

催化转移加氢

舒 畅 郑纯智 王日杰* 张继炎

(天津大学化工学院 天津 300072)

摘 要 催化转移加氢是有机合成中一种有效的还原方法,与一般的氢气催化加氢法相比,具有反应条件温和、设备要求低等优点。本文综述了催化转移加氢反应机理及催化剂、氢供体、反应温度和溶剂对于转移加氢反应的影响,介绍了转移加氢在有机合成中的主要应用,并对应用前景做了分析。

关键词 催化转移加氢 机理 氢供体 应用

Catalytic Transfer Hydrogenation and its Applications in Organic Synthesis

Shu Chang, Zheng Chunzhi, Wang Rijie*, Zhang Jiyan

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

Abstract Catalytic transfer hydrogenation (CTH) is an effective reduction method, which conducts at a mild reaction condition and with simple facilities comparing to common catalytic hydrogenation. In this article, the mechanism of CTH and the main reaction factors including catalyst, hydrogen donor, temperature and solvent were reviewed, the applications of CTH in organic synthesis were summarized, and the future prospect of CTH was analyzed.

Key word Catalytic transfer hydrogenation, Mechanism, Hydrogen donor, Application

催化转移加氢(CTH)是有机合成中的一种有效还原手段,是指某些有机化合物在催化剂存在下成为氢的给予体,定量释放氢,而进行加氢反应的过程。应当指出,这里释放的氢并不是变成氢气后参与反应,否则就与通常的加氢无异。其中氢的转移可以是发生在同一个分子内、同一种分子间或不同分子之间。其中研究得较多的是不同分子间的转移加氢,这也是本文讨论的重点。

CTH 与用 H_2 作氢源的催化加氢的根本区别是,它采用含氢的多原子分子作氢源(称作氢供体或氢给予体,如甲酸及其盐、肼、烃、醇等)。反应中氢从氢供体转移给反应底物(氢受体)。由于反应中不直接使用氢气,多在常压下进行,且反应温度较低,降低了反应的危险性,对设备要求也不高。此外,CTH 反应中氢源的多样性又为提高反应的选择性提供了一种新的途径。因此,CTH 法成为一种无论在实验室中还是在工业生产中都极有应用前景的合成方法。

Sivanandaiah 等早在上世纪 30 年代就开始进行 CTH 的研究,但由于早期的研究不够成功,产率一般,未能得到重视。随着催化剂负载量的增大和不同的有效氢供体的出现,情况发生了

舒 畅 男,25 岁,硕士生,现从事催化应用研究。*联系人, E-mail: rjwang@tju.edu.cn

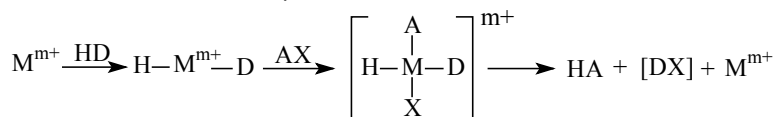
2003-11-27 收稿,2004-02-24 接受

很大的改变。现在此法已越来越受到人们的重视,并已有以工业化为目的的研究^[1]。虽然国内有人在反应中使用了 CTH 法^[2-4],但多数集中于均相催化剂的应用,关于多相催化剂的则较少,更无人对其近期的进展进行系统的报道。为此,本文对 CTH 法的反应机理、条件及应用结合近期研究作一介绍,并与用氢气的加氢进行了简单比较。

1 CTH 的反应机理

1.1 均相反应机理

关于均相催化机理的认识比较统一,可描述为:



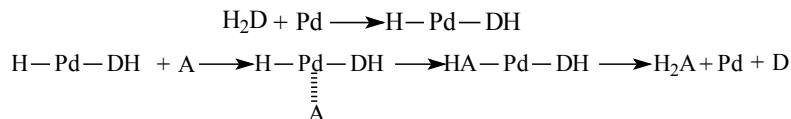
即一个金属催化中心(有或没有配体的) $M^{m+}(m=0,1,2,\dots)$,可与一氢供体(HD)和一受体(AX)结合,然后 HA 及 DX 从 $[HAXDM]^{m+}$ 上消除,重新释放出 M^{m+} ,用于下一循环。金属中心能否有合适的催化活性要看它与供体、受体和溶剂之间的作用是否适宜,与任何一种物质的作用过强都不利于 CTH 反应的进行。

