

均相催化多相化新进展——氟两相体系

鲁福身 晁建平 杨春育

(北京石油化工学院化工系 北京 102600)

摘 要 氟两相体系实现了均相催化多相化,可以方便地分离溶解在 PFC 中的催化剂。本文综述了氟两相体系及氟合成领域,包括氟溶配体、催化剂和反应物等方面的最新进展。对氟两相体系在烯烃的氢甲酰化反应、硼氢化反应以及其它有机反应中的广泛应用作了讨论。

关键词 氟两相体系 全氟碳化合物 氟溶配体 氟溶催化剂 氢甲酰化 硼氢化

中图分类号: O643.3; O613.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-281X(2001)03-0192-06

Current Development in the Heterogenization of Homogeneous Catalysis——Fluorous Biphase System

Lu Fushen Chao Jianping Yang Chunyu

(Chemical Department, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102600, China)

Abstract The FBS (fluorous biphase system) makes homogeneous catalysis and heterogeneous separation possible and easy to separate the catalysts dissolved in PFC (perfluorocarbons). Current developments in the chemistry of FBS and fluoruous syntheses, including fluoruous soluble ligands, catalysts and reagents are summarized. Numerous applications of FBS in hydroformylation, hydroboration and other organic reactions are also discussed.

Key words FBS (fluorous biphase system); perfluorocarbon; fluoruous soluble ligands; fluoruous soluble catalysts; hydroformylation; hydroboration

一、引 言

随着环保要求的增强,具有高度选择性的有机金属均相络合催化过程引起了人们的关注。均相络合催化的关键是过渡金属催化剂的分离和循环使用。迄今为止,人们越来越倾向于采用均相催化多相化的方法以期实现在简单而温和的条件下对所用有机金属催化剂的分离和重复利用^[1]。

均相催化多相化的方法在原则上可分为两大类:一类是将催化剂固定在高分子或无机载体上的固载化均相催化;另一类是将催化剂动态“担载”在与产物不相溶的水相来实现两相催化。固载化均相催化难以解决金属脱落流失的问题^[2]。与之形成鲜明对比,两相催化体系在保留了均相催化反应条件

温和,可由配体剪裁、控制活性及选择性等特点的同时,又具备多相催化产物与催化剂易分离的优点,成为均相催化领域中最活跃的研究课题之一。

1984年,德国鲁尔化学公司(Ruhrchemie)将水溶性间三苯基膦三磺酸钠(TTPTS/Rh)络合催化的丙烯氢甲酰化制正丁醇过程推向工业应用^[3]。这是均相催化多相化研究的一个突破。但是水/有机两相催化体系的应用受两方面的制约:一是不能用于对水敏感的催化剂、反应物或产物;二是水溶性差的反应物不宜使用。作为水/有机两相催化体系的补充和改进,一种新型的催化体系——氟/有机两相体系见诸报道^[4-8]。本文就近年来氟溶配体和氟/有机两相催化研究的最新进展进行评述,并对其发展动态作一展望。

二、全氟烃溶剂

全氟碳化合物(perfluorocarbon, PFC)是指仅含 C、F(全氟烃)或 C、F、O(全氟醚)以及 C、F、N(全氟胺)原子的饱和有机物。PFC 具有独特的化学惰性、热稳定性和不可燃性,并且无毒无害,是一种良好的非极性反应介质。

高强度的 C—F 键和特殊的电荷分布导致 PFC 的化学惰性和热稳定性,使之可作为惰性溶剂用于化学反应。PFC 的分子间作用力低,与一般的溶剂(水、甲苯、THF、丙酮和乙醇等)的分子间作用力有显著的不同,因此,两者难以混溶或完全不溶^[9,10]。

