

# 过渡金属催化炔烃芳环化反应研究进展

李丽洋 夏海平\* 丁马太

(厦门大学化学化工学院 福建厦门 361005)

**摘 要** 综述了近年来在过渡金属催化下炔烃芳环化反应的研究进展, 分别讨论了在不同过渡金属催化下由[2+2+2]和[4+2]法制备高取代苯衍生物的反应实例, 并介绍了此方法在分子领域内的应用的初步进展, 展现了过渡金属催化下不饱和烃反应广阔的应用前景。

**关键词** 高取代苯衍生物 三聚环化 二聚环化 超支化高分子

## Recent Advances in the Transition-Metal-Catalyzed Benzannulation of Unsaturated Hydrocarbons

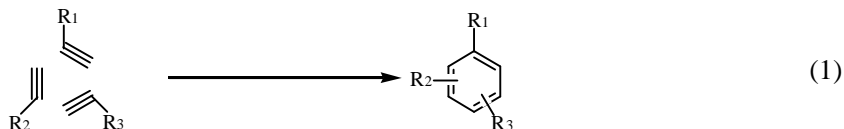
Li Liyang, Xia Haiping\*, Ding Matai

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University 361005)

**Abstract** Progress in the transition-metal-catalyzed benzannulation of acetylenes and their derivatives were reviewed through discussing the reaction examples with the methods of [2+2+2] cyclotrimerization and [4+2] cyclodimerization respectively. The advances of the methods applied to the field of polymers are also introduced. All things discussed in the review show the wide application foreground of transition-metal-catalyzed reactions of unsaturated hydrocarbons.

**Key words** Polysubstituted benzene derivatives, Cyclotrimerization, Cyclodimerization, Hyperbranched polymer

1846 年, Berthelot<sup>[1]</sup>第一次发现了炔的三聚环化反应。1948 年, Reppe 等<sup>[2]</sup>发现了过渡金属催化下炔的[2+2+2]三聚环化。



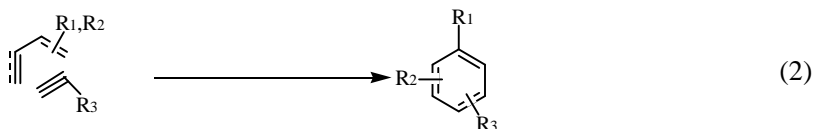
在此反应中, 三个新 C-C 键是同步生成而形成芳环结构的。当这一反应发生在三个或部分炔分子内时, 便可得到带有相应取代基的芳环产物, 可以通过反应物的选择来控制产物的取代基类型和位置。

[4+2]环化法是制备芳环化合物另一种有效的方法。在 Lewis 酸催化或加热条件下, 共轭二炔和单炔可发生分子内环化反应<sup>[3,4]</sup>。近来, [4+2]环化反应已可由过渡金属催化来实现<sup>[5~10]</sup>。在此方法中, 可以事先在共轭二炔和单炔分子中分别引入所需基团, 而方便地实现取代基类型和位置的选择, 合成芳环产物。

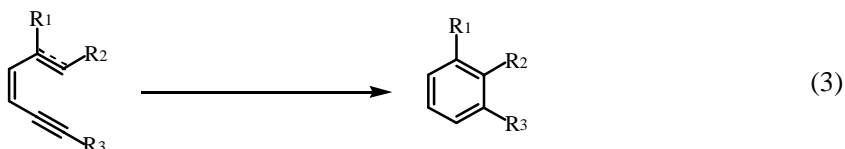
李丽洋 女, 24 岁, 硕士生, 现在从事功能高分子材料的合成。 \*联系人, E-mail: hpxia@xmu.edu.cn

国家自然科学基金资助项目(29774019)

2002-09-23 收稿, 2002-12-30 修回



芳环化合物还可通过二烯炔的分子内环化反应制备<sup>[11,12]</sup>, 但此类反应很少用过渡金属催化, 本文不作详细讨论。



许多过渡金属化合物是很好的合成苯衍生物的催化剂。其中, 以 Co 催化剂的应用最为广泛。Ni 催化剂和 Rh 催化剂也是活性较高的催化剂。还有一些反应实例是选用 Pd、Ru 等的配合物作催化剂的。本文将对过渡金属催化芳环化反应的研究进展进行总结。

## 1 [2+2+2]法制备多取代苯

### 1.1 机理

单炔在过渡金属催化下的三聚环化是合成取代苯的有效途径, 此反应的机理如图 1 所示<sup>[13]</sup>。首先, 两个分子炔配位在同一个过渡金属原子上, 继而发生偶合反应生成金属环戊二烯; 接着, 因另一个炔分子的插入或加成而生成配合物; 最后, 通过金属的消去而生成苯环:

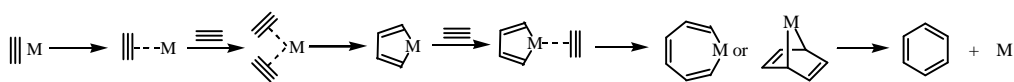


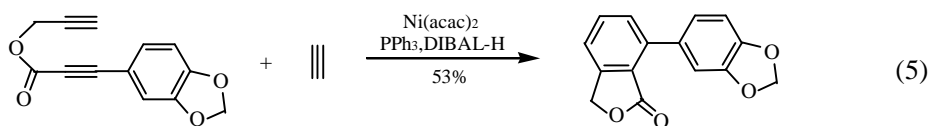
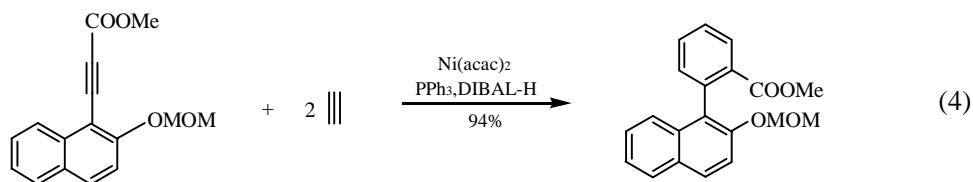
图 1 三聚环化反应的机理

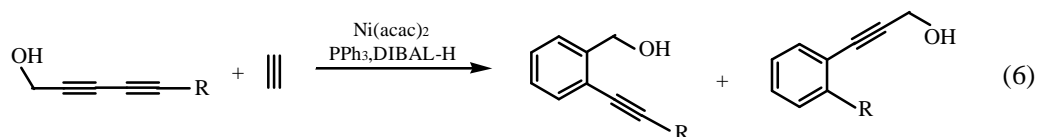
Fig.1 The mechanism of cyclotrimerization

许多过渡金属化合物被成功地用作上述反应的催化剂。

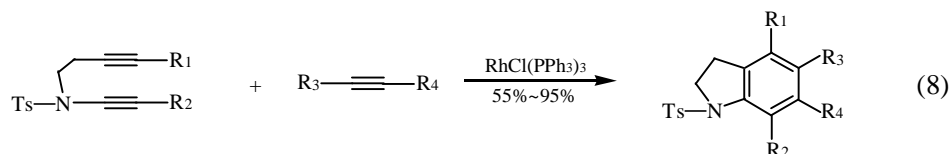
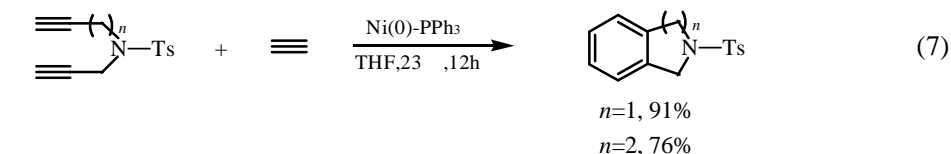
### 1.2 Ni 催化剂催化的[2+2+2]三聚环化反应