这里与用氢气的均相配合物催化加氢的根本区别是,对于用氢气的加氢则是氢解离后与配合物金属作用并加氢。

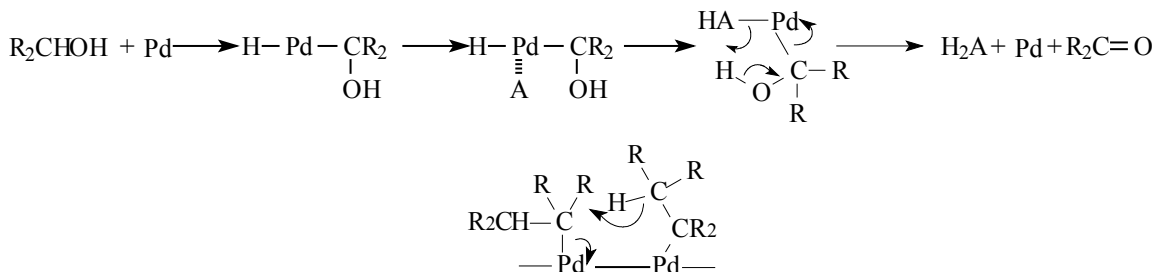
1.2 多相反应机理

研究者曾提出多种多相催化剂上的 CTH 反应机理,这与多相催化剂的特殊性有关。多相催化剂制备的重现性是一个常见的问题,同一种催化剂的不同制法,甚至是同一种制法的不同批次也不能保证有完全相同的表面结构。载体的有无及载体与金属作用形式的不同也必然影响反应过程。另外,有些反应是结构敏感的,而另一些则不是,因此常不能将从简单物质得到的机理用于复杂化合物机理的解释,但这并不意味着多相催化 CTH 机理的研究是孤立的。均相 CTH 反应的研究结果、用 H_2 得到的多相催化研究结果及同位素交换研究结果都能为多相 CTH 的机理研究提供一些有用的数据。

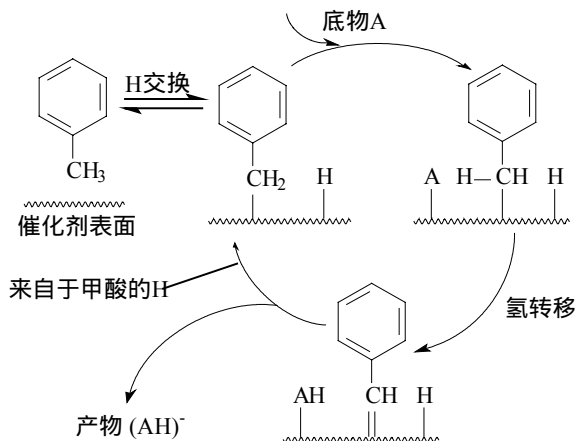
就象 $Pd(0)$ 易形成四配位的配合物及 $Pd(II)$ 易形成二配位的配合物一样,多相催化剂表面的 Pd 金属晶体的边角及缺陷等导致的不饱和态的 Pd 可进行氧化加成或与底物、溶剂等作用。在众多的关于多相 CTH 机理的提法中,以 Johnstone 等在其一篇综述^[5]中提出的以下式所示的机理比较有代表性:



这一过程不一定发生在一个 Pd 原子位上,供体和受体也可以分别与相邻的 Pd 原子位氧化加成,然后再进行氢转移和随后的产物脱除。需要强调指出的是,第二个氢原子的加成是通过一五元环过渡态(供体和受体与同一 Pd 原子作用)或六元环过渡态(供体和受体分别与相邻的两个 Pd 原子位作用)实现的,如:



Johnstone 等通过氘示踪实验^[6]还发现,有时直接给受体提供氢的可能不是反应中实际氢供体,而是通过另一物质间接提供。苯基四唑基苯基醚中的 C—O 键可以在苯/乙醇/水/甲酸体系中以 Pd 为催化剂得到芳烃,此时芳烃中的多数氢来自于甲酸。若以甲苯代替苯,反应后产物芳烃中的氢多数来自于甲苯中的甲基。然而,若是没有甲酸,甲苯独自不能实现氢解。显然,氢是由甲苯转移给底物的,而甲酸是用来维持活性位氢的供给的。这里的实际氢供体是甲酸,但通过甲苯实现了甲酸中的氢向底物的转移。这一过程可由右图说明:



Johnstone 等提出的机理模型详尽合理,可以用来解释许多实验事实,也获得了后来的研究者的广泛认可。

2 CTH 的反应条件

在 CTH 反应的研究中,关键的因素是催化剂及其制备条件、氢供体种类、反应温度和溶剂种类。

2.1 催化剂

与用氢气作氢源的催化加氢反应类似,CTH 所用的催化剂也包括均相催化剂和多相催化剂。

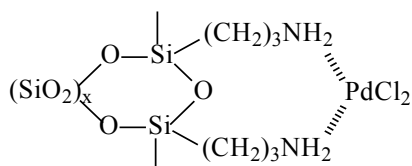
2.1.1 均相催化剂 CTH 反应中所用的均相催化剂主要是 Ru、Rh、Pd 等金属的盐或配合物,如 PdCl_2 ^[7]、 $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ ^[8]、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ^[9]和 $[\text{Rh}(\text{S,S})\text{-cycloC}_6\text{P}_2\text{N}_2][\text{PF}_6]$ ^[10]等;也有将非贵金属用于 CTH 反应取得一定效果的,如 $\text{MoH}_4(\text{DPE})_2$ ^[5]和 NiBr_2 ^[11]。

作为均相催化剂的金属,要同时能与氢供体和底物作用,但作用又都不能太强,否则不利于产物的离去。另外,金属又要有相对稳定的不饱和配合物及相应的饱和配合物(如 Pd 的四配和六配的配合物)。对配体的要求也是与金属的作用不能太强,否则不利于氢供体和底物与金属的作用。可用的配体很多,如(1S,2R)-麻黄碱、(1S,2S)-二苯基乙二胺的衍生物^[12]、TPPTS^[13]、三苯基膦^[9]等。

近年来,均相络合催化剂在手性化合物的 CTH 合成中有着越来越广泛的应用,尤其在酮类

化合物不对称加氢合成手性醇的反应中用得较多,如钌配合物催化的 β -酮酯的不对称还原为手性醇^[12]和 Rh/TPPTS 催化的衣康酸二甲酯的还原^[13]。

均相催化剂的主要缺点是不易回收,因此有人进行了固载化的尝试^[5]:



但仍未能很好地解决活性组分流失与被还原的问题。国内也有人进行了这方面的研究,制得了以聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)作载体的 PVP-PdCl₂-MX_n 催化剂^[2]和 PVP-蒙脱土双负载 Pd-Sn 催化剂^[3],用于脱卤反应时效果较好。

2.1.2 多相催化剂 多相催化剂所用的金属种类要多于均相催化剂,Ru、Rh、Pd、Ni、Cu、Mg、Al 及镧系金属等在多相 CTH 中都有应用,其中用得最多也最有效的金属是 Pd。其形式可以是 Pd/C^[14]、Pd/CaCO₃^[15]、Pd/BaSO₄^[16]、Pd/石棉^[17]、Pd/树脂^[4]、Pd 黑^[18]及多孔骨架钯^[5]。其中又以 Pd/C 应用的最多,一般认为之所以 Pd/C 的活性较好是由于 C 对 Pd 的作用较弱,对 Pd 本身的催化性质影响较小,不过 Pd/C 催化剂中 Pd 的负载量较大。因此,催化剂的寿命及防止 Pd 的流失成为此催化剂研究中的关键,否则成本过高将不利于其工业化应用。

此外,也有许多关于复合金属(如 Pd-Ru、Ni-Cu、La-Ni/SiO₂、La-Cu/SiO₂)、纯金属(如 Pd 黑)、Raney Ni 及其它各种金属氧化物(如 MgO、MgO/SiO₂、Al₂O₃、镧系氧化物、碱性层状双氢氧化物(LDHs)、水滑石型混合金属氧化物)等催化剂在 CTH 中的应用研究的报道。