早在 1940 年,液体 PFC 作为溶剂在分离铀的同位素中首次获得应用^[11]。但是,自首次使用后的半个多世纪,一直没有得到很好的利用。1993 年, Zhu D W 发表文章,介绍了 PFC 作为惰性介质在有机合成中的应用^[12]。指出 PFC 可用于反应条件剧烈、含不稳定试剂或者必须从溶液本体分离低沸点产物的化学反应。在烯胺制备及敏感物质的酯转移反应中,用 PFC 溶剂代替一般有机溶剂后,反应速率和产率得到提高,而且产物纯净,易于分离。此后,以 PFC 作反应介质的研究成果不断发表^[13-20]。如:链烃溴化反应^[16],苯并三唑衍生物的制备反应^[17],烯炔氧化反应^[18,19],以及有机硼烷氧化成醇的反应^[20]等。

许多气体,如 O₂、N₂、H₂ 和 CO₂ 等,都易溶于 PFC 溶剂。因此 PFC 特别适合有气体参与的化学反应,如氢甲酰化反应^[21]、炔氧化反应^[22]以及烯炔加氢反应^[23]等。

三、氟/有机两相催化体系

1. 基本原理

由氟相和有机相组成的两相体系,其原理是基于氟碳化合物微弱的分子作用力而导致的与大多数有机溶剂的不溶性。常温下,PFC 与大多数有机溶剂或水几乎完全不溶,但是随着温度的升高,非氟溶剂在 PFC 中的溶解度急剧上升^[24]。某些氟/有机两相体系在升温时转化为均相体系。例如:含有正己烷(3ml)、甲苯(1ml)和 *c*-C₆F₁₁CF₃(PFMC, 3ml)的氟/有机体系在 36.5℃ 时转变为均相体系^[4]。

据此性质,可由配体的改性合成氟溶过渡金属催化剂。催化剂“锚定”在氟相,而反应物或目标产物溶于有机相。升温,氟/有机两相体系变成均相反应体系;反应后降温,催化剂和产物自动居于氟/有机

两相,可用分相的方法分离,基本原理如图 1 所示。从反应体系中分离出的氟溶催化剂不需纯化即可用于下步反应,在很大程度上简化了贵金属的分离回收步骤。

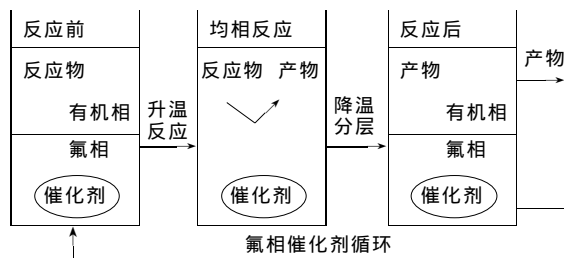


图 1 氟/有机两相催化基本原理示意图

2. 配体改性

在配体上引入足够数目和适当大小的氟化分子片断后,过渡金属络合物即可形成氟/有机两相体系。最有效的氟化片断是线形的或略有支链的全氟代烷烃(可含有杂原子 O, S, N, P 等)。由于 F 原子的强吸电子效应,氟化片断的引入将大大改变中心原子的电子性质,进而影响催化剂的活性。因此要在氟化链前插入适当的隔离基团来减弱或消除这种吸电子效应。计算表明,配体中隔离基团(—CH₂—)和 —CF₂—基团的数目可简单表示为 P[(CH₂)_x(CF₂)_yCF₃]₃ (x=0, y=2-4 或 x=0-5, y=2),中心原子的电子性质可通过改变次甲基(—CH₂—)的数目来调整。

全氟化乙基链作为长氟化烷基链的模型,当有 3 个次甲基(x=3)时, P[(CH₂)_x(CF₂)_yCF₃]₃ 与 P[(CH₂)₃CH₃]₃ 电子性质的差异已经很小,此时氟化链对 P 原子的吸电子影响基本可以忽略。

