity

| 序号 | 催化剂 | 化学产率/% | 光学收率/ee% |
|----|-----|--------|----------|
| 1 | LLB | 79 | 73 |
| 2 | a | 74 | 79 |
| 3 | b | 85 | 88 |
| 4 | c | 84 | 85 |
| 5 | d | 59 | 85 |
| 6 | e | 54 | 86 |

从表中可以看出, $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ 取代后的催化剂的催化性能最佳, 这可能是由于立体效应引起的^[12]。

环氧化物不对称催化开环反应中, 利用 (R) GaLB 所得化学产率和光学收率分别为 31% ~ 95% 和 67% ~ 93% ee。最近出现了一种新颖的交联式的 BINOL 配体^[13] (图 6)。由这种配体制得的 (R) Ga-Li-连接-BINOL, 具有较好稳定性, 能更有效地阻止配体与反应物之间的交换反应, 而不改变手性催化剂的手性环境, 因而在不降低光学收率 (66% ~ 96% ee) 的前提下, 使反应产率提高到 67% ~ 94%。

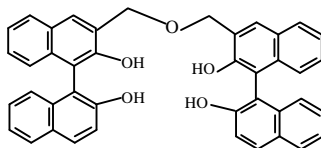


图 6 交联的 BINOL

Fig.6 Structure of Linked-BINOL

2.2 反应条件

大多数异双金属多功能手性催化剂都是可溶的, 在其溶解度范围内均能得到理想的化学产率和光学收率。另外, 大多数由这类催化剂催化的不对称反应均能在常温下较容易地进行。因此, 催化剂的添加量及反应温度对催化性能的影响一般可以不考虑。下面讨论对催化性能影响

较大的几个因素。

在大多数由双金属多功能催化剂的不对称催化反应中, 添加少量碱金属试剂能加速反应而不降低反应的光学收率 (有时甚至会提高光学收率) [14]。下述的不对称催化反应, 添加 NaOtBu 前后的结果列于表 2 中。

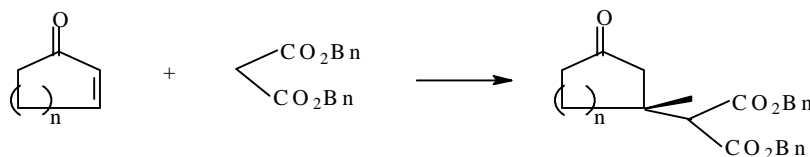


表 2 确添加少量碱对催化性能的影响

Tab.2 Effect of addition of base on the catalytic activity

| 序号 | <i>n</i> | 碱 | 化学产率/% | 光学收率/ee% | 反应时间/h |
|----|----------|----|--------|----------|--------|
| 1 | 1 | 不加 | 32 | 89 | 72 |
| | | 加 | 96 | 98 | 22 |
| 2 | 2 | 不加 | 45 | 98 | 143 |
| | | 加 | 87 | 98 | 21 |

可见, 添加 NaOBu-*t* 明显加速了反应。这种使不对称催化反应趋于完美的现象^[15]可能是由于添加的碱永远或临时配位于中心金属, 从而改变了催化剂的几何构型, 提高了催化剂的活性, 更有利于反应的进行, 获取较高的化学产率和光学收率。在 Nitroaldol 不对称催化反应中也具有类似的现象。

在以(R)-LLB 为催化剂催化醛的不对称羟基磷酸化反应中发现, 反应物醛的滴加方式对化学产率和光学收率也有显著的影响。如乙烯基苯甲醛和磷酸二甲酯反应, 在其它条件相同时, 慢速滴加方式使化学产率和光学收率分别由 78%、72%ee 提高到 88%、79%ee。这是因为异双金属多功能催化剂 LLB 既含有酸中心又含有碱中心, 被碱活化的磷酸酯只能和预先配位在酸中心 La 原子上被活化的醛反应, 才能生成目标产物。但对于较活泼的反应物醛, 如苯乙烯基甲醛, 如果采取一次性加入, 就会发生非选择性的反应过程 (即未被活化的醛与磷酸酯发生反应) 与对映选择性催化反应过程 (被活化的醛与磷酸酯发生反应) 之间的竞争。而采取慢速滴加的方式, 相应提高了溶液中被活化的醛与未被活化的醛的比例, 这样允许有足够的时间完成催化循环, 使催化剂再生, 从而抑制了非选择性反应过程, 醛能不断被活化, 提高了目标物的化学产率和光学收率。