由于多相催化作用的特殊性,多相催化剂的制备条件及程序对催化剂的活性有很大的影响。因此,多相催化剂的制备条件是至关重要的。

鉴于均相催化剂分离困难的原因,目前更多地被用于以多相催化剂不易实现的手性合成中。而多相催化剂则因其易分离及可重复利用而得到了较多的关注,但近期研究进展不大。

2.2 氢供体

在均相 CTH 反应中活性较好的氢供体是醇、芳烃氢化物(如环己烯)和环醚,甲醇和抗坏血酸也可用于均相 CTH 反应的氢供体;在多相 CTH 反应中常用甲酸及其盐、肼、次磷酸及其盐、环己烯等;三烷基硅烷和三烷基锡烷在均相和多相中都是良好的氢供体。有许多氢供体是可以在均相和多相反应中通用的,只不过效果有所不同。

伯醇一般不用作氢供体,因为其氧化产物(醛)可能成为催化剂的毒物。虽然可用作均相 CTH 反应的氢供体很多,但用得较多的是异丙醇。这是由于其价廉、易分离,且其参与反应的机理也较清楚。

多相 CTH 中研究和用得较多的氢供体是甲酸(及其盐)和肼,它们参与反应的方式随温度、压力和催化剂的不同而不同。例如,甲酸在气相中在 Cu 催化剂上是以 HCOO⁻形式分解,而在 Ni 上则是以甲酸酐形式分解,肼也有类似的差异。

均相 CTH 中的供 H 和受 H 是按化学计量进行的,而多相 CTH 反应中则不然,当无受体存在时,甲酸可以直接分解为 H₂ 和 CO₂,而肼则可以生成 H₂ 和 N₂。有研究发现,将 HCOOH 先

加入没有底物存在而有 Pd/C 和 NaOH 的催化体系时会有气泡(H_2)产生。然而热力学效应更支持氢向底物转移而非生成 H_2 , 因此, 当有底物存在时, 反应就按 CTH 方式进行。需要注意的是, 不要简单地认为是 HCOOH 先生成 H_2 再还原底物, 否则将与直接用 H_2 的多相催化加氢无异。

2.3 反应温度对 CTH 的影响

对同一种金属, 均相催化剂比多相催化剂需要更高的温度来实现氢的转移, 但温度过高又会导致深度还原和异构化反应。

由于多相催化剂制备的重现性较差, 以至于对多相 CTH 机理解得较少。一般来说, 提高温度会加快反应速度, 尤其是用 HCOOH 和肼作氢供体的体系, 但副反应(生成 H_2)不可忽视。有时提高温度只提高氢供体的降解速率而不提高底物的还原速率。

有人测得了环己烯以二氢吡啶作氢供体在 Pd/C 上进行 CTH 反应时的活化能 $E_a=46.8\text{kJ/mol}^{[18]}$, 其极低的活化能为多相 CTH 反应需较低的反应温度提供了佐证。

总之, 一般提高温度会加快反应速度, 但考虑到可能发生的副反应, 应选择一适宜的反应温度。

2.4 溶剂对 CTH 反应的影响

均相 CTH 反应中金属配合物的配体常可以被溶剂分子取代而生成具有混合配体的新配合物:



新生成的配合物中溶剂分子改变了原配合物中的电子密度, 进而改变了其反应活性。这种活性的改变也可能是因为影响了原配体的离去性能, 还可能是影响到了氢供体和/或底物与金属的作用。当然, 这种改变可能是有利的, 也可能是不利的。例如: 在以 $RhCl_3$ 为催化剂、二氢吡啶为氢供体的芳香硝基化合物的 CTH 反应中, 以甲醇、乙醇、*N*-甲基甲酰胺、乙酸乙酯、苯、二噁烷、氯苯、甲苯等为溶剂时, 反应速度相差不大, 但用 *N,N*-二甲基乙酰胺、二甲亚砜、苯腈等作溶剂时, 反应速度则很慢。这些现象说明: 芳香硝基化合物及二氢吡啶与催化剂的作用比大多数溶剂要强, 而弱于强极性溶剂。