Mori 等<sup>[14]</sup>报道了由 Ni 催化剂催化合成联苯类化合物的两种方法, 为合成联苯提供了更多的选择: 一种是用带苯结构的单炔和两分子乙炔反应(式(4)); 另一种方法是用带苯环结构的二炔与一分子乙炔末端环化(式(5))。他们还报道了通过二炔与两分子乙炔反应制备 1,2-二取代苯(式(6))。从反应中可以看到, 苯环的形成是有很高选择性的, 很多情况下是由二炔中特定的三键与乙炔反应的。

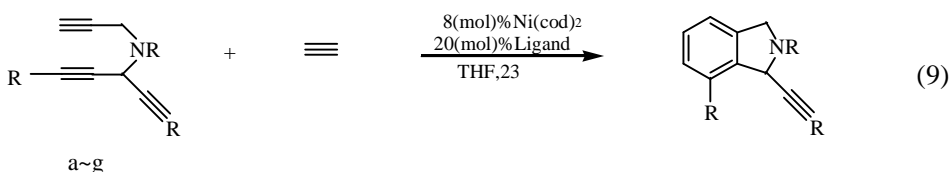




在 Ni(0) 催化剂<sup>[15]</sup> 或 Rh 催化剂<sup>[16]</sup> 作用下, 由氨基二炔与单炔反应可生成二元杂环。可以将氮原子视为取代基一样处理, 通过选择合适的氨基二炔和单炔将氮原子引入到所需的位置上。



1994 年, Sato 等<sup>[15]</sup> 第一次报道了由 Ni(0) 催化的 [2+2+2] 三聚环化的不对称合成反应, 在研究反应物 a 在不同手性配体下与气态炔反应时, 发现过量的炔会配合在 Ni 化合物中影响反应。附在 Ni 原子上大块取代物会影响环化产物的 ee 值。也就是反应物 c 在 Ni(0) 和 (S,S)-BPPM 作用下得到 f, ee 值为 45%, 产率 82%。在拥有 TMS 基团的反应物 b 与炔反应时, ee 值就提高了。

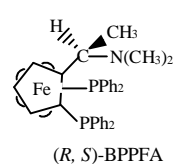
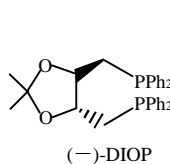
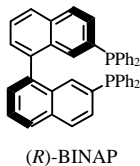
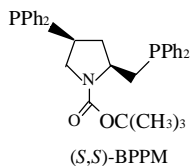
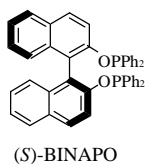


	a	b	c	d	e	f	g
R	Bn	Tr	Tr	Bn	Tr	Tr	Bz
R'	H	TMS	H	H	TMS	H	TMS

表 1 b、c 在 Ni(0) 催化下的不对称 [2+2+2] 三聚环化反应

Tab.1 Ni(0)-Catalyzed Asymmetric [2+2+2] Cyclotrimerization of b or c

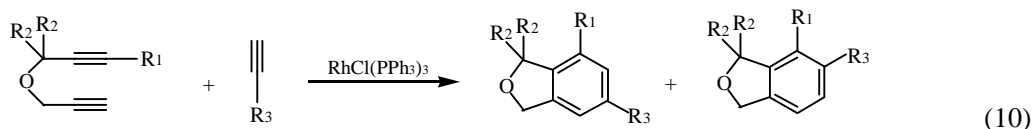
反应物	手性配体	时间/h	转化率/%	ee/%
c	dppb	1.5	74	—
c	(S)-BINAPO	16	66	12
b	(S,S)-BPPM	2	82	45
b	dppb	5	83	—
b	(R)-BINAP	140	57	22
b	(S)-BINAPO	115	52	18
b	(-)-DIOP	18	87	0
b	(S,S)-BPPM	16	92	60
b	(R,S)-BPPFA	150	52	73



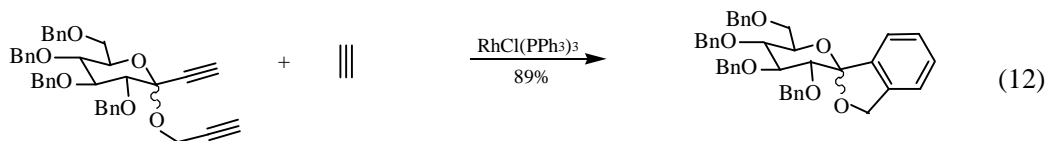
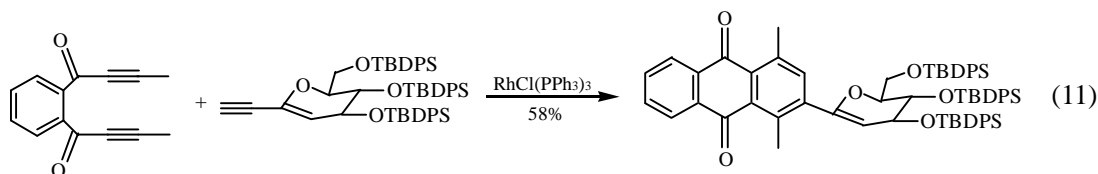
Hocek 等<sup>[17]</sup>在  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  或  $\text{Ni}(\text{cod})_2/\text{PPh}_3$  催化下, 用 6-乙炔基嘌呤三聚环化得到 1,2,4-和 1,3,5-三(6-嘌呤基)苯, 且产率很高。

### 1.3 Rh 催化剂催化的[2+2+2] 三聚环化反应

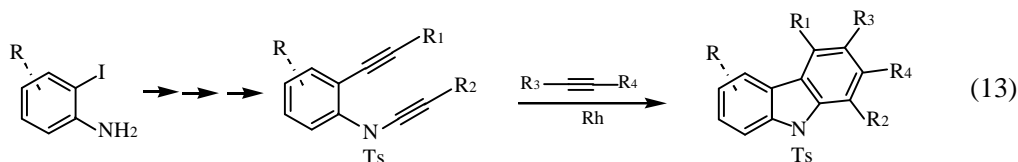
1995 年, McDonald 等<sup>[18]</sup>在 Rh 催化剂作用下令二炔与单炔三聚环化, 在此反应中, 有很值得注意的金属选择性。反应的区域选择性和反应物的反应活性很大程度上依赖于连在反应物上取代基的空间排列:



通过碳水化合物衍生物与单炔的[2+2+2] 三聚环化, 已成功地用于 C-酰基苷的合成。Rh 催化剂还可用于全氟烷基化的三聚环化上。

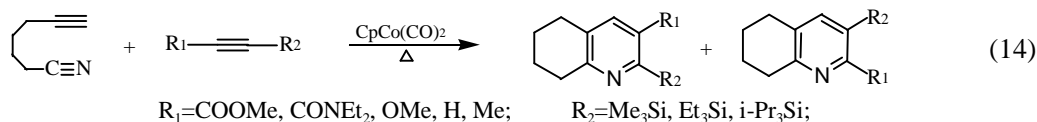


Rh 催化剂还可催化多取代咪唑的合成, 且区域选择<sup>[19]</sup>。



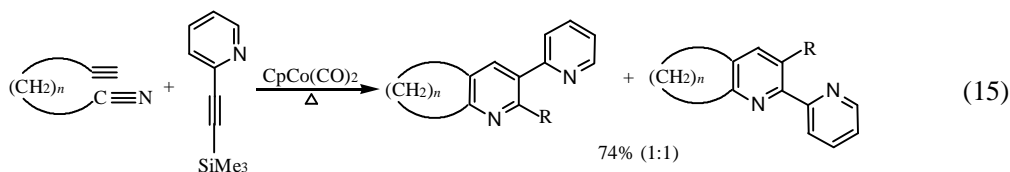
### 1.4 CpCo(CO)<sub>2</sub> 催化剂催化的[2+2+2]三聚环化反应