在以(R)-LSB 不对称催化 Michael 反应中发现, 改变反应体系中溶剂种类也会影响化学产率和光学收率。对反应使用不同溶剂的结果列于表 3^[10]。

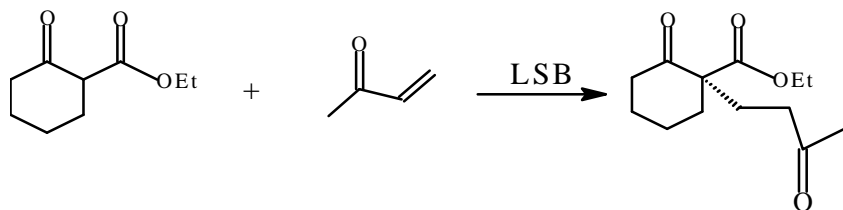


表 3 溶剂对催化性能的影响
Tab.3 Effect of solvent on the catalytic activity

| 序号 | 溶剂 | 化学产率/% | 光学收率/ee% |
|----|---------------------------------|--------|----------|
| 1 | THF | 81 | 23 |
| 2 | PhCH ₃ | 97 | 75 |
| 3 | CH ₂ Cl ₂ | 89 | 91 |
| 4 | Et ₂ O | 85 | 71 |

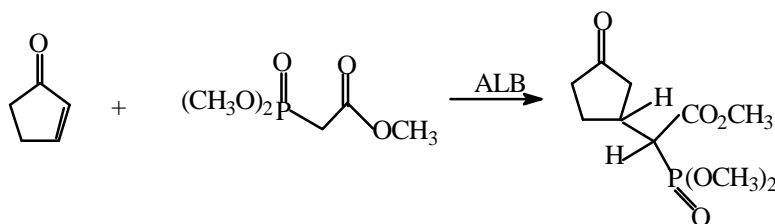
从表中可见, 在 CH₂Cl₂ 中结果最理想, 但在 THF 中结果最差。这是由于在 CH₂Cl₂ 中, 被碱活化的反应物能保持活化态, 与催化剂螯合在一起, 保持了多功能手性催化剂的协同作用, 使得光学收率较高。而在 THF 中, 活化态的反应物从螯合体系中解离出来与 THF 中氧进行配位, 不仅使活化态丧失, 同时手性催化剂的协同作用被破坏, 因而光学收率大为降低。

3 异双金属多功能手性催化剂的应用

光活性手性化合物在药物和液晶材料开发过程中扮演很重要的角色, 它的合成已经成为现代有机合成中最吸引人的一个分枝。异双金属多功能手性催化剂以它独特的性质, 不仅在常温下实现了许多生成外消旋化化合物的反应的不对称催化, 获取了许多有价值的合成单元, 而且也使传统手性催化剂难以实现的光活性物质的合成成为可能。

3.1 Horner-Wadsworth-Emmons 试剂对环烯酮的 1, 4-加成反应

Horner-Wadsworth-Emmons 试剂对环烯酮的 1, 4-加成产物是制备许多天然产品如马钱子碱、管叶定等的关键中间物质^[16]。但实际应用中发现, 随烯酮不同, Horner-Wadsworth-Emmons 试剂对其加成可得到 1, 2-或 1, 4-加成产物, 严重影响了获得 1, 4-加成产物的效率。利用异双金属多功能手性催化剂^[8]首次实现了较高产率和光学收率的 1, 4-加成产物。如下面的反应:

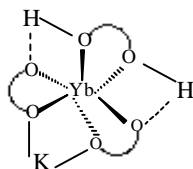


所得 1, 4-加成产物的化学产率和光学收率分别达到 95%, 95%ee。进一步的研究发现^[4], 在反应体系中, 活化形式是烯酮-ALB 复合物和 NaOBu-*t* 自组装而成的复合物, 使烯酮和中心金属铝原子配位效率更高, 因而得到高区域选择性、高对映选择性的光活性物质。

3.2 亚胺的催化对映选择性亲核加成

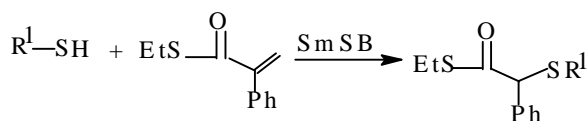
亚胺的催化对映选择性亲核加成在有机合成中有十分重要的意义。因为由这一反应得到的手性 *b*-硝基胺能很容易转化成手性结构单元如 α -氨基酸和 1, 2-二胺的衍生物。但在不对称催化反应开发中却很少有人研究, 大多是由于开发手性催化剂的困难, Yamada 等^[17]利用异双金属多功能手性催化剂首次开发了这一反应。以 YbPB 为催化剂 (图 1(a)中 Ln=Yb, M=K), 将亚硝基甲烷分别慢速滴加到几种代表性的亚胺中, 获取的化学产率和光学收率分别高达 79%、91%ee。对催化剂活性组分的研究中发现, 这种手性催化剂中, Yb、K 和联苯二酐的比例为 1:1:3, 是 YbPB2

