



厦门大学学报(自然科学版)
Journal of Xiamen University(Natural Science)
ISSN 0438-0479,CN 35-1070/N

《厦门大学学报(自然科学版)》网络首发论文

题目: 手性环状 P_2N_4 -型配体/钴簇合物催化芳香酮的不对称氢化反应
作者: 王哲, 李岩云, 高景星
收稿日期: 2019-05-08
网络首发日期: 2019-07-30
引用格式: 王哲, 李岩云, 高景星. 手性环状 P_2N_4 -型配体/钴簇合物催化芳香酮的不对称氢化反应. 厦门大学学报(自然科学版).
<http://kns.cnki.net/kcms/detail/35.1070.N.20190730.0912.002.html>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

手性环状 P₂N₄-型配体/钴簇合物催化芳香酮的不对称氢化反应

王哲, 李岩云[✉], 高景星

(厦门大学化学化工学院, 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 福建 厦门 361005)

[✉]通信作者 yanyunli@xmu.edu.cn

摘要 近年来, 设计开发新型高效的手性非贵金属催化剂已引起了人们的广泛关注。本研究从廉价易得的钴络合物出发, 将其与新型手性胺膦配体原位形成的催化体系用于芳香酮的不对称氢化反应中, 并考察了温度、氢气压力、添加剂用量等对催化反应的影响。结果表明, 以氢气作为氢源, KOH 存在的条件下, 手性环状 P₂N₄-型配体 L5 与钴簇合物 Co₄(CO)₁₂ 原位形成的体系能有效催化多种芳香酮的不对称氢化反应, 获得较高的转化率, 相应产物手性醇的对映选择性最高可达 90% ee (enantiomeric excess, 对映体过量)。

关键词 不对称氢化; 钴络合物; 芳香酮; 手性配体

中图分类号 O643.32

文献标志码 A

DOI: 10.6043/j.issn.0438-0479.201905005

Asymmetric hydrogenation of aromatic ketones catalyzed by chiral cyclic P₂N₄-type ligand/cobalt cluster

WANG Zhe, LI Yanyun[✉], GAO Jingxing

(National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols-Ethers-Esters, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract Recently, the design and development of novel efficient chiral cheap metal catalysts have attracted more and more attentions. Herein we reported the cobalt-catalyzed asymmetric hydrogenation of aromatic ketones. The catalytic system generated *in situ* from chiral cyclic P₂N₄-Type ligand L5 and Co₄(CO)₁₂ exhibited high catalytic activity and enantioselectivity for various ketones, giving corresponding optical active alcohols with up to 90% ee. The effects of reaction conditions, such as initial hydrogen pressures, temperature and the amount of KOH, on asymmetric hydrogenation were also investigated.

Key words asymmetric hydrogenation; cobalt complex; aromatic ketones; chiral ligands

手性醇具有重要的应用价值, 是医药、农药、香料等化学品生产过程中的重要中间体^[1]。一直以来, 过渡金属催化的前手性酮类的不对称还原反应是生产手性醇的重要途径之一^[2]。目前在酮类的不对称还原反应中使用较多的是贵金属催化剂^[3-6], 如钌、铑、铱、钯等, 由于贵金属存在储量低、价格高、毒性大等诸多缺点, 使得研究者们期望寻求储量丰富、廉价易得的非金属催化剂来代替它们^[7]。

作为地壳中储量丰富的金属元素之一, 钴价格低廉而且环境友好, 因此吸引了众多研究者的关注^[8-9]。在目前报道的钴催化酮类化合物的不对称还原反应中, 研究较多的为硼氢化反应^[10-11]和氢硅烷化反应^[12-13]。但是这些反应中还原性试剂用量大, 后续处理比较繁琐。相比而言, 手性钴催化剂用于酮的不对称转移反应和不对称氢化反应的例子则不多见。1997年, Robterhalle 等^[14]以异丙醇作为氢源, 用手性钴络合物催化苯乙酮的不对称转移氢化反应, 获得中等程度的对映选择性 (58% ee),