表 1 膦配体电子和物理性质

膦配体	P Mulliken 电荷分布 [q]	P 孤对 电子能级 [eV]	质子 化能 [eV]	P-H 键长 [Å]	H-P-L 键角 [度]
P[CF ₂ CF ₃] ₃	0.83	-11.7	-6.5	1.189	85.9
P[CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₃] ₃	0.83	-11.7	-6.4	1.192	85.4
P[CH ₂ CF ₂ CF ₃] ₃	0.62	-10.6	-7.7	1.205	86.3
P[(CH ₂) ₂ CF ₂ CF ₃] ₃	0.48	-9.9	-8.3	1.218	92.3
P[(CH ₂) ₃ CF ₂ CF ₃] ₃	0.40	-9.5	-8.6	1.225	91.8
P[(CH ₂) ₄ CF ₂ CF ₃] ₃	0.38	-9.3	-8.8	1.226	92.0
P[(CH ₂) ₅ CF ₂ CF ₃] ₃	0.36	-9.2	-8.9	1.228	91.8
P[(CH ₂) ₂ CH ₂ CH ₃] ₃	0.33	-8.7	-9.3	1.230	91.7
PPh ₃	0.67	-9.0	-9.9	1.226	61.6

带氟链的芳基反应物或催化剂配体,如果芳基上的 C—H 和氟化链上的 C—F 可产生偶极-偶极相互作用,进而可溶于一般的有机溶剂中,这样的芳基配体不适合于氟两相体系。

膦类^[4,25,26]、亚磷酸盐^[4]、卟啉^[4,27-30]、酞菁^[4,31]、二酮盐^[32]、三吡唑硼酸盐^[33]、二吡啶^[34]和环戊二烯^[36]，以及 1,4,7-三氮环壬烷^[22]等配体通过氟改性可用于氟两相体系。

许多过渡金属的氟溶络合物也相继合成并做了光谱分析，如 Rh(CO){P[CH₂CH₂(CF₂)₅CF₃]₃}^[4]、氟溶卟啉与 Co、Fe 及 Mn 的金属络合物^[27-30]、ClRh{P[CH₂CH₂(CF₂)₅CF₃]₃}^[35]、氟溶环戊二烯与过渡金属络合物^[36]以及 ClM(CO){P[CH₂CH₂(CF₂)₅CF₃]₃}₂ (M=Ir^[37,38], Rh^[39])。

3. 配合物在氟相的分配系数

一般来说，中性的氟溶过渡金属催化剂 M_x{L[(R)_n(R_f)_m]_y}_z 至少有一个金属中心 M 和一个与之配合的含氟配体 L[(R)_n(R_f)_m]_y。此配体包括碳氢域(R)_n (可含有其它杂原子 O、S、N、P 等)和碳氟域(R_f)_m。n、m 不同，催化剂的催化活性也就不同。

配合物在氟相中的分配系数 P_{FBS} (= C_{fluorous phase}/C_{other phase}) 取决于碳氢域和碳氟域的类型及相对大小。随着配体上氟化链数目、长度的加大，碳氟域不断增大，有机金属络合物在氟相的分配系数也急剧增大^[40]。

表 2 配合物在 c-C₆F₁₁CF₃/甲苯中的分配系数

络合物	分子量	F 含量 (%)	分配系数
1	750	53.2	1.8
2	741	53.8	0.8
3	1278	65.3	20
4	1813	62.9	29
5	2274	65.2	83
6	3348	66.4	190

由上表可知，当 F 原子的总质量占整个配合物质量的 60% 以上时，氟化链的数目是影响配合物分配系数的重要因素。这是因为氟化链数目的增多，屏蔽了碳氢域与其自身或非氟组分的相互作用，从而提高了氟溶性。

四、氟/有机两相体系中的反应

1. 氢甲酰化反应

过渡金属催化的烯烃氢甲酰化反应是制醛的重要反应。在不降低催化活性的前提下，从高碳醛(C_n>7)中分离三苯基膦改性的铑催化剂(Rh/PPh₃)₃ 是此过程的难题。在水/有机两相体系中，采用经 P(m-C₆H₄SO₃Na)₃ 改性的水溶性铑催化剂^[2]可简化醛的分离，并获得工业化应用。由于催化反应发生在水相，高碳烯(C_n>7)的低水溶性限制了它的进一步应用。采用氟/有机两相体系可很好地解决这个问题^[21]。