和 B 间靠路易斯酸-碱作用及氢键结合在一起的配合物:



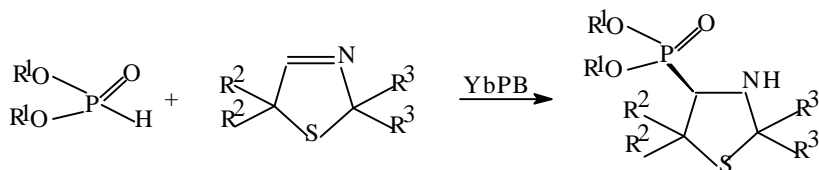
3.3 α,β -不饱和硫醇酯的 Michael 加成反应

利用异双金属多功能手性催化剂可以进行多种形式 Michael 加成反应^[8,5,18], 分别获得较高的化学产率和光学收率。其中, 硫醇对 α,β -不饱和硫醇酯的 Michael 加成反应有着更重要的意义^[18]。因为它拓宽了异双金属多功能手性催化剂在 Michael 加成反应的应用范围: 从对映选择合成 C—C 键延伸到合成 C—S 键, 利用(R)-SmSB (图 1(a)中 $L_n=Sm$, $M=Na$) 为催化剂首次实现了硫醇对许多 α,β -不饱和硫醇酯的 Michael 加成反应, 获得的化学产率和光学收率分别为 78%~98% 和 84%~93% ee。

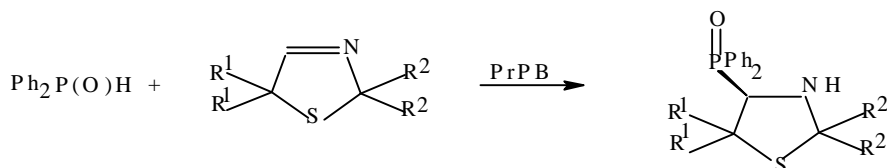


3.3 α -氨基膦酸化化合物的合成

氨基膦化合物具有很强的生理活性, 可被用于合成杀虫剂和酶的抑制剂, 也可由它们制备手性配体, 因此极大刺激了纯对映体的合成。传统的拆分方法已不能满足这一要求, 异双金属多功能手性催化剂又显示出独特的优势。首次以(R)-YbPB 为催化剂成功的合成出具有药用价值的噻唑烷基膦酸盐, 化学产率和光学收率分别达到 99%、99% ee^[19]。

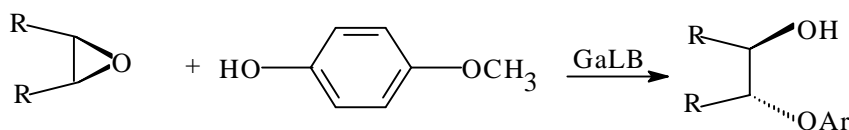


还首次实现了二苯基膦氧化物对环亚胺的催化不对称合成^[20], 以(R)-PrPB 为催化剂合成环氨基膦氧化物的化学产率和光学收率高达 98%, 91% ee



3.5 环氧化物的对映选择开环

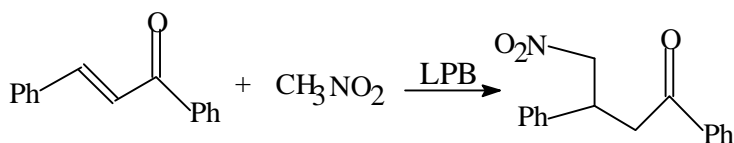
对称环氧化物进行对映选择开环是不对称合成的有利手段。近年来,利用各种形式的亲核试剂进行环氧化物的对映选择开环的研究报道很多,但合成的产品有实际价值的不多,而且所用催化剂的活性、选择性都不理想。利用氧亲核试剂如对甲氧基苯酚,以异双金属多功能手性催化剂进行的环氧化物催化对映选择开环开创了新的局面。以(R)-GaLB(图 1(c)中 $M^1=\text{Ga}$, $M^2=\text{Li}$)为催化剂已成功合成出手性结构单元 1,2-二醇的衍生物,化学产率和光学收率达到 94% 和 96% ee^[13]。



4 最新研究动向

4.1 共催化现象的研究

许多不对称催化的例子表明,极少量简单的非手性化合物(如水、醇等)添加到反应体系中,有利于化学产率和光学收率的提高,在下面的反应中^[21]