然而催化剂活性很低。之后, 本研究小组^[15]将手性胺膦配体与钴络合物原位形成的催化体系应用于上述反应, 产物苯乙醇的对映选择性达到 63% ee。最近, 本研究小组^[16]以氢气作为氢源, 将手性钴络合物用于催化多种芳香酮的不对称氢化反应, 获得了较好的催化活性和对映选择性。迄今为止, 设计开发新型高效的手性钴催化剂用于酮的不对称还原反应仍然是一个极具挑战性的课题。本研究从廉价易得的钴络合物出发, 将其与多种手性配体 (图 1) 原位形成的催化体系用于芳香酮的不对称氢化反应中, 并考察温度、氢气压力、添加剂用量等对催化反应的影响。

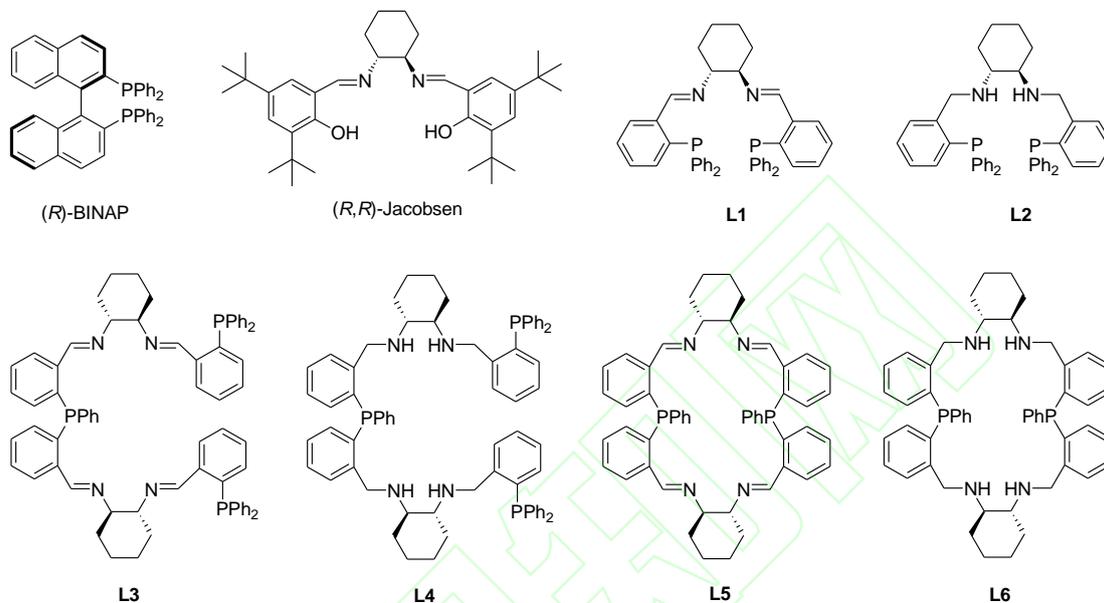


图 1 手性配体
Fig. 1 Chiral ligands

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

底物芳香酮及 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ 均为 Alfa 公司产品, 其余试剂为国产分析纯, 氢气和氮气购自福建林德气体有限公司, 溶剂甲醇经格式反应除水处理后使用。如无特别说明, 反应均在水无氧条件下完成。

气相色谱仪: 上海锐敏仪器有限公司 GC2060 色谱, 手性色谱柱为 chiral CP-Chirasil-Dex CB column; 分析天平: 赛多利斯 TE124S。

1.2 芳香酮的不对称氢化反应的一般实验步骤

称取 0.01 mmol 手性配体与 0.01 mmol 钴络合物, 加入至 100 mL 高压釜中, 随后用注射器向高压釜中加入 20 mL 甲醇, 充放氢气洗釜 3 次。通入 2 MPa 氢气, 60 °C 下搅拌 1 h。然后在氢气氛围下, 加入 1 mmol 底物和一定量碱, 在一定温度和氢气压力下反应 24 h。待反应结束后, 将高压釜冷却至室温, 在通风橱中小心地将氢气放出。打开釜, 将产物过柱后, 经气相色谱测定转化率和対映选择性。

2 结果与讨论

2.1 钴络合物催化苯丙酮的不对称氢化反应

手性催化剂大多由手性配体和中心金属组成, 其中手性配体在不对称催化反应中发挥不对称诱导作用, 使之产生对映选择性^[17]。本研究选择苯丙酮作为模型底物, 以氢气作为氢源, 将钴络合物与多种手性配体原位生成的催化体系应用于苯丙酮的不对称氢化反应 (图 2), 考察其催化性能, 结果如