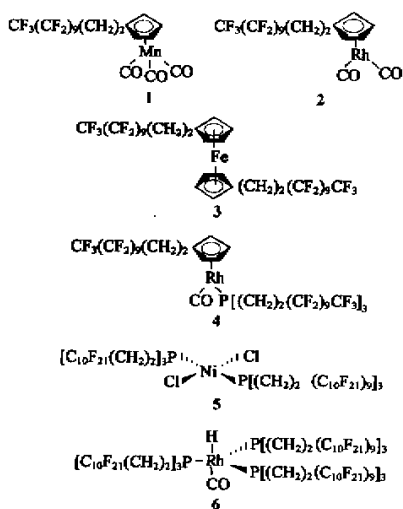
氟改性的铑催化剂在 1-癸烯的氢甲酰化反应中得到满意的结果。对 Rh/P[CH₂CH₂(CF₂)₅CF₃]₃、Rh/P[(CH₂)₇CH₃]₃ 及 Rh/PPh₃ 三种催化剂的催化活性和选择性做了对比。反应条件如下：

温度：100℃；压力：1.1MPa；CO/H₂ 体积比 1:1；溶剂：甲苯/C₆F₁₁CF₃ (体积比 1:1)。

在上述条件下，这三种催化剂都是均相催化。在 Rh/P[CH₂CH₂(CF₂)₅CF₃]₃ 催化下，反应速率受膦配体的抑制。随配体浓度的升高，反应速率下降，但正/异比逐渐增大^[21]。

表 3 配体对催化剂活性和选择性的影响

配体	转化频率/ [1-癸烯] (L/mol)/s	选择性, %			
		n/i	醛	异构化	癸烷
P[CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₅ CF ₃] ₃	0.53	3.2	91.1	8.9	0.4
PPh ₃	6.27	3.2	91.8	8.2	0.0
P[(CH ₂) ₇ CH ₃] ₃	0.22	2.3	96.4	3.6	0.0



研究表明，HRh(CO){P[CH₂CH₂(CF₂)₅CF₃]₃} 在氟溶剂中的结构与 HRh(CO)(PPh₃)₃ 在甲苯中及 HRh(CO)[P(m-C₆H₄SO₃Na)₃] 在水中的结构相似。Rh/P[CH₂CH₂(CF₂)₅CF₃]₃ 的选择性与 Rh/PPh₃ 相当，但催化活性比 Rh/PPh₃ 低一个数量级，与其非氟类似物 Rh/P[(CH₂)₇CH₃]₃ 相当。这说明配体 P[CH₂CH₂(CF₂)₅CF₃]₃ 的电子性质与 P[(CH₂)₇CH₃]₃ 类似。两个次甲基 CH₂ 的插入确实屏蔽了氟原子的强吸

电子作用,维持了催化活性。

在此反应中,氟溶剂催化剂的易循环性也得到了验证。每次反应完成,降温后醛与催化剂自动居于有机相和氟相,上层产品虹吸分离,氟相继续循环反应。经过 9 次反应循环,1-癸烯的 TON [turnover number: 醛(mol)/Rh(mol)] 达到 35 000,仅有 1.18×10^{-6} [Rh(mol)/醛(mol)] 的 Rh 流失进入有机相^[21]。

表 4 Rh/P[CH₂CH₂(CF₂)₅CF₃]₃ 催化剂的循环性能

循环	Rh in the reactor (μmol)	转化频率/[1-癸烯] (L/mol)/s	选择性, %			
			n/i	醛	异构化	癸烷
1	15.626	0.279	4.47	91.5	7.83	0.7
2	15.544	0.315	4.09	89.4	9.86	0.7
3	15.455	0.379	3.94	89.3	10.1	0.6
4	15.375	0.356	3.76	89.5	9.93	0.6
5	15.304	0.384	3.64	89.1	10.30	0.6
6	15.226	0.419	3.59	89.0	10.33	0.6
7	15.139	0.496	3.51	88.9	10.57	0.5
8	15.060	0.484	3.57	88.3	11.01	0.6
9	14.976	0.488	3.51	88.3	11.03	0.6