在[2+2+2]环化反应中, 腈可视为一个单炔<sup>[20]</sup>。腈基乙炔和单炔在  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$  催化下发生部分分子内反应<sup>[21]</sup>:

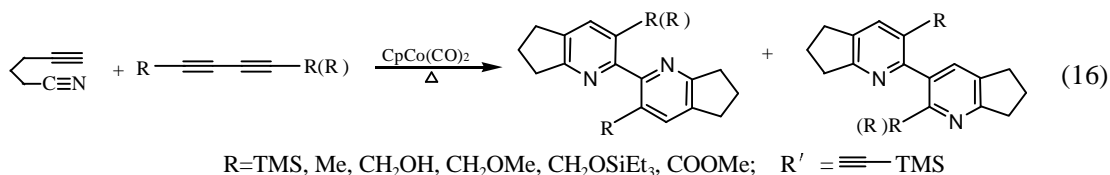


当单炔中引入三甲基硅基时, 在一些情况下, 反应有很高的区域选择性。

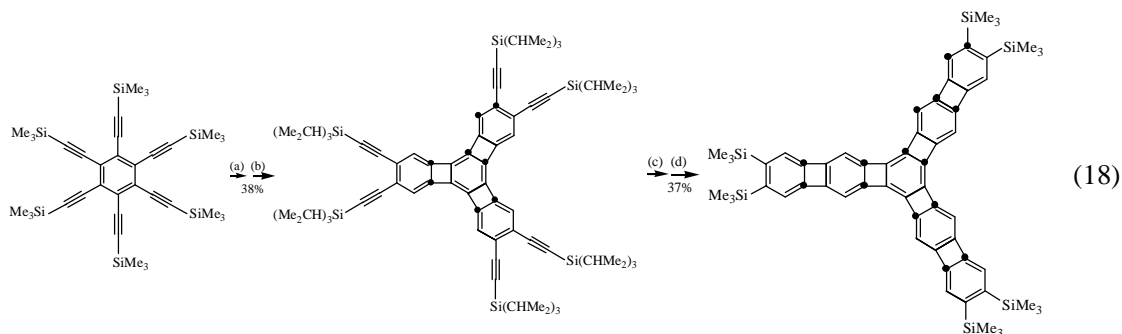
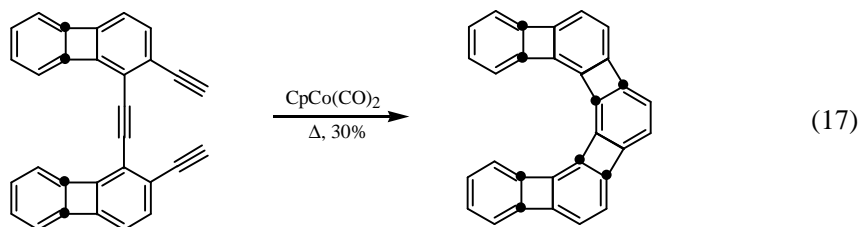
Varela 等<sup>[22]</sup>还报道了在 Co 催化剂催化下, 由 2-乙炔基-吡啶或 2, 2'-二乙炔基吡啶与腈基乙炔环化加成反应合成取代二吡啶和三吡啶。由 Co 催化剂合成稠环 3-取代和 3, 3'-取代二吡啶和三吡啶, 还是第一次见诸报道。



1998 年, Varela 等<sup>[23]</sup>又报道了共轭二炔与腈基乙炔的双环化加成反应。



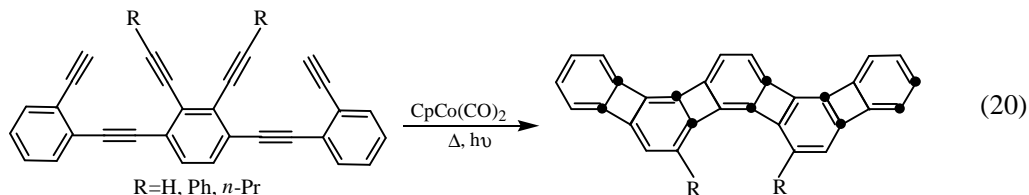
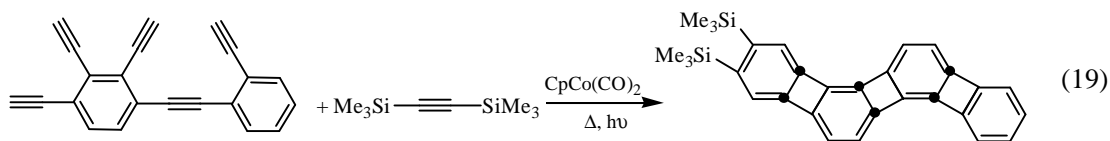
Vollhardt 等<sup>[20,24]</sup>将[2+2+2]三聚环化反应应用到亚苯基的合成, 如在 Co 催化剂作用下由三炔或二炔(二乙炔基苯)与三甲硅基乙炔的反应:



(a) KF · 2H<sub>2</sub>O, DME, 23°C; (b) <sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>Si—(C≡C)—SiPr<sub>3</sub><sup>i</sup>, CpCo(CO)<sub>2</sub>, 甲苯, 加热, hν, 16h;

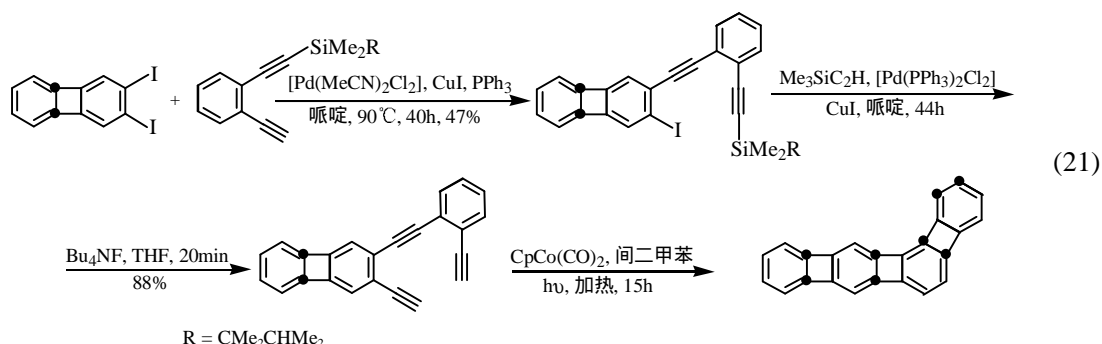
(c) Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>F<sup>-</sup>, THF, 23°C, 30min; (d) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiC≡CSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CpCo(CO)<sub>2</sub>

这个反应也被应用于锯齿状亚苯基化合物的合成<sup>[25]</sup>:

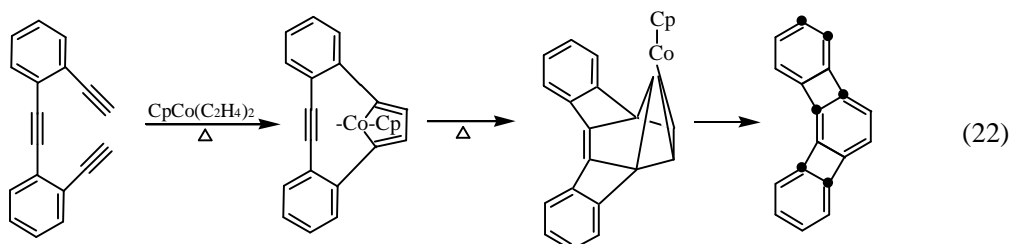


最近, Vollhardt 等<sup>[26~28]</sup>又报道了几种锯齿状亚苯基化合物的合成(式(21)), 其最终产物是一个合成的, 在线型锯齿状亚苯基化合物中最小的, 且它是[4]亚苯基化合物中第五个, 也是最新的一个同分异构体, 它的合成使得这一类化合物的实验分析趋于完善。任意一种此类化合物