表 1 所示。由表 1 可知, 当体系中不加任何手性配体或钴络合物时, 苯丙酮的不对称还原加氢反应无法进行(序号 1 和 2)。之前有研究报道, 手性配体 2,2'-双-(二苯膦基)-1,1'-联萘(BINAP)与贵金属形成的催化体系能有效催化酮类化合物的不对称氢化反应^[18-19]。然而在本研究的实验条件下, 其与钴簇合物 Co₄(CO)₁₂形成的催化体系表现出较低的活性, 转化率只有 18% (序号 3)。手性配体 N,N-双(3,5-二叔丁基水杨基)-1,2-环己二胺(即 Jacobsen 配体)与钴络合物形成的催化体系在环氧丙烷的动力学拆分反应中具有良好的性能, 相应的产物可以获得高于 95% ee 的对映选择性^[20-21]。但是对于苯丙酮的不对称加氢反应, (R,R)-Jacobsen/Co₄(CO)₁₂ 体系则几乎不具有催化活性(序号 4)。手性配体 L1~L6 是本研究小组自行设计合成的手性开链或环状胺膦配体, 其与钐、铈、铟、铁等过渡金属络合物形成的催化体系能有效用于酮的不对称转移氢化和不对称加氢反应, 获得高的催化活性及产物对映选择性^[22-26]。将手性配体 L1~L6 用于钴催化苯丙酮的不对称氢化反应时, 发现 Co₄(CO)₁₂ 分别与开链配体 L1、L2 和 L3 形成的催化体系几乎均不具有催化活性(序号 5~7)。开链配体 L4 和环状配体 P₂(NH)₄-型配体 L6 在本研究的实验条件下则表现出较低的催化活性和中等程度的对映选择性(序号 8 和 10)。有趣的是, 环状 P₂N₄-型配体 L5 与 Co₄(CO)₁₂ 形成的原位催化体系能顺利实现苯丙酮的不对称还原, 获得接近完全的转化和高的对映选择性(86% ee, 序号 9)。配体 L5 与 L6 具有相似的环状结构, 不同之处在于 L5 为亚胺-膦配体而 L6 则为胺膦配体。由此可知, 环状 P₂N₄-型配体 L5 有利于与钴簇合物 Co₄(CO)₁₂ 发生相互作用, 从而在催化循环过程中有效实现不对称诱导。

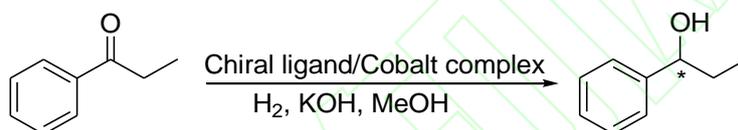


图 2 钴催化苯丙酮不对称氢化反应
Fig. 2 Asymmetric hydrogenation of propiophenone catalyzed by cobalt catalytic system

接下来选择不同的钴络合物分别与手性配体 L5 形成原位催化体系, 考察其对苯丙酮不对称氢化的影响。从表 1 可以看出, 当体系中仅有手性配体而不加钴络合物时, 苯丙酮的不对称氢化反应依旧无法进行(序号 11)。双核钴簇合物 Co₂(CO)₈ 与 L5 形成的催化体系表现出较低的催化活性和对映选择性(序号 12)。当一些常见的二价钴化合物作为催化剂前驱体时, 只有 Co(NO₃)₂ 表现出中等程度的催化活性和对映选择性(序号 13~16)。上述结果表明, 四核钴簇合物 Co₄(CO)₁₂ 更易于与手性环状胺膦配体 L5 互相匹配, 从而表现出更高的催化活性和对映选择性。