溶剂对多相催化剂的影响类似于其对均相催化剂的影响。例如, Pd/C 作催化剂、二氢吡啶作氢供体时, 环己烯的 CTH 反应可以在甲苯、苯甲醚、乙醇、乙醚和四氢呋喃中进行, 而在以乙酸、二甲亚砜, 吡啶、苯甲腈、硝基苯等作溶剂时则无法进行^[19]。

这些都反映了溶剂、供体和底物在催化剂上的竞争作用。以上两例提醒我们, 在确定最佳 CTH 反应条件时, 应首先进行溶剂选择实验。

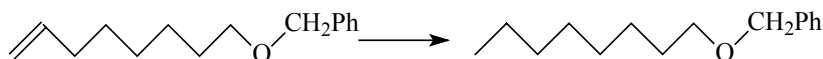
3 CTH 在有机合成中的应用

CTH 实际包括了不饱和键的加氢和单键的氢解两类反应, 可以用于多数能用分子氢还原的反应, 但并不是可用分子氢催化加氢的反应都可以用转移氢化法来实现, 例如, 对含有两个硝基的芳烃, 转移氢化法可只将其中的一个硝基氢化^[20], 而用氢气的催化加氢会把两个硝基全部还原, 当然, 有时这是有利的。

3.1 加氢

3.1.1 烯烃加氢 以转移氢化法可以还原烃、酸、酮、醛、酯、腈等许多化合物中的碳碳双键,

可以采用的氢供体和催化剂种类也很多。例如, 柠檬醛以 10%Pd/C 作催化剂、环己烯作供体、乙醇作溶剂, 22 下可实现下面的反应^[21]:



收率 92%。此反应充分体现了 CTH 的优势, 反应温度极低。

3.1.2 炔烃加氢 以 Pd/C 为催化剂的催化转移还原可以将炔烃还原为烯烃, 但烯烃似乎更容易还原为烷烃, 因此常得到混合产物, 包括顺、反式烯烃和烷烃。类似于商业化的 Lindlar 催化剂, 以 Pb 或 Hg 修饰 Pd/C, 可以控制还原程度, 抑制深度还原产物的生成。例如 Pd/Hg 比为 1/0.5 时, 以次磷酸钠作供体、三乙基苄基氯化铵作相转移催化剂, 在水/有机溶剂两相混合体系中, 1,2-二苯乙炔于室温下反应 3.5h 得到顺式 1,2-二苯乙烯, 收率 86%, 另有 3%的反式产物和 5%的 1,2-二苯乙烷^[22]。

3.1.3 苯环加氢 在有机合成中常以催化加氢或溶解的金属(如 Na/液 NH₃)来还原芳香环, 但难以选择性地还原, 而 CTH 出人意料地实现了芳香环的选择还原。例如, 5%Pd/C 作催化剂、甲酸钠作氢供体、水为溶剂, 于 40~50 反应, 可以将间苯二酚还原为 1,3-环己二酮, 收率 92%^[23]; 以阮尼镍为催化剂、过量异丙醇为氢供体, 苯在 130~140 下反应 12h 可得到 81%的转化率^[24]。

3.1.4 硝基烯烃加氢 化合物中同时有硝基和双键存在时, CTH 法可以选择还原双键而保留硝基。例如, 用 Pd 作催化剂、甲酸作氢供体还原 β -硝基苯乙烯可以得到苯乙醛肟, 据信是由 β -亚硝基乙基苯经重排得到的。

3.1.5 芳香硝基化合物还原 二硝基芳烃以 CTH 法还原时, 可以高收率地得到只还原一个硝基的产物, 提高催化剂用量还可以缩短反应时间, 而催化加氢则得到完全还原的二胺化合物。例如, 以 10%Pd/C 作催化剂、环己烯作氢供体、乙醇作溶剂, 回流反应 10min, 4-甲氧基 2,5-二硝基苯甲醚可转化为 3,6-二甲氧基-4-硝基苯胺, 收率 85%^[20]。而采用普通加氢法则会将两个硝基都还原成氨基。