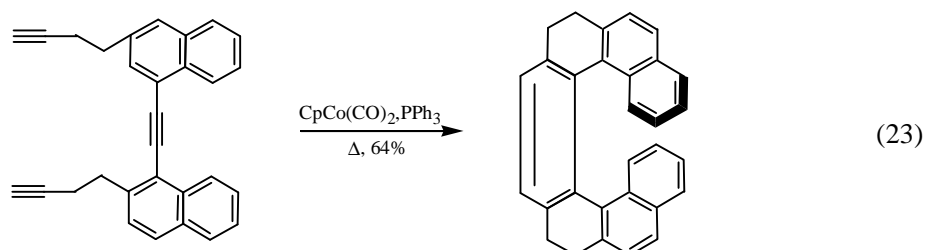
的各种各样的排列都已做了理论上的研究, 它们很可能成为极有潜力的导电及磁性材料。



1998 年, Vollhardt 等<sup>[29]</sup>第一次成功地分离了金属环戊二烯(乙炔)络合物和 $\eta^4$ -乙炔络合物:

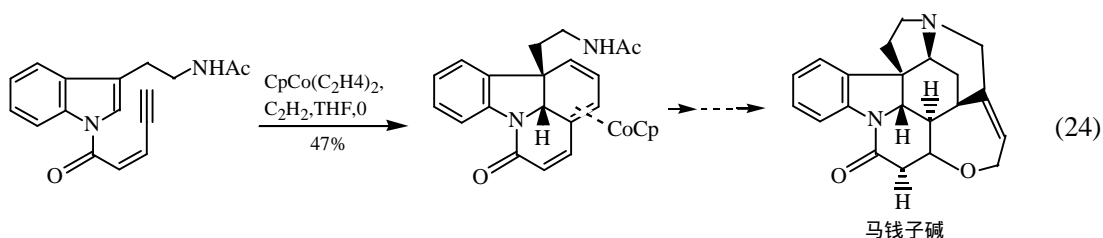


螺旋芳烃由于受其传统合成方法的限制, 研究进展缓慢。于是, 科学家开始试着把[2+2+2]三聚环化反应应用到螺旋烃的合成中。在  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$  催化下, 特定的三炔可通过[2+2+2]环化反应得到一系列螺旋烃(式 23)<sup>[30,31]</sup>:



$\text{Ni}(\text{cod})_2$  也可催化部分反应形成螺旋芳烃。Yamamoto 等<sup>[28]</sup>中还报道了在手性 Ni 催化剂催化下另一种螺旋烃的合成。

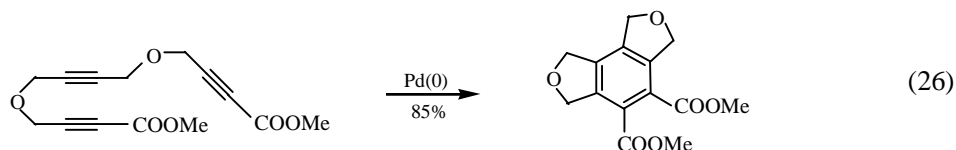
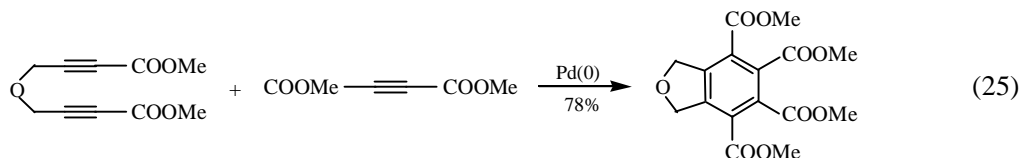
马钱子碱是一种著名的有毒碱, 早在 16 世纪就被应用在西药中, 且它的结构在有机化学中有着重要的意义。Vollhardt 等<sup>[32,33]</sup>用  $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  作催化剂, 通过[2+2+2]环化加成反应成功地合成了此碱:



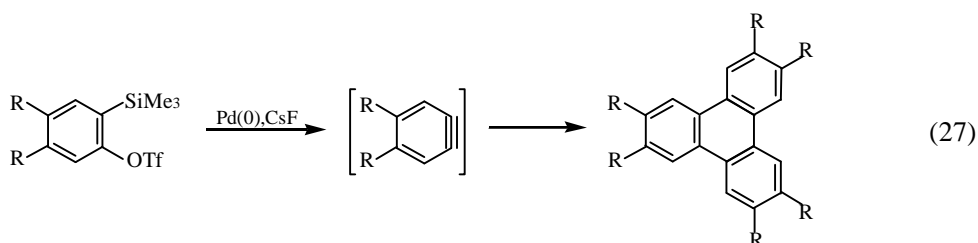
### 1.5 在钯催化剂催化下的[2+2+2]三聚环化反应

近年来, 在 Pd 催化剂催化下的[2+2+2]环化反应也有了很大进展。Itch 等<sup>[34]</sup>用 Pd(0)作催化

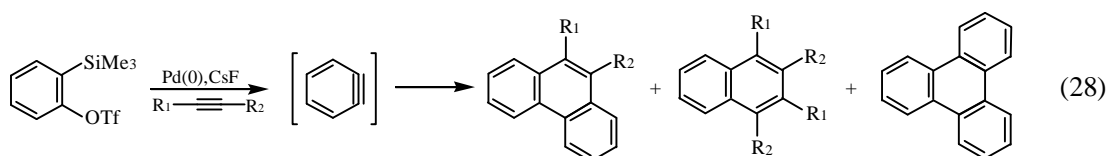
剂, 用二烷基-乙炔二羧酸酯作第三个单炔, 可有效地生成一种高取代苯, 反应属分子间的[2+2+2]环化反应。现在, Pd(0)催化三聚环化也应用到分子内环化反应上, 反应机理仍在研究之中。



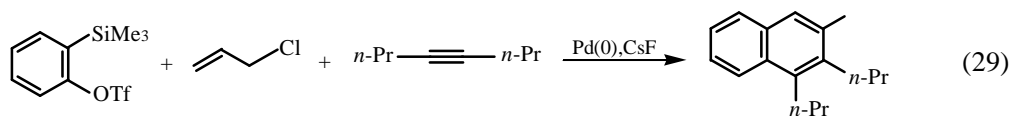
苯炔作为一种高活性的炔, 是[2+2+2]环化反应很好的反应物, 也是近年来作为形成熔融态芳香化合物的独特的结构单元。Sambaiah 等<sup>[35]</sup>及 Pexa 等<sup>[36]</sup>报道了在 Pd(0)催化下, 苯炔的环化反应:



芳炔和炔的环化反应也受到关注, 如式(28), 反应可形成一系列多样的稠环芳烃, 而以菲的衍生物为主<sup>[36,37]</sup>。Pd(Ph<sub>3</sub>P)<sub>4</sub>、Pd<sub>3</sub>(dba)<sub>3</sub> 和 Pd(OAc)<sub>2</sub>/(tol)<sub>3</sub> 等 Pd(0)的配合物都是此类反应良好的催化剂。