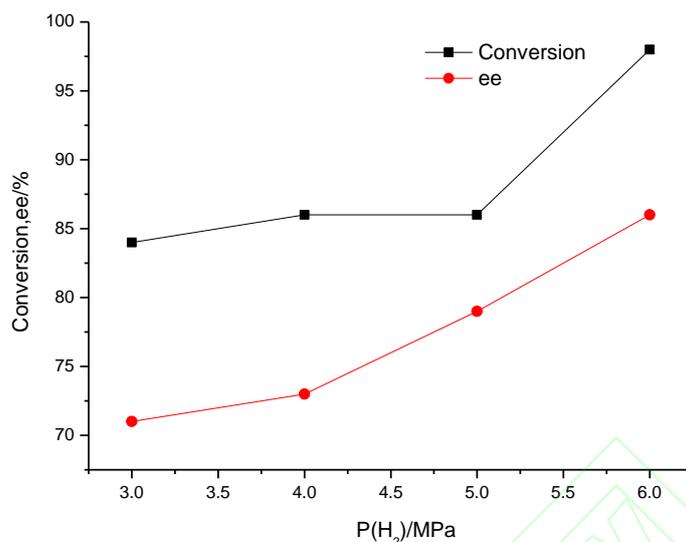
表1 钴络合物催化苯丙酮的不对称氢化反应
Tab. 1 Asymmetric hydrogenation of propiophenone catalyzed by cobalt complexes

序号	手性配体	钴络合物	转化率/%	ee/%
1	无	无	n. r	
2	无	Co ₄ (CO) ₁₂	n. r	
3	(R)-BINAP	Co ₄ (CO) ₁₂	18	3
4	(R,R)-Jacobsen	Co ₄ (CO) ₁₂	n. r	
5	L1	Co ₄ (CO) ₁₂	n. r	
6	L2	Co ₄ (CO) ₁₂	n. r	
7	L3	Co ₄ (CO) ₁₂	n. r	
8	L4	Co ₄ (CO) ₁₂	21	43
9	L5	Co ₄ (CO) ₁₂	98	86
10	L6	Co ₄ (CO) ₁₂	24	47
11	L5	无	n. r	
12	L5	Co ₂ (CO) ₈	25	31
13	L5	CoCl ₂	n. r	
14	L5	CoBr ₂ ·xH ₂ O	18	37
15	L5	Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O	36	51
16	L5	Co(NO ₃) ₂	64	65

注: 反应条件为 1 mmol 苯丙酮, 0.01 mmol 手性配体, 0.01 mmol 钴络合物, 2 mmol KOH, 20 mL 甲醇, 反应温度 120 °C, 氢气压力 6 MPa, 反应时间 24 h, n. r 表示不发生反应.

2.2 反应条件对苯丙酮不对称氢化的影响

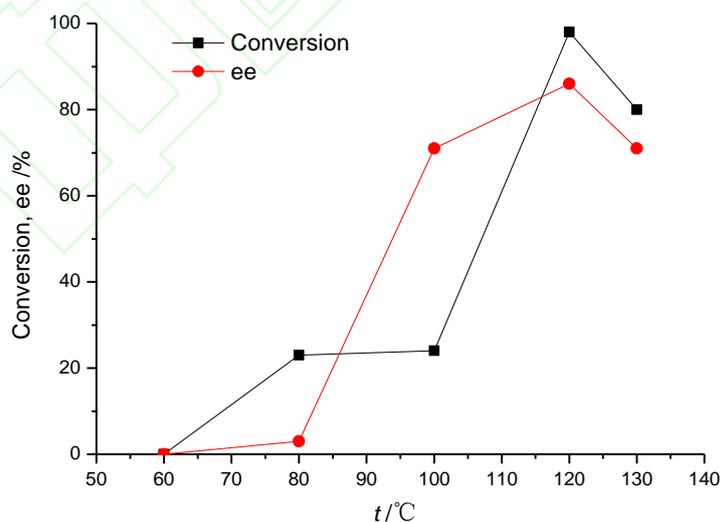
初步研究结果表明, 环状 P₂N₄-型配体 L5 与 Co₄(CO)₁₂ 原位形成的催化体系能有效用于苯丙酮的不对称氢化反应, 获得高的催化活性和对映选择性, 因此进一步考察不同反应条件对该反应的影响。在以氢气作为氢源的加氢反应中, 不同的氢气压力会影响反应进行的程度。一般来说, 氢气压力增大, 反应更有利于向产物生成方向移动, 但是过高的压力既不经济也不安全。本研究首先考察不同氢气压力对 L5/Co₄(CO)₁₂ 体系催化苯丙酮不对称氢化的影响, 结果如图 3 所示。由图可知, 当氢气压力为 3 MPa 时, 苯丙酮的转化率为 84%, 产物苯丙醇的对映选择性为 72% ee。随着氢气压力增加, 催化体系的活性和产物的对映选择性也逐渐提高。当氢气压力为 6 MPa 时, 底物苯丙酮能够接近完全转化, 产物对映选择性为 86% ee, 因此选择氢气压力为 6 MPa。



反应条件为 1 mmol 苯丙酮, 0.01 mmol 手性环状胺膦配体 L5, 0.01 mmol Co₄(CO)₁₂, 除压力之外的其余反应条件同表 1.