含有卤素的芳香硝基化合物在还原硝基时常常会发生卤素的脱除, 适当选用氢给供体和催化剂可以在还原硝基时避免环上芳卤的脱除。例如, 以 5%Pt/C 为催化剂、甲酸铵作供体, 在甲醇中于室温下 2,6-二氯硝基苯反应 45min 可以得到 2,6-二氨基氯苯, 收率 91%, 而用 Pd/C 催化剂只能得到脱了氯的产物^[13]。也有人以 FeCl₃/活性炭和肼进行含芳卤硝基化合物的还原, 得到高收率的含卤芳胺^[25]。

3.1.6 偶氮和叠氮化合物还原 偶氮化合物中的 N=N 键氢转移法还原, 最终将生成氢解产物。例如, 10%Pd/C 或 5%Pd/石棉作催化剂, 环己烯作氢供体, 可高收率得到氢解产物, 如果提高反应温度并以四氢萘作氢供体, 可以缩短反应时间, 但收率将降低。

叠氮化合物在 10%Pd/C 催化剂和肼(或甲酸及其盐)的作用下, 于甲醇中回流可被转移还原为相应的胺, 收率 90%^[26]。

3.1.7 醛和酮还原 醛和酮的氢转移还原主要是用伯、仲醇作氢供体, 所用多相催化剂有多种。但此法相对于催化加氢、氢化物还原及 Meerwein-Ponndorf-Verley(MPV)还原等还不够为人们所接受, 主要是交叉氧化/还原、高温及高要求的催化剂等原因。

醛和酮在环己烯和 Pd/C 体系中进行氢转移还原时可得到深度还原的烃^[27]。加入路易斯酸(如

FeCl_2 可以减少催化剂用量,缩短反应时间,产物中有内酯生成说明反应过程中有醇作为中间体生成。有人在乙酸酐存在下进行芳醛的还原得到了中间产物醇^[28]。

近期有许多以仲醇(如异丙醇)为氢供体在 MgO 催化剂或碱性层状双氢氧化物(LDHs)等催化剂上进行醛和酮的氢转移还原的报道,并采用六元环过渡态对反应机理进行了分析。

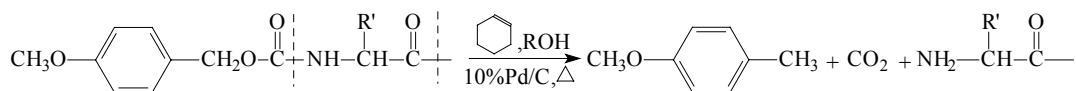
3.1.8 腈还原 氰基的氢转移还原的报道似乎没有规律可循,但一般来讲脂肪族腈的还原要困难一些,需要 Pd/C 催化剂、高温及氢化芳烃作氢供体。

芳腈还原为苯胺是熟知的反应,在室温下,甲酸铵作氢供体, Pd/C 作催化剂可使苯甲腈高选择性地转化为甲苯^[29]。以 Pd/C 作催化剂,甲酸作氢供体,1-苯基四唑基-4-氰基苯基醚为底物,氢转移产物为 4-氰基苯,未发生氰基的还原;在同样条件下,以 3-或 4-硝基苯甲腈作底物,得到只还原了硝基的氨基苯甲腈;而(6-氰基-3-哒嗪基)苯基醚中的氰基则被迅速地还原为氨基甲基^[5]。

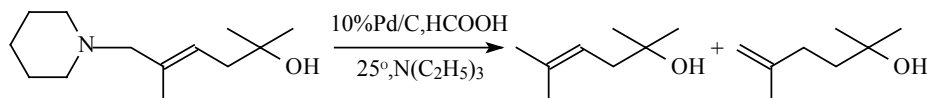
氧代脂肪腈可被用于合成吡啶。1-氰基-4-氧代戊烷氢转移还原为相应的胺后,随即环化生成 2-甲基-3,4,5,6-四氢吡啶^[5],有时此环化产物中的 $\text{C}=\text{N}$ 键也可进一步还原。