用高沸点的氟溶剂 FC-70(全氟代三苯基胺及其异构体),Rh/P[CH₂CH₂(CF₂)₅CF₃]₃ 也可用于乙烯的连续氢甲酰化反应。在 60 天的使用中,它的稳定性高于 Rh/PPh₃。

Rh/P[CH₂CH₂(CF₂)₅CF₃]₃ 是第一个既可催化低碳烯又可催化高碳烯氢甲酰化反应的催化剂。而且催化剂容易分离循环,仅有微量的催化剂流失。

2. 硼氢化反应

氟改性的铑催化剂 ClRh{P[CH₂CH₂(CF₂)₅CF₃]₃}₃ 也可用于烯烃和炔烃的硼氢化反应^[35,41](图 2)。

烯烃、儿茶酚硼烷和溶有催化剂的 CF₃C₆F₁₁ 在搅拌下发生反应(40℃,多相条件)。烷基硼烷经有机溶剂萃取后与 H₂O₂/NaOH 反应成醇,产率达到 77%—90%(11 种试样)^[41]。对降冰片烯(反应时间 1h),TON 为 854,催化剂经三次循环使用,催化剂的活性没有降低,TON 达 2 409。原子吸收分析表明,每个循环铑催化剂的流失率为 0.4%,即 4.5×10^{-6} 催化剂(mol)/加成产物(mol)。

引入更长或带有支链的氟片断可减小催化剂在非氟相的分配系数,减少催化剂的流失。

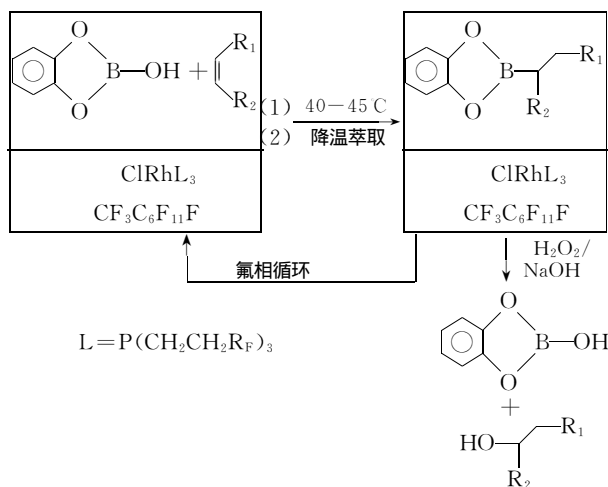


图 2 ClRh{P[CH₂CH₂(CF₂)₅CF₃]₃}₃ 催化的硼氢化反应

3. 炔氧化反应

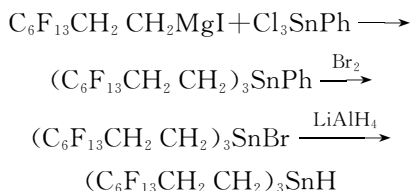
PFC 的溶氧能力高,抗氧化性强,所以特别适合氧化反应。而且大多数氧化反应生成极性产物,难溶于非极性的 PFC。这可简化分离提纯步骤。氟溶剂铑/酞菁络合催化的环己烯氧化反应^[5]、Mn/三-N-[(CH₂)₂(CF₂)₇CF₃]₃-1,4,7-三氮杂环壬烷络合催化的炔氧化反应^[22]以及 K[Ru(C₇F₁₅COCHCOC₇F₁₅)₂]₃ 的烯烃氧化反应^[32]都取得了满意的结果。在循环过程中,仅有微量的催化剂流失。

五、氟合成

由于氟介质非极性的特点,强极性的反应物在氟两相体系中的反应速率较低。Curran 等人提出了“氟合成”方法^[7,8,43-50]来合成、分离、回收和提纯反应体系中的各组分。

用既可溶解氟反应物又可溶解非氟反应物的溶剂(溶解度大于 1mmol)作反应介质,如:氟溶剂 C₆H₅CF₃(BTF)、CF₃CH₂OH、CF₃C₆H₄CF₃ 或者杂化溶剂 BTF/CH₂Cl₂、BTF/醚等,反应结束后蒸发溶剂,再加入不混溶的氟相、有机相和水相分别萃取氟溶物、有机物和水溶物。