图 3 氢气压力对苯丙酮不对称氢化反应的影响
Fig. 3 The effects of initial hydrogen pressures on asymmetric hydrogenation of propiophenone

温度是影响化学反应进行的一个重要因素。就不对称氢化反应而言, 反应温度较低时催化剂活性一般较低, 反应不易发生; 随着温度的升高, 反应转化率会逐步上升, 然而过高的温度有可能引起催化活性物种分解或产生副反应从而导致反应选择性下降, 图 4 反映了不同温度对 L5/Co₄(CO)₁₂ 体系催化苯丙酮不对称氢化反应的影响。当反应温度低于 60 °C 时, 苯丙酮不对称氢化反应不能发生。当反应温度升高至 80 °C 时, 催化体系表现出低的活性和对映选择性; 继续升高反应温度到 100 °C 时, 产物对映选择性迅速提高至 71% ee 而催化活性几乎不变; 随着温度进一步升高, 苯丙酮的转化率和产物对映选择性均有不同程度上升。当反应温度为 120 °C 时, 苯丙酮的不对称氢化反应能够顺利进行, 获得 98% 转化, 产物的对映选择性达到 86% ee; 之后随着温度升高, 催化活性和产物对映选择性则均有所下降。

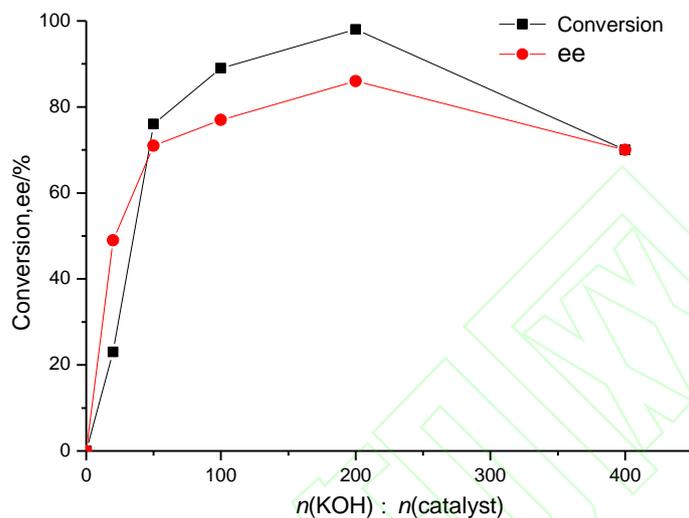


反应条件为 1 mmol 苯丙酮, 0.01 mmol 手性环状胺膦配体 L5, 0.01 mmol Co₄(CO)₁₂, 除温度之外的其余反应条件同表 1.

图 4 温度对苯丙酮不对称氢化反应的影响
Fig. 4 The effects of temperature on asymmetric hydrogenation of propiophenone

之前有报道^[27-29]发现, 碱在芳香酮的不对称氢化中起着重要作用。在某些不对称氢化反应体系加

入适量碱如 KOH, 对催化活性及对映选择性均有不同的程度的促进作用。以 KOH 作为添加剂, 考察了不同碱量对钴催化苯丙酮不对称氢化反应的影响 (图 5)。结果表明, 当反应体系中不加碱时反应几乎不会发生。在 KOH 存在下, 环状手性配体 L5/Co₄(CO)₁₂ 体系能有效催化苯丙酮不对称氢化的进行。随着碱量增加, 苯丙酮的转化率及产物的对映选择性逐渐提高; 当 KOH 与催化剂摩尔比为 200:1 时, 能够获得 98% 转化及 86% ee; 若继续增加 KOH 用量, 催化活性和对映选择性反而有所下降。



反应条件为 1 mmol 苯丙酮, 0.01 mmol 手性环状胺膦配体 L5, 0.01 mmol Co₄(CO)₁₂, 除 KOH 用量之外的其余反应条件同表 1。