3.2 氢解

3.2.1 C-N 键 C-N 键的氢解主要是应用在氨基酸和农药的保护基脱除上,且主要是 *N*-苄氧羰基的脱除,而不是苄胺上苄基的脱除,例如 *N*-苄氧基羰基-*L*-丙氨酸的保护基脱除在 1.5h 内可以完成。此反应中不仅有 C-N 键的裂解,还发生了 C-O 键的裂解,若用 1,3-环己二烯和环己烯则分别需要 8h 和 24h^[16]。



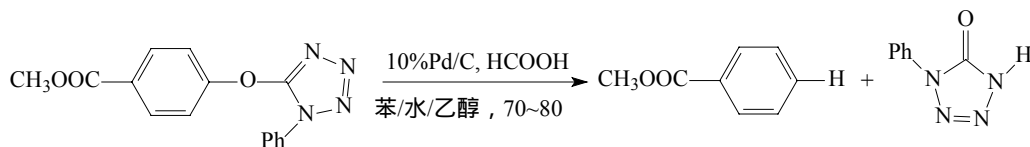
另外,还可用于含烯丙基的叔胺的 C-N 键的氢解,例如:



这里为防止双键的迁移,可采用 Pd/Hg 或 Pd/Pb 催化剂^[22]。

3.2.2 C-O 键 脂肪族化合物的 C-O 键的催化转移氢解可被用作某些氨基酸或农药中的烷氧基羰基保护基的脱除(参见 3.2.1),所存在的问题是此时氢供体比较昂贵。在发现以甲酸及甲酸盐作氢供体也可以在较短的时间内高收率实现此类反应^[18](赖氨酸苄基酯, Pd/C , 甲酸/甲醇, 室温下 10min, 产物赖氨酸甲酸盐, 收率 100%)后,此法才为人们所接受。另外, C-O 键的转移氢解在 *O*-苄基脱保护和醇^[30]、醚^[31]氢解中均有应用。

关于芳香化合物的 C-O 键的氢解,研究得较多的是酚羟基。例如,1-苯基噁唑基苯醚以 Pd/C 为催化剂,在甲酸/苯/水/乙醇体系中于 70~80 °C 下反应 10min 可以得到氢解产物^[5,6]。



3.2.3 C-X 键 C-F 键一般不发生氢转移还原,另外几种 C-X 键氢转移还原的难易次序为: $\text{C-I} > \text{C-Br} > \text{C-Cl}$ 。实际研究得较多且详细的是 C-Cl 键的转移氢解^[32]。

反应中有时希望保留 C-Cl 键,有时则希望其氢解。实验发现,在含有 C-Cl 键的化合物中欲保留 C-Cl 键而还原其它官能团时用次磷酸钠作氢供体较好^[33];若希望脱除 Cl,则可采用其它氢供体,如环己烯^[20]和三甲基甲酸铵^[34]。芳卤的脱除还可以被用于制备不对称的联苯^[35]。

3.2.4 N-N 键 N-N 键极易转移氢解。前面的偶氮苯的氢转移还原不能停留在氢化偶氮苯而直接得到苯胺就说明了这一点。另外, *N*-亚硝基化合物的氢转移还原不能得到肼也为此提供了佐证。

4 结语

CTH 法作为一种有效的有机合成方法,其应用范围广泛,在过去的几十年一直倍受关注。国外在这方面的研究开展的较早,研究范围全面,包括均相、多相反应及机理等的研究。国内虽然开展研究较晚,但起点高。CTH 在开始研究时主要集中在几种小分子物质及适宜的供体及催化剂的探索上。通过大量的研究,目前对 CTH 的机理已经有了基本的认识,但很少有工业化的。究其原因这是由于成本的问题,这主要是因为 CTH 反应用的催化剂多为贵金属,对多相催化剂还存在负载量高的问题;另外,所用的氢供体的多数相对于氢气也不便宜,因此限制了 CTH 法的发展。正是由于成本问题,使得目前关于 CTH 的研究转向了医药及手性化合物等高附加值化合物,而这些方面的反应多使用均相催化剂。相比之下,多相催化剂催化的反应及附加值较低的物质 CTH 合成的研究基本停滞不前。如果能通过催化剂及供体的选择降低反应成本,多相 CTH 还是大有前景的。另外鉴于均相催化剂回收困难等原因,均相催化剂固载化也是将来发展的一个方向。