Curran 首次合成了有机锡复合物(C₆F₁₃CH₂CH₂)₃SnH,并用之于计量反应中^[7,8]。



BTF/*t*-BuOH 介质中,1-溴金刚烷由(C₆F₁₃CH₂CH₂)₃SnH(用量 10%)和 NaCNBH₃(1.3 当量)催化还原。反应完成后蒸发溶剂,产物经三相萃取分

离;水除去无机盐; CH_2Cl_2 萃取金刚烷;PFMC 回收 ($\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2$) $_3\text{SnH}$ 。经 ^1H NMR 和 ^{19}F NMR 分析, CH_2Cl_2 相没有检测到氟化物。同样,氟相没有检测到金刚烷。氟相萃取液经 5 次循环使用,产率没有明显的降低。当 ($\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2$) $_3\text{SnH}$ 用量降至 1% 时,1-溴金刚烷仍可被还原。

除此之外, ($\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2$) $_3\text{SnH}$ 还可用于烷基金属对链烯的自由基加成反应、卤代烃的羟甲基化反应以及氟溶芳基锡与卤代烃的 Stille 交联反应等^[7,8,45,46]。其它氟反应物在诸如组合有机合成、Ugi 反应和 Biginelli 反应中也有应用^[7,8,48,50]。

六、结论与前景

虽然氟反应体系仍处于初始阶段,许多研究成果表明氟催化剂和氟反应物在有机合成上的应用潜力巨大。PFC 特殊的物理和化学性质对合成反应产生积极影响,能提高产率,增强反应活性和选择性。更重要的是它可在温和的条件下实现反应物或催化剂与目标产物的完全分离,大大拓宽了过渡金属催化剂在工业过程中的适用性。据此可设计合成高选择性催化剂和新型反应物,或者对现有催化剂及反应物改性使之适用于氟相反应体系。

在引入合适数目、适当大小的氟化链后,许多反应物和催化剂可溶于 PFC 溶剂。为了减弱或消除 F 原子的强吸电子作用,必须在氟化片断前插入 2—3 个次甲基基团,以维持反应活性或催化活性不变。

氟反应体系工业化应用仍然面临两大障碍:(1) PFC 的应用可能造成的环境影响(PFC 在空气中的寿命长达千年^[51]);(2) 氟反应物及氟催化剂的昂贵性。因此,工业规模的氟反应体系(如:消除泄露、污水的全封闭循环等)必须深入研究。此外,还要探求氟反应物和氟催化剂经济有效的合成方法,如开发用于不对称合成的手性反应物和催化剂^[52],以催化剂循环利用带来的效益补偿最初的合成耗费。

随着人们对氟反应体系的深入研究,它将在有机合成上获得更广泛的应用。

参 考 文 献

[1] 郑晓来(Zhen X L), 蒋景阳(Jiang J Y), 王兵(Wang B), 金子林(Jin Z L). 化学进展(Progress in Chemistry), 1997, 9(2): 111—122

[2] Herrmann W A, Kohlpainter C W. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1993, 32:1524—1544

[3] Kuntz E. 万方数据, 1987, 17:570—575

[4] Horvath I T, Rabai J. Science, 1994, 266(1):72—75

[5] Horvath I T, Rabai J. US 5 463 082

[6] Horvath I T. Acc. Chem. Res., 1998, 31:641—650

[7] Curran D P, Hadida S, Hoshino M, et al. US 5 777 121, 1998

[8] Curran D P, Hadida S, Hoshino M, et al. WO 98/00 376, 1998

[9] Grosse A, Cady G H. Ind. Eng. Chem., 1947, 39:367—374

[10] Munson M S B. J. Phys. Chem., 1964, 68:796

[11] Brice T J. in Fluorine Chemistry (ed. Simons J H). New York: Academic Press, 1950