图 5 KOH 用量对苯丙酮不对称氢化反应的影响

Fig. 5 The effects of amount of KOH on asymmetric hydrogenation of propiophenone

2.3 手性环状胺膦配体 L5/Co₄(CO)₁₂ 体系催化芳香酮的不对称氢化反应

在考察了氢气压力、温度、碱添加量对手性环状胺膦配体 L5/Co₄(CO)₁₂ 体系催化苯丙酮不对称氢化反应的影响之后, 进一步将该催化体系拓展应用于多种芳香酮的不对称氢化中 (图 6), 结果如表 2 所示。

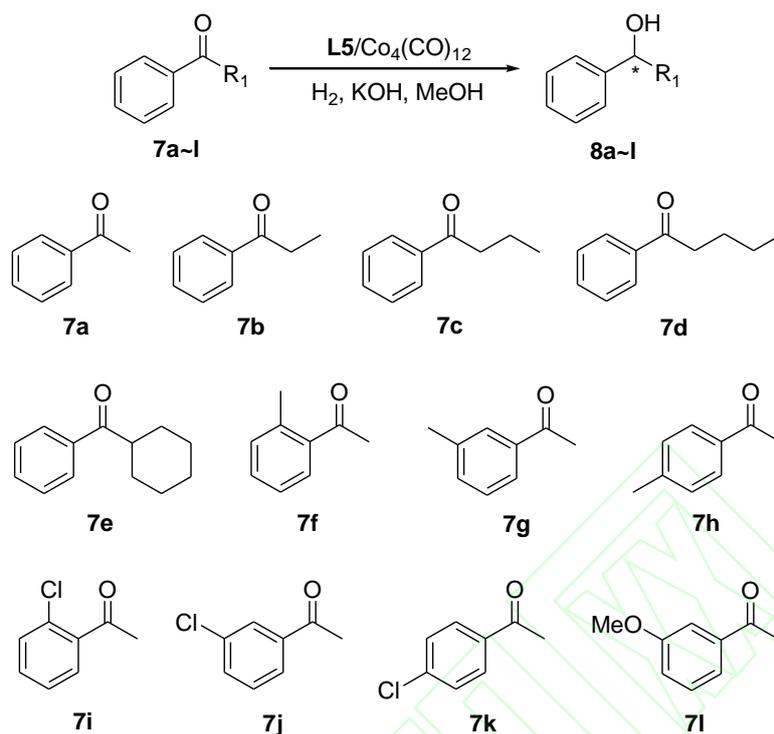


图 6 手性环状胺膦配体 L5/Co₄(CO)₁₂ 体系催化芳香酮的不对称氢化反应
 Fig. 6 Asymmetric hydrogenation of ketones catalyzed by chiral cyclic aminophosphine ligand L5/Co₄(CO)₁₂

由表 2 可见, L5/Co₄(CO)₁₂ 体系催化苯乙酮的不对称氢化反应可以获得好的转化率和中等程度的对映选择性 (82% 转化, 57% ee, 序号 1)。当底物为苯丙酮时, 转化率上升至 98%, 产物对映选择性也上升至 86% ee (序号 2)。随着底物分子中烷基链长继续增加, 苯丁酮、苯戊酮的转化率分别为 86% 和 97%, 产物的对映选择性则分别为 63% ee 和 69% ee (序号 3 和 4)。这表明在 L5/Co₄(CO)₁₂ 体系催化芳香酮的不对称氢化反应中, 底物分子的空间位阻对该体系的催化活性有重要的影响。值得一提的是, 当底物为环己基苯基酮时, 相应产物手性醇的对映选择性可达 90% ee, 而其转化率只有 52% (序号 5), 可能同样是因为底物分子中环己基的空间位阻比较大的缘故。以苯乙酮衍生物作为底物时, 反应活性受取代基位置影响较为明显: 邻位取代的苯乙酮, 其反应活性明显低于间位以及对位取代的苯乙酮, 这可能是由于邻位取代基产生的空间位阻效应 (序号 6 对比序号 7 和 8, 序号 9 对比序号 10 和 11)。对于其他间位取代的苯乙酮, 如间甲氧基苯乙酮, L5/Co₄(CO)₁₂ 催化体系同样表现出高的催化活性和中等程度以上的对映选择性 (序号 12)。迄今为止, 能够有效用于芳香酮不对称氢化反应的手性钴催化剂体系尚不多见^[30-31], 因此该研究结果为进一步设计开发新型高效的手性非贵金属催化剂提供了有价值的参考。