添加少量的叔丁醇,可使产率和光学收率分别由 33%、85% ee 提高到 55%、99% ee。因此,这些非手性化合物与手性催化剂间发生明显的共催化作用。这一方面使得 Shibasaki 的实验结果有很多难以重复的高 ee 值,因为对不同的实验者,共催化剂的添加方式可能会大相径庭,因而实验结果会出现很大差异;另一方面,共催化作用也为人们提高光活性产品的纯度、产量提供了一条方便的途径。因此,对这一现象的研究越来越引起人们的兴趣^[15]。有人预言,共催化作用的研究可能成为异双金属多功能手性催化剂最终应用于工业规模的关键技术。

4.2 新的手性配体的开发

在大多数异双金属多功能手性催化剂中,有机手性配体均是 BINOL,虽然催化剂的催化性能是另人满意的,但由于配体合成及经济上的原因,人们开始探索采用其它配体。Choudary 等^[22]以酒石酸及苯甲胺为原料很容易地合成出氨基二醇(用 L 表示),并原位合成了异双金属多功能手性催化剂 LiAlL₂,用于 Michael 加成反应,反应时间短,产率达 100%,但光学收率还远不尽人意。作者认为,通过对手性配体结构的修饰,光学收率的问题是可以解决的。更重要的是,合成配体的原料廉价易得,合成路线简单易行,因此将来很有可能成为 BINOL 的替代。

4.3 催化剂固定化的研究

异双金属多功能手性催化剂属均相催化剂,反应完成后,一般需将其从产品中分离出来,这在制药生产中显得尤为重要。催化剂的固定化即均相催化剂多相化的研究正是出于这一考虑。将手性催化剂负载到不溶性的有机聚合物载体上不仅有利于分离,而且提高了可重新利用率及

稳定性。Matsunaga 等^[23]在这方面做了开创性的工作, 所得负载型的异双金属多功能手性催化剂用于 Michael 加成反应, 光学收率达 78%ee, 虽然比负载前的结果略差, 但催化剂的再生和重新利用变得容易多了。因此, 对这方面的工作进一步的探索将是有益的。

5 结束语

异双金属多功能手性催化剂由于具有两个反应中心, 能有效的活化反应物并构造一种特殊的空间环境, 形成特定的反应通道, 控制反应进程, 因而达到较高的立体、化学选择目的。应用这一新颖的手性催化剂成功地开发了许多对制药、有机合成等具有实际价值的不对称催化反应, 另外, 这种催化剂独特的结构特点为人们进行催化剂分子设计提供了较大的空间, 所有这些都将会激发人们进一步深入研究的兴趣。

参考文献

- [1] 戴立信, 陆熙炎, 朱光美. 化学通报, 1995,(6):15~22.
- [2] 王 瑾, 周洵钧. 有机化学, 1992,12:241~252.
- [3] Sasai H, Arai T et al. J. Am. Chem. Soc., 1995,117:6194~6198.
- [4] Sasai H, Arai T et al. Catalysis Today, 2000,62:17~22.
- [5] Shibasaki M, Sasai H et al. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1997,36:1236~1256.
- [6] Steinhagen H, Helmchen G. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1996,35(20):2339~2342.
- [7] 黄开辉, 万惠霖 著. 催化原理. 北京:科学出版社, 1983:153.
- [8] Arai T, Sasai H et al. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1996,35:104~106.
- [9] Shibasaki M, Sasai H. Pure & Appl. Chem., 1996,68(3):523~530.
- [10] Sasai H, Emori E et al. Tetrahedron Letters, 1996,37:5561~5564.
- [11] Sasai H, Suzuki T et al. Tetrahedron Letters, 1993, 34:851~854.
- [12] 王朝阳, 蒋耀忠 等. 合成化学, 1994, 2(2):105~116.
- [13] Matsunaga S, Das J et al. J. Am. Chem. Soc., 2000, 122:2252~2260.
- [14] Arai T, Yamada Y et al. Chem. Eur. J., 1996,2:1368.
- [15] Vogel E M, Groger H et al. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1999, 38:2717~2720.
- [16] Arai T, Sasai H et al. J. Am. Chem. Soc., 1998,120:441~442.
- [17] Yamada K, Harwood S et al. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1999,38:3504~3506.
- [18] Emon E, Arai T et al. J. Am. Chem. Soc., 1998, 120:4043~4044.
- [19] Schlemminger I, Saida Y et al. J. Org. Chem., 2000, 65:4818~4825.
- [20] Yanakoshi K, Harwood S J et al. Tetrahedron Letters, 1999, 40:2565~2568.
- [21] Funabashi K, Saida Y et al. Tetrahedron Letters, 1998, 39:7557~7558.
- [22] Choudary B M, Chowdan N S, Kantam M L. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1999, 142:389~392.
- [23] Matsunaga S, Ohshima T, Shibasaki M. Tetrahedron Letters, 2000, 41:8473~8478.