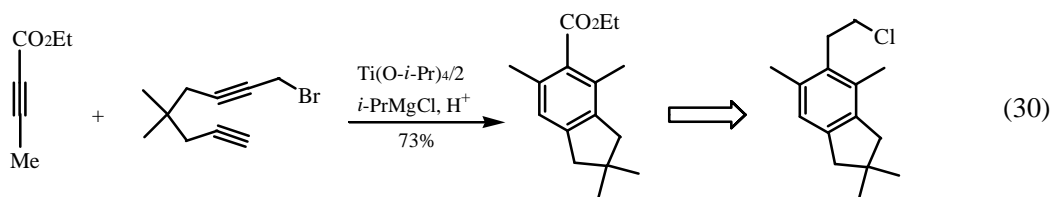


经控制, 苯炔-烯-炔的三聚合也是可以实现的(式 29)。这个反应无法通过钯的环戊二烯为中间产物而实现, 却可通过碳-钯键合实现<sup>[38]</sup>。开始时, Pd(0)和烯丙基氯形成丙烯基氯化钯, 苯炔进入到丙烯基氯化钯中, 形成中间产物。但进一步研究发现, 丙烯基氯化钯对于炔是惰性的, 中间产物是通过碳-钯键合而得到的。



### 1.6 其它过渡金属催化剂催化下的[2+2+2]三聚环化反应

其它过渡金属如 Ti 催化剂, 也可催化[2+2+2]三聚环化反应。Sato 等<sup>[39]</sup>报道了在 Ti 催化剂催化下, 如式 30 所示的反应, 反应的最终产物也是首次被成功地合成。

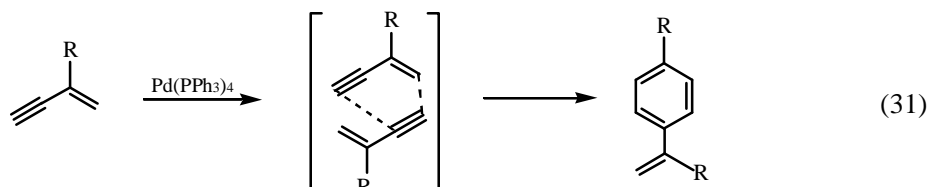


## 2 [4+2]法制备多取代苯

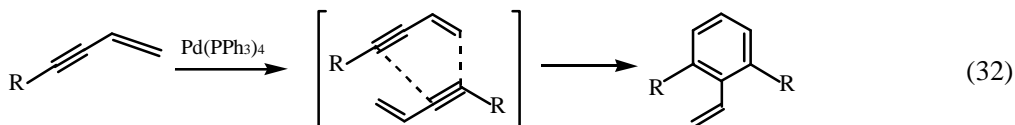
### 2.1 共轭烯炔的环化反应

共轭烯炔的[4+2]反应几乎都是由 Pd 催化剂催化反应的。用此方法已制得了多种多样的高取代苯。

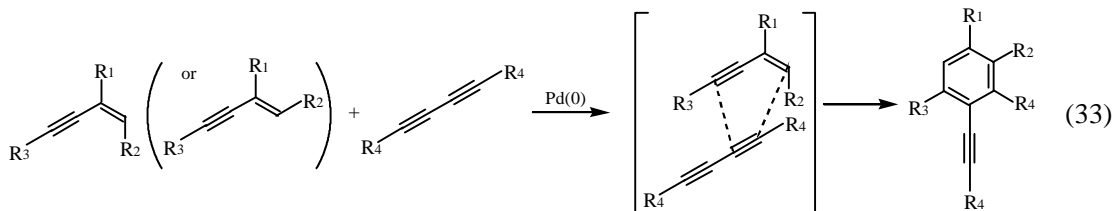
Yamamoto 等<sup>[5]</sup>发现在 Pd 催化剂催化下共轭烯炔是很好的反应底物。2-取代烯炔二聚环化, 得到单一同分异构体的 1,4-二取代苯 92, 反应速度快且产率很高:



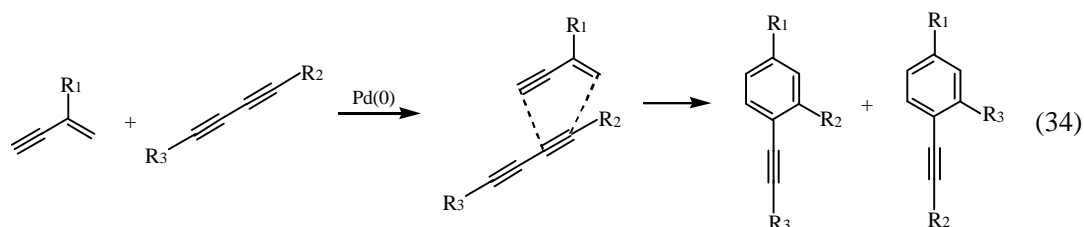
4-取代烯炔二聚环化得到 1,2,3-三取代苯<sup>[6,7]</sup>。他们反应对反应机理做了初步的探讨, 提出一种 $\pi$ -络合物为中间产物的理论(图 2)。



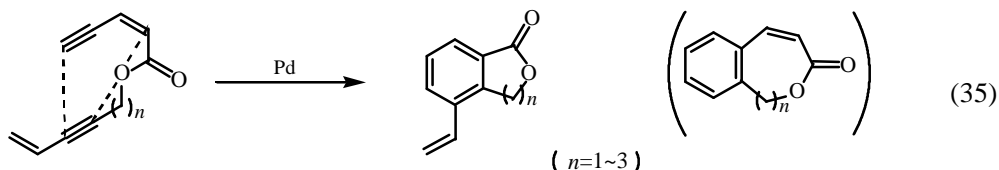
在引入共轭二炔后芳环化反应的范围又得到了扩展, 如式(33)所示, 共轭烯炔与共轭二炔在 Pd(0)催化下反应得到产率较高的多取代苯<sup>[8~10]</sup>。也可用不对称二炔作为底物, 从而生成不同的区域选择的产物(式 34)<sup>[8,9]</sup>。文献中讨论了一系列多种共轭烯炔与共轭二炔的反应, 并提出了交叉苯环化反应的反应机理(图 2)。虽然钯配合物催化烯炔-二炔的交叉苯环化反应是合成多取代苯有效的具有区域选择的方法, 但有时反应会有一定程度的化学选择。因此, 在反应得到的混合物中有相当量的由共轭烯炔的同二聚产生的二聚物。







此方法近来得到进一步发展, Yamamoto 等<sup>[40]</sup>进行了一系列反应, 且苯环化反应的化学选择性得到提高, 产物中未发现区域选择产物。



关于[4+2]环化反应的反应机理有两种不同的见解图 2。一种机理认为反应的中间产物是钯一环化丙烷( I )<sup>[5,7]</sup>, 而另一种机理认为中间产物是钯环( II )<sup>[8-10]</sup>。

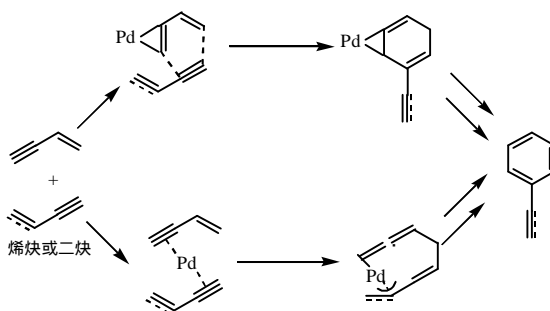
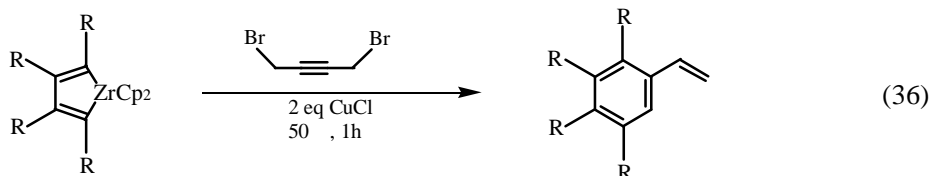