参考文献

- [1] C L Kibby, H E Swift. *J. Catal.*, 1976, 45:231~241.
- [2] 康汝洪, 马江华, 何书美 等. *催化学报*, 2000, 21(2): 105~108.
- [3] 甄小丽, 韩建荣, 康汝洪 等. *分子催化*, 2000, 14(5): 388~391.
- [4] 陈芬儿, 严琼娇, 邵兰英 等. *离子交换与吸附*, 1999, 15(6): 572~576.
- [5] R A W Johnstone, A H Wilby, I D Entwistle. *Chem. Rev.* 1985, 85: 129~170.
- [6] R A W Johnstone, P J Price. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984: 845~857.
- [7] J B Arterburn, M Pannala, A M Gonzalez et al. *Tetrahed. Lett.*, 2000, 41: 7847~7849.
- [8] M Hayashi, K Yamada, S Nakayama. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1, 2000: 1502~1503.
- [9] E Mizushima, H Ohi, M Yamaguchi et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 149, 1999: 43~49.
- [10] J X Gao, X D Yi, P P Xu et al. *J. Org. Chem.*, 1999, 592: 290~295.
- [11] M D Le Page, B R James. *Chem. Commun.*, 2000: 1647~1648.
- [12] K Everaere, J-F Carpentier, A Mortreux et al. *Tetrahedron: Asymmetry*, 1998, 9: 2971~2974.
- [13] N Tanchoux, C de Bellefon. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2000: 1495~1502.
- [14] D C Gowda, B Mahesh. *Syn. Commun.*, 2000, 30(20): 3639~3644.
- [15] N RAyyanger, A G Lugade, P V Nikrad et al. *Synthesis*. 1981: 640~643.
- [16] A M Felix, E P Heime, T J Lambros et al. *J. Org. Chem.*, 1978, 43: 4194~4196.
- [17] T Nishiguchi, H Imai, Y Hirase et al. *J. Catal.*, 1976, 41: 249~257.
- [18] B ElAmin, G M A G P Royer, G E Means. *J. Org. Chem.*, 1979, 44(19): 3442~3444.
- [19] A Furst, R C Berlo, S Hooton. *Chem. Rev.*, 1965, 65: 51~68.
- [20] I D Entwistle, R A W Johnston, T J Povall. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1, 1975: 1300~1301.
- [21] A S Bajwa, J Slade, O Repič. *Tetrahed. Lett.*, 2000, 41: 6025~6028.
- [22] R A W Johnstone, A H Wilby. *Tetrahedron*, 1981, 37: 3667~3670.
- [23] V Elango, R Sakamuri. *USP*: 5744648, 1998.
- [24] M J Andrews, C N Pillai. *Indian J. Chem.*, 1978: 465~468.
- [25] T Hirashima, O Manab. *Chem. Lett.*, 1975: 259~260.
- [26] L Jicsinsky, R Ivanyi. *Carbohydrate Polymers*, 2001, 45: 139~145.
- [27] G Brieger, T-H Fu. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1976: 757.
- [28] G Brieger, T J Nestrick, T-H Fu. *J. Org. Chem.*, 1979, 44(11): 1876~1878.

- [29] S Rajagopal, M K Anwer, A F Spatola. In: Basava et al. Peptides-Design, Synthesis, and Biological Activity. Boston: Birkhauser, 1994: 11~26.
- [30] G A Olah, G K S Prakash. Synthesis, 1978: 397~398.
- [31] G A Olah, G K S Prakash, S C Narang. Synthesis, 1978: 825.
- [32] S Rajagopal, A F Spatola. J. Org. Chem., 1995, 60: 1347~1355.
- [33] Y Sasson, G L Rempel. Synthesis, 1975: 448~450.
- [34] N A Cortese, R F Heck. J. Org. Chem., 1977, 42: 3491~3494.
- [35] P Bamfield, P M Quan. Synthesis, 1978: 537~538.