[12] Zhu D W. Synthesis, 1993, (10):953—954

[13] Nakamura T, Yabe A. Chem. Lett., 1995, 533—534

[14] Klement I, Knochel P. Synlett, 1995, (12):1113—1114

[15] Zhu D W. Macromolecules, 1996, 29:2813—2817

[16] Pereira S M, Savage G P, Simpson G W. Synth. Commun., 1995, 25(7):1023—1026

[17] Katritzky A R, Toader D, Jiang J. Org. Prepn. Proc. Int., 1995, 27(2):179—184

[18] Chambers R D, Standford G, Shah A. Synth. Commun., 1996, 26(10):1861—1866

[19] Pozzi G, Montanari F, Rispens M T. Synth. Commun., 1997, 27(3):447—452

[20] Klement I, Knochel P. Synlett, 1996, (8):1004—1006

[21] Horvath I T, Kiss G, Cook R A, et al. J. Am. Chem. Soc., 1998, 120(13):3133—3143

[22] Vincent J M, Rabion A, Yachandra V K, et al. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1997, 36(21):2346—2349

[23] Rutherford D, Juliette J J J, Rocaboy C, et al. Catalysis Today, 1998, 42:381—388

[24] Grosse A V, Cady G H. Ind. Eng. Chem., 1947, 39:3690

[25] Kampa J J, Nail J W, Lagow R J. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1995, 34(11):1241—1244

[26] Tamborski C, Snyder C E Jr, Christian J B. US 4 454 349, 1984

[27] Pozzi G, Colombani I, Miglioli M, et al. Tetrahedron, 1996, 52(36):11879—11888

[28] Pozzi G, Colombani I, Miglioli M, et al. Tetrahedron, 1997, 53(17):6145—6162

[29] Pozzi G, Montanari F, Quici S. Chem. Commun., 1997, (1):69—70

[30] Dimagno S G, Williams R A, Therien M J. J. Org. Chem., 1994, 59(21):6943—6948

[31] Keller T M, Griffith J R. J. Fluorine Chem., 1978, 12:73—77

[32] Klement I, Lutjens H, Knochel P. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1997, 36(13/14):1454—1456

[33] Dias H V R, Kim H J. Organometallics, 1996, 15:5374—5379.

[34] Garelli N, Vierling P. J. Org. Chem., 1992, 57:3046—3051

[35] Juliette J J J, Horvath I T, Gladysz J A. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1997, 36(15):1610—1612

[36] Hughes R P, Trujillo H A. Organometallics, 1996, 15(2): 286—294

- [37] Guillevic M A, Arif A M, Horvath I T, et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, 36(15):1612—1615
- [38] Guillevic M A, Rocaboy C, Arif A M, et al. *Organometallics*, 1998, 17:707—717
- [39] Fawcett J, Hope E G, Kemmitt R D W, et al. *Chem. Commun.*, 1997, (12):1127—1128
- [40] Herrera V, de Rege P J F, Horvath I T, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, 1998, 1:197—199
- [41] Juliette J J J, Rutherford D, Horvath I T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121:2696—2704
- [42] Curran D P, Hadida S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118(10):2531—2532
- [43] Ryu I, Niguma T, et al. *Tetrahedron Lett.*, 1997, 38(45):7883—7886
- [44] Curran D P, Hadida S, He M. *J. Org. Chem.*, 1997, 62(3):450—451
- [45] Curran D P, Hashino M. *J. Org. Chem.*, 1996, 61(19):6840—6841
- [46] Larhed M, Hashino M, et al. *J. Org. Chem.*, 1997, 62(16):5583—5587
- [47] Hashino M, Degenkolb P. *J. Org. Chem.*, 1997, 62(24):8341—8349
- [48] Studer A, Hadida S, et al. *Science*, 1997, 275(6):823—826
- [49] Studer A, Curran D P. *Tetrahedron*, 1997, 53(19):6681—6696
- [50] Studer A, Jeger P, et al. *J. Org. Chem.*, 1997, 62(9):2917—2924
- [51] Ravishankara A R, Solomon S, et al. *Science*, 1993, 259:194
- [52] Pozzi G, Cinato F, Montanari F, et al. *Chem. Commun.*, 1998, (8):877—878

田 万方数据
WANFANG DATA