表2 手性环状胺膦配体L5/ $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ 体系催化芳香酮的不对称氢化反应
 Tab. 2 Asymmetric hydrogenation of ketones catalyzed by chiral cyclic aminophosphine ligand L5/ $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$

序号	底物酮	转化率/%	ee/%
1	7a	82	57
2	7b	98	86
3	7c	86	63
4	7d	97	69
5	7e	52	90
6	7f	15	25
7	7g	85	41
8	7h	73	45
9	7i	16	30
10	7j	100	71
11	7k	93	60
12	7l	100	62

注：反应条件为 1 mmol 芳香酮，0.01 mmol 手性环状胺膦配体 L5，0.01 mmol $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ ，其余反应条件同表 1。

3 结论

从廉价易得的钴络合物出发，本研究将其与新型手性胺膦配体原位形成的催化体系应用于芳香酮的不对称氢化反应中。结果表明，以氢气作为氢源，KOH 存在的条件下，手性环状 P_2N_4 -型配体 L5 与钴簇合物 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ 原位形成的体系能有效催化多种芳香酮的不对称氢化反应，大部分底物可获得高的转化率，相应产物手性芳香醇的对映选择性最高可达 90% ee。如何进一步提高反应体系的催化活性和对映选择性，以及相关的反应机理研究还在实验室工作进行中。

参考文献：

- [1] SAUDAN L A. Hydrogenation processes in the synthesis of perfumery ingredients[J]. *Acc Chem Res*, 2007, 40: 1309-1319.
- [2] TANG W J, ZHANG X M. New chiral phosphorus ligands for enantioselective hydrogenation[J]. *Chem Rev*, 2003, 103(8): 3029-3069.
- [3] WANG D S, ZHOU Y G, ZHANG X M, et al. Pd-catalyzed asymmetric hydrogenation of unprotected indoles activated by brønsted acids[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 8909-8911.
- [4] NOYORI R. Asymmetric catalysis: science and opportunities (Nobel Lecture 2001)[J]. *Adv Synth Catal*, 2003, 345: 15-32.
- [5] ETAYO P, VIDAL F A. Rhodium-catalysed asymmetric hydrogenation as a valuable synthetic tool for the preparation of chiral drugs[J]. *Chem Soc Rev*, 2013, 42(2): 728-754.
- [6] XIE J H, LIU X Y, ZHOU Q L, et al. Chiral iridium catalysts bearing spiro pyridine-aminophosphine ligands enable highly efficient asymmetric hydrogenation of beta-aryl beta-ketoesters[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51(1): 201-203.
- [7] PELLISSIER H, CLAVIER H. Enantioselective cobalt-catalyzed transformations[J]. *Chem Rev*, 2014, 114(5): 2775-2823.