图 2 [4+2]苯环化反应的机理  
Fig.2 The mechanism of [4+2] benzannulation

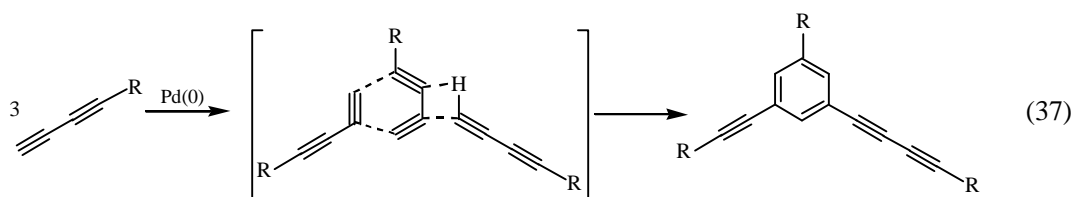
Takahashi<sup>[41]</sup>等还报道了在  $\text{CuCl}$  催化下五元锆环与炔丙基或烯丙基卤化物经分子间及分子内反应生成一系列不同的乙烯基环化合物, 包括多取代苯乙烯, 乙烯基环己二烯和亚甲基环庚二烯。其中反应生成多取代苯乙烯(式 36)就是通过[4+2]分子间环化反应得到的。



a:  $\text{R} = \text{Et}$ , 转化率 46%; b:  $\text{R} = \text{Pr}$ , 转化率 60%; c:  $\text{R} = \text{Bu}$ , 转化率 56%

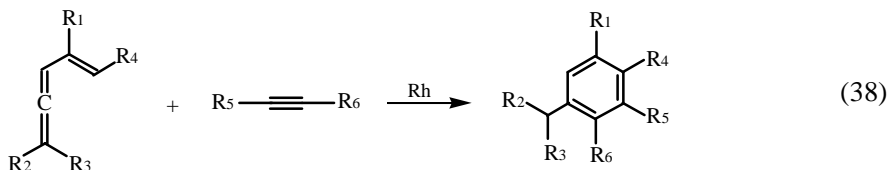
## 2.2 二快的环化反应

在钯催化下共轭二炔也会按[4+2]三聚环化, 如式(37), 得到 1,3,5-不对称三取代苯。此反应中, 三个不同的取代基( $\text{R}-$ ,  $\text{RC}\equiv\text{C}-$ , 和  $\text{RC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$ )是一步引入到苯环的 1,3,5 位置上的<sup>[42]</sup>。1,3,5-三取代苯和 1,2,4-三取代苯也可用单炔的[2+2+2]三聚环化得到, 但是三聚产物的三个取代基局限于同一基团。



### 2.3 乙烯基丙二烯与单炔的环化反应

除了 Pd 催化剂催化[4+2]反应以外, 也尝试使用其它催化剂。比如, 在 Rh 催化剂作用下, 乙烯基丙二烯和单炔也会发生[4+2]环化加成反应<sup>[43]</sup>:



反应机理如图 3 所示, 金属环戊烯是反应的中间产物。此反应是在乙烯基丙二烯和单炔的分子间反应的, 且反应可以在很温和的条件下进行, 取代基也不需要特定的吸电子基或推电子基。

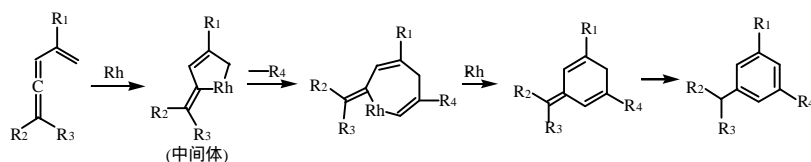


图 3 乙烯基丙二烯和单炔的[4+2]环化加成反应机理

Fig.3 The mechanism of [4+2] cycloaddition of vinylallene and alkyne

### 2.4 二烯炔的分子内环化反应

Ru 催化剂还可以催化二烯炔的分子内环化反应<sup>[44]</sup>, 其机理是以亚乙烯基金属配合物 128 为中间产物(图 4)。此反应是第一次报道的由末端炔产生的、以亚乙烯基金属配合物为中间产物的 6 $\pi$ -电子环化反应。亚乙烯基金属配合物中间产物的活性比烯酮要低很多, 但和烯酮亚胺的活性差不多。由 Ru 催化剂催化的带杂原子的环化反应可应用在包含复杂芳香结构的相关生物分子的合成。此反应也可由钨配合物催化<sup>[45]</sup>。

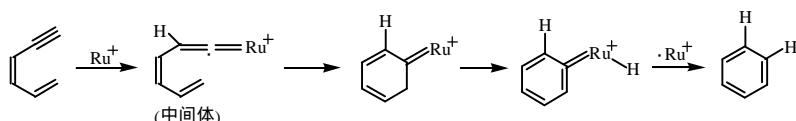
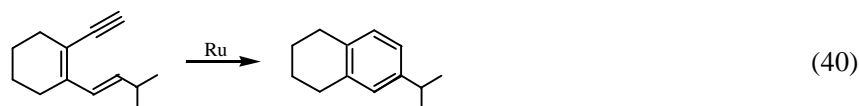
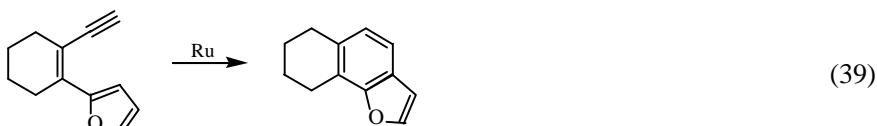
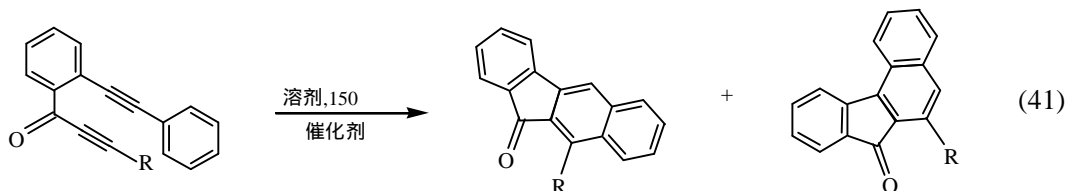


图 4 Ru 催化的二烯炔分子内环化反应机理

Fig.4 The mechanism of Ru-catalyzed intramolecular cyclization of dienyne

## 2.5 芳炔的分子内环化反应

Saá 等<sup>[46]</sup>报道了芳炔在过渡金属催化下的分子内环化反应, 讨论了在不同溶剂中反应对产物及其转化率的影响, 表明在芳香溶剂中反应主产物的产率最高。



[4+2]环化反应已在有机合成领域得到了广泛的应用, 如酚和苯胺衍生物的合成、碳硼基苯的合成、烷基羰基炔和氰基炔的同苯环化等诸多方面, 在此不作一一叙述。Yamamoto 等<sup>[47]</sup>发表了一篇综述, 系统而全面的介绍了[4+2]反应, 很有参考价值。

## 3 环化反应在分子领域应用的初步进展

如上所述, 自从 Reppe 等<sup>[2]</sup>1948 年发现过渡金属络合物可以在较温和条件下有效地催化环化三聚反应以来, 此类反应就引起了极大关注, 而且迄今仍是研究热点之一, 成为合成复杂芳环有机分子的有效方法。过去, 人们研究的注意力一直集中在低分子量化合物的合成方面, 上世纪 70 年代开始有少量通过环化三聚合生成高聚物的报道<sup>[48,49]</sup>, 但结果都是不太令人满意的, 因为反应的控制很困难且很容易发生交联。1999 年, Hecht 等<sup>[50]</sup>用[2+2+2]法制备了树状分子(图 5)。最近, 通过选择合适的催化剂和合适的二炔, 经环化三聚可得到由其它方法很难得到的特定结构的高分子, 且反应是一步完成的。其中许多是溶解性很好的超支化高分子。

1999 年, Tang 等<sup>[51~54]</sup>报道了末端二炔如 1,8-壬二炔和 1,9-癸二炔分别在  $\text{TaCl}_5$ 、 $\text{NbCl}_5$ 、 $\text{Mo}(\text{CO})_4$  和  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2$  催化下的环化三聚合(式 42), 发现 1,9-癸二炔在低温、 $\text{TaCl}_5$  催化下可生成可溶性的超支化高分子。将 1,8-壬二炔的末端氢用三甲基硅基取代, 实验表明, 1,9-二(三甲基硅基)-1,8-壬二炔在  $\text{NbCl}_5$  催化下可生成溶解性好的高分子。非 $\alpha$ -炔炔 3,9-十二碳二炔分别由  $\text{NbCl}_5$ 、 $\text{Mo}(\text{CO})_4$ 、 $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2$ 、 $\text{PdCl}_2\text{-ClSiMe}_3$  和  $\text{Pd/C-ClSiMe}_3$  催化聚合, 产物经 IR、UV 和 NMR 分析, 结果表明, 产物是线型高分子和超支化高分子的混合物(图 6)。

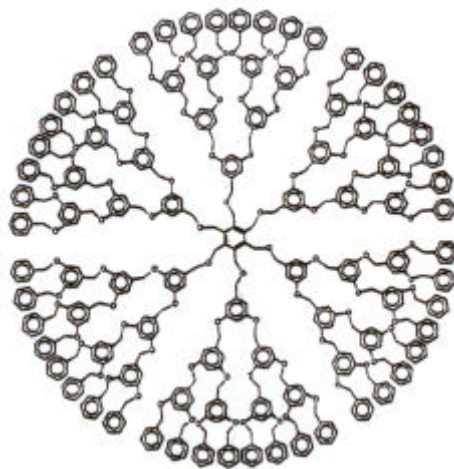


图 5 树状高分子的结构示意图

Fig.5 The constructs of dendritic macromolecules

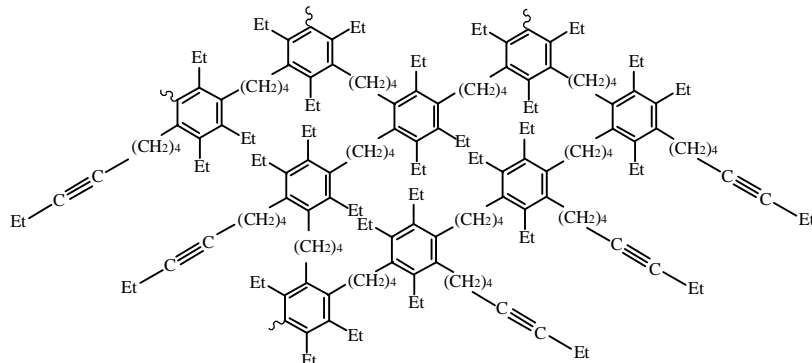
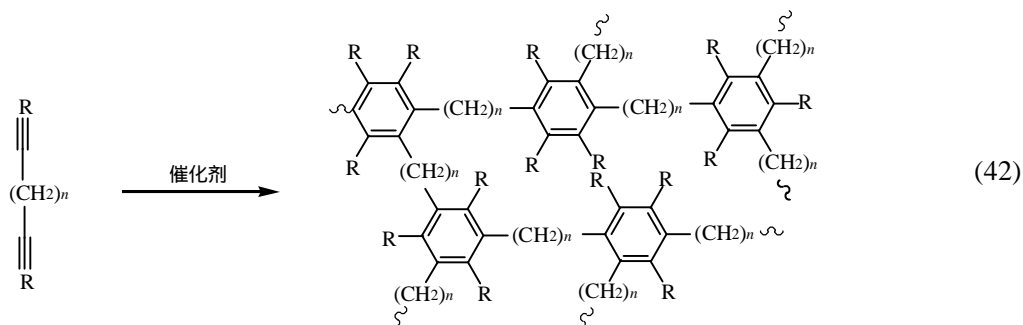
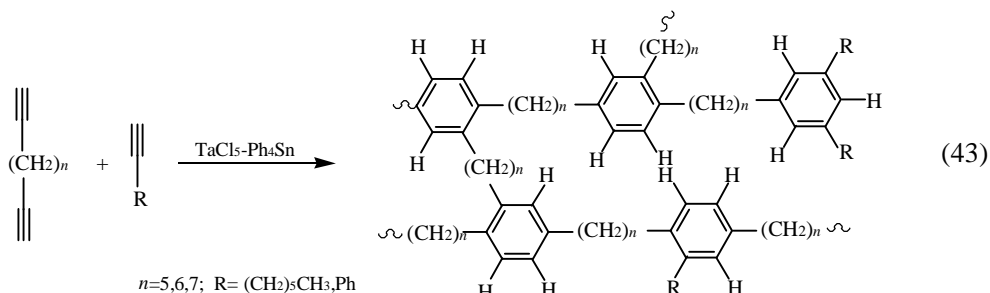


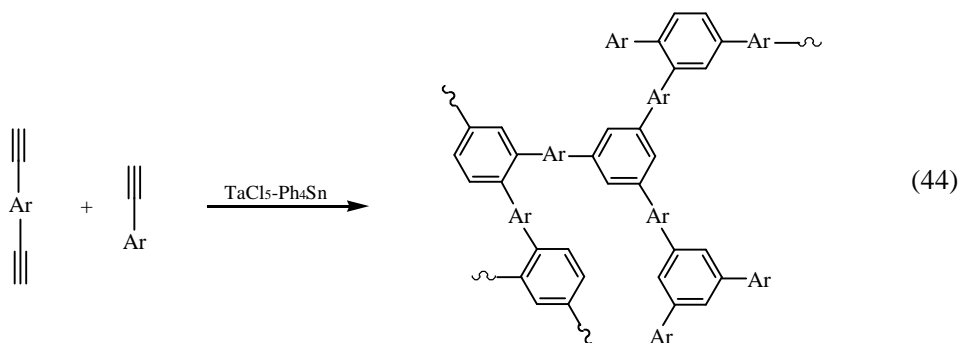
图 6 超支化型高分子的结构示意图

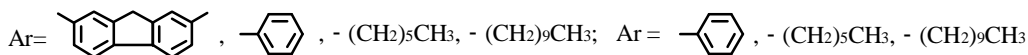
Fig.6 The constructs of hyperbranched polymers

在  $\text{TaCl}_5$  和  $\text{Ph}_4\text{Sn}$  共同催化下, 二炔与单炔共聚也可生成超支化高分子<sup>[55]</sup>:

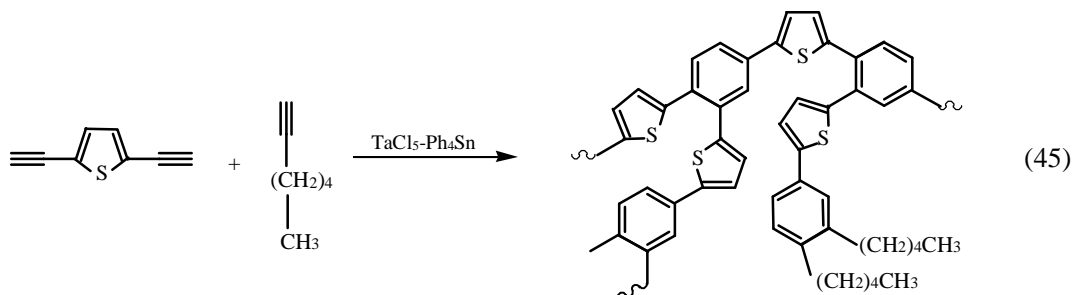


聚芴由于它高的化学稳定性和有效的蓝光光电效应, 近年来越来越被广泛研究。Tang 等<sup>[56,57]</sup>报道了一系列芴衍生物与单炔的环化三聚反应, 生成可溶性高分子(式 44), 并研究了产物的热稳定性和发光行为。