- [8] MAX R F, JORDAN M H, CHIRIK P J, et al. Cobalt precursors for high-throughput discovery of base metal asymmetric alkene hydrogenation catalysts[J]. *Science*, 2013, 342: 1076-1080.
- [9] HOPMANN K H. Cobalt-bis(imino)pyridine-catalyzed asymmetric hydrogenation: electronic structure, mechanism, and stereoselectivity[J]. *Organometallics*, 2013, 32(21): 6388-6399.
- [10] LEUTENEGER A M, Pfaltz A. Enantioselective reduction of α -unsaturated carboxylates with NaBH₄ and catalytic amounts of chiral cobalt semicorrin complexes[J]. *Angew Chem Int Ed*, 1989, 28: 60-61.
- [11] SUN W, ZHAO P Q. Asymmetric borohydride reduction of aromatic ketones catalyzed by chiral salen-Co(II) complexes[J]. *J Mol Catal A:Chem*, 2002, 184: 51-55.
- [12] DIEZ G S, NOLAN S P. Copper, silver, and gold complexes in hydrosilylation reactions[J]. *Acc Chem Res*, 2007, 41: 349-358.
- [13] CHEN X, LU Z. Iminophenyl oxazolinyphenylamine for enantioselective cobalt-catalyzed hydrosilylation of aryl ketones[J]. *Org Lett*, 2016, 18(18): 4658-4661.
- [14] ROBERTHALLE E S, CATHERINE P, LEMAIRE M, et al. Chiral nitrogen-metal complexes for the asymmetric reduction of ketones[J]. *Tetrahedron: Asymmetry*, 1997, 8(13): 2101-2108.
- [15] 潘恩德. 芳香酮的不对称催化还原[D]. 厦门: 厦门大学, 硕士学位论文, 2003: 1-84.
- [16] ZHANG D, LI Y Y, GAO J X, et al. Enantioselective hydrogenation of ketones catalyzed by chiral cobalt complexes containing PNNP ligand[J]. *Asian J Org Chem*, 2016, 5(11): 1323-1326.
- [17] 沈伟艺, 李岩云, 高景星, 等. 新型手性环状胺膦配体的设计合成及在酮的不对称还原中的应用[J]. *中国科学: 化学*, 2014, 44(12): 1893-1904.
- [18] ANTHONY F E, IKARIYA T, NOYORI R, et al. Trans-[RuCl₂(phosphane)₂(1,2-diamine)] and chiral trans-[RuCl₂(diphosphane)(1,2-diamine)]: shelf-stable precatalysts for the rapid, productive, and stereoselective hydrogenation of ketones[J]. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 37: 1703-1707.
- [19] NOYORI R. Asymmetric catalysis by architectural and functional molecular engineering: practical chemo- and stereoselective hydrogenation of ketones[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 40-73.
- [20] MAKOTO T, FUMITOSHI K, JACOBSEN E N, et al. Asymmetric catalysis with water: efficient kinetic resolution of terminal epoxides by means of catalytic hydrolysis[J]. *Science*, 1997, 277: 936-940.
- [21] MICHAEL E, FURROW S E, JACOBSEN E N, et al. Practical access to highly enantioenriched C-3 building blocks via hydrolytic kinetic resolution[J]. *J Org Chem*, 1998, 63: 6776-6777.
- [22] LI Y Y, YU S L, GAO J X, et al. Iron-, cobalt-, and nickel-catalyzed asymmetric transfer hydrogenation and asymmetric hydrogenation of ketones[J]. *Acc Chem Res*, 2015, 48(9): 2587-2598.
- [23] LI Y Y, ZHANG X Q, GAO J X, et al. Kinetic resolution of racemic secondary alcohols catalyzed by chiral diaminodiphosphine-Ir(I) complexes[J]. *Org Lett*, 2006, 8: 5565-5567.
- [24] LI Y Y, YU S L, GAO J X, et al. Iron catalyzed asymmetric hydrogenation of ketones[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(10): 4031-4039.
- [25] XING Y, LI Y Y, GAO J X, et al. Highly efficient chiral P₂N₂ ligand for asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones in water[J]. *Tetrahedron Lett*, 2006, 47(26): 4501-4503.
- [26] ZHANG H, LI Y Y, GAO J X, et al. A new efficient chiral iridium catalyst for asymmetric transfer hydrogenation of ketones[J]. *J Mol Catal A:Chem*, 2004, 218(2): 153-156.
- [27] GAJEWSKI P, RENOM C M, GENNARI, C, et al. Chiral (cyclopentadienone)iron complexes for the catalytic asymmetric hydrogenation of ketones[J]. *Eur J Org Chem*, 2015, 2015(9): 1887-1893.
- [28] FEHRING V, SELKE R. Highly enantioselective complex-catalyzed reduction of ketones: now with purely aliphatic derivatives too[J]. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 37(13/14): 1827-1830.
- [29] MISAL C L, LI H, SORTAIS J B, et al. When iron met phosphines: a happy marriage for reduction catalysis[J]. *Green Chem*, 2015, 17(4): 2283-2303.
- [30] PELLISSIER H. Recent developments in enantioselective cobalt-catalyzed transformations[J]. *Coord Chem Rev*, 2018, 360: 122-168.
- [31] ZHANG Z, BUTT N A, ZHANG W B, et al. Asymmetric transfer and pressure hydrogenation with earth-abundant transition metal catalysts[J]. *Chin J Chem*, 2018, 36(5): 443-454.