Tang 等<sup>[58]</sup>报道了由 2,5-二乙炔基噻吩和 1-庚炔反应制备超支化高分子:



#### 4 结语

过渡金属催化炔烃反应是非常重要的有机合成反应, 通过进行反应设计合成各种新奇的苯衍生物(包括多取代苯, 稠环与螺旋芳烃以及日趋重要的手性化合物等)的报道不断在高水平的国际性学术刊物上发表。因此, 此类反应对于基础化学和应用化学都有重要的意义。将此方法应用到高分子领域目前只是初步的探索, 但它已展现出令人瞩目的应用前景, 尤其是应用于超支化高分子的合成, 由于超支化分子具有三维立体结构, 与树枝状高分子极为相似, 大分子间没有链缠结作用、溶解性好、熔点低、粘度低。预计在光固化涂料、药物与基因载体、高分子光电材料等新型功能高分子材料的开发等方面将有着广阔的应用前景。

#### 参考文献

- [1] M Berthelot. Liebigs Ann. Chem., 1866, 139: 273~274.
- [2] W Reppe, W J Schweckendiek. Liebigs Ann. Chem., 1948, 560: 104~116.
- [3] R L Danheiser, A E Gould, R F Pradilla et al. J. Org. Chem., 1994, 59: 5514~5515.
- [4] R C Burrell, K J Daoust, R P Johnson. J. Am. Chem. Soc., 1996, 118: 4218~4219.
- [5] S Saito, M M Salter, V Gevorgyan et al. J. Am. Chem. Soc., 1996, 118: 3970~3971.
- [6] S Saito, N Tsuboya, Y Yamamoto et al. Tetrahed. Lett., 1999, 40: 7529~7532.
- [7] V Gevorgyan, K Tando, N Uchiyama et al. J. Org. Chem., 1998, 63: 7022~7025.
- [8] V Gevorgyan, A Takeda, M Homma et al. J. Am. Chem. Soc., 1999, 121: 6391~6402.
- [9] V Gevorgyan, A Takeda, Y Yamamoto. J. Am. Chem. Soc., 1997, 119: 11313~11314.
- [10] V Gevorgyan, N Sadayori, Y Yamamoto. Tetrahed. Lett., 1997, 38: 8603~8604.
- [11] R G Bergman. Acc. Chem. Res., 1973, 6: 25~31.
- [12] M E Maier. SynLett., 1995, 13~26.
- [13] S Saito, Y Yamamoto. Chem. Rev., 2000, 100: 2901~2915.
- [14] Y Sato, K Ohashi, M Mori. Tetrahed. Lett., 1999, 40: 5231~5234.
- [15] Y Sato, T Nishimata, M Mori. J. Org. Chem., 1994, 59: 6133~6135.
- [16] B Witulski, T Stengel. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1999, 38(16): 2426~2430.
- [17] M Hock, I G Stará, I Starý et al. Tetrahed. Lett., 2001, 42: 519~521.
- [18] F E McDonald, H Y H Zhu, C R Holmquist. J. Am. Chem. Soc., 1995, 117: 6605~6606.
- [19] B Witulski, C Alayrac. Angew. Chem. Int. Ed., 2002, 41(17): 3281~3284.
- [20] K P C Vollhardt. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1984, 23(8): 539~644.
- [21] C Saá, D D Crofts, G Hsu et al. SynLett., 1994: 487~489.
- [22] J A Varela, L Castedo, C Saá. J. Org. Chem., 1997, 62: 4189~4192.
- [23] J A Varela, L Castedo, C Saá. J. Am. Chem. Soc., 1998, 120: 12147~12148.
- [24] R Boese, A J Matzger, D L Mohler et al. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1995, 24(13/14): 1478~1481.
- [25] C Eickmeier, D Holmes, H Junga et al. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1999, 38(6): 800~804.
- [26] D T -Y Bong, L Gentric, K P C Vollhardt et al. Chem. Commun., 2002(3): 278~279.

- [27] S Han, A D Bond, K P C Vollhardt et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41(17): 3223~3226.
- [28] S Han, D R Anderson, K P C Vollhardt et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41(17): 3227~3230.
- [29] R Diercks, B E Eaton, S Gurtzgen et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120: 8247~8248.
- [30] I G Stará, I Starý, F Teplý et al. *J. Org. Chem.*, 1998, 63: 4046~4050.
- [31] I G Stará, I Starý, F Teplý et al. *Tetrahed. Lett.*, 1999, 40: 1993~1996.
- [32] M J Eichberg, R L Dirta, K P C Vollhardt et al. *Org. Lett.*, 2000, 16(2): 2479~2481.
- [33] M J Eichberg, R L Dirta, K P C Vollhardt et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123: 9324~9337.
- [34] Y Yamamoto, A Nagata, K Itoh. *Tetrahed. Lett.*, 1999, 40: 5035~5038.
- [35] T Sambaiah, L -P Li, D -J Huang et al. *J. Org. Chem.*, 1999, 64: 3663~3670.
- [36] D Pexa, S Escudero, D Pérez et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121: 5827~5828.
- [37] K V Radhakrishnan, E Yoshikama, Y Yamamoto. *Tetrahed. Lett.*, 1999, 40: 7533~7535.
- [38] E Yoshikama, Y Yamamoto. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, 39(1): 173~175.
- [39] R Tanaka, Y Nakano, F Sato et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124: 9682~9683.
- [40] T Kawasaki, S Saito, Y Yamamoto. *J. Org. Chem.*, 2002, 67: 2653~2658.
- [41] Z Xi, Z Li, T Takahashi et al. *Tetrahedron*, 2002, 58: 1107~1117.
- [42] A Takeda, A Ohno, I Kadota et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119: 4547~4548.
- [43] M Murakami, M Ubukata, K Itami et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1998, 37(16): 2248~2250.
- [44] C A Merlic, M E Pauly. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118: 11319~11320.
- [45] K Maeyama, N Iwasawa. *J. Org. Chem.*, 1999, 64: 1344~1346.
- [46] D Rodríguez, L Castedo, C Saá et al. *Tetrahed. Lett.*, 2002, 43: 2717~2720.
- [47] V Gevorgyan, Y Yamamoto. *J. Org. Chem.*, 1999, 576: 232~247.
- [48] A J Chalk, A R Gilbert. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1972, 10: 2033~2035.
- [49] V A Sergeyev, V K Shitikov, Y A Chernomordik et al. *Appl. Polym. Symp.*, 1975, 26: 237~240.
- [50] S Hecht, J M J Fréchet. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121: 4084~4085.
- [51] K Xu, B Z Tang. *Chin. J. Polym. Sci.*, 1999, 17(4): 397~402.
- [52] K Xu, H Peng, B Z Tang et al. *Macromolecules*, 2002, 35: 5821~5834.
- [53] K Xu, Q H Sun, B Z Tang et al. *Polym. Prepr.*, 2000, 41(1): 500~501.
- [54] K Xu, H Peng, B Z Tang et al. *Polym. Prepr.*, 2000, 41(2): 1245~1246.
- [55] K Xu, H Peng, B Z Tang et al. *Polym. Prepr.*, 2000, 41(2): 1318~1319.
- [56] H Peng, Z Xie, B Z Tang et al. *Polym. Prepr.*, 2001, 42(2): 230~231.
- [57] J W Y Lam, J D Luo, B Z Tang et al. *Chin. J. Polym. Sci.*, 2001, 19: 585~590.
- [58] J Luo, H Peng, B Z Tang et al. *Polym. Prepr.*, 2001, 42(2): 527~528.