

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

手性双二茂铁基配体的合成、表征及固体 CD 光谱

黄小青 宣为民 陈雷奇 章慧* 高景星

(厦门大学化学化工学院化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 以乙酰基二茂铁(1)和手性 1,2-二苯基乙二胺[(1R, 2R)-1,2-二苯基乙二胺(2R), (1S, 2S)-1,2-二苯基乙二胺(2S)]为原料, 经缩合、还原和 N-烷基化反应, 制备了一对新型手性四齿双二茂铁基配体[N, N -二(二茂铁基甲基)-N, N -二(2-羟基丙基)-(1R, 2R)-1,2-二苯基乙二胺(5R)和 N, N -二(二茂铁基甲基)-N, N -二(2-羟基丙基)-(1S, 2S)-1,2-二苯基乙二胺(5S)]. 用元素分析、红外(IR)、质子核磁共振(¹H NMR)、紫外-可见(UV-Vis)、固体圆二色(CD)光谱等对手性产物(3R-5S)进行了表征. 固体 CD 光谱研究表明, 配体 5R(或 5S)的手性特征和 4R(或 4S)相似而与 3R(或 3S)却有一定差别.

关键词: 合成; 手性; 双二茂铁基配体; 固体 CD 光谱

中图分类号: O641.4

Synthesis, Characterization and Solid-State CD Spectra of the Chiral Bisferrocenyl Ligands

HUANG Xiao-Qing XUAN Wei-Min CHEN Lei-Qi ZHANG Hui* GAO Jing-Xing

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: A pair of novel chiral tetradentate bisferrocenyl ligands [N, N -bisferrocenylmethyl-N, N -bis(2-hydroxypropyl)-(1R, 2R)-1,2-diphenylethane-diamine(5R), N, N -bisferrocenylmethyl-N, N -bis(2-hydroxypropyl)-(1S, 2S)-1,2-diphenylethane diamine(5S)] were synthesized from ferrocenyl carboxaldehyde(1) and chiral 1,2-diphenylethane-diamine (2R or 2S) followed by the reduction of the Schiff bases with NaBH₄ and subsequent N-alkylation with 1,2-propyleneoxide. All the chiral products (3R-5S) were characterized by elemental analysis, infrared (IR), ¹H nuclear magnetic resonance (¹H NMR), ultraviolet-visible (UV-Vis) and solid-state circular dichroism (CD) spectra. The solid-state CD spectra reveal that the chiral characteristics of 5R (or 5S) are quite similar with 4R (or 4S) and it is also notable that there are some differences between 5R (or 5S) and 3R (or 3S).

Key Words: Synthesis; Chirality; Bisferrocenyl ligand; Solid-state circular dichroism spectroscopy

1951年, 二茂铁被发现^[1], 随后其独特的立体结构和电子效应被揭示, 促进了金属有机化学的迅猛发展. 基于二茂铁衍生物在材料^[2]、电化学^[3]和不对称合成^[4-7]等领域的潜在应用, 探讨如何在功能化合物中引入二茂铁基团(Fc)显然具有特殊意义, 以乙酰基二茂铁和二胺为原料经缩合得席夫碱类型化合物是其中行之有效的方法^[6-10]. 已知 Salen 是一类重

要的席夫碱配体, 在与金属配位时通常提供 N₂O₂型四齿配位方式, 形成各种多变的构型^[11-17], 并且在不对称催化等领域具有重要应用^[6,18-20]. 在已进行的对称和非对称手性 Salen 及其配合物的研究基础上^[14-17, 21], 我们设想, 将二茂铁和手性席夫碱这两类化合物组合, 形成含二茂铁基的手性 N₂O₂-配体, 进而获得相应的金属有机配合物, 或许可赋予它们特异结构和

Received: August 6, 2007; Revised: September 3, 2007; Published on Web: October 16, 2007.

* Corresponding author. Email: hui Zhang@xmu.edu.cn; Tel: +86592-2183910.

国家自然科学基金(20373056), 福建省自然科学基金(2005YZ1020)及厦门大学科技创新项目(B类, XDKJXC20061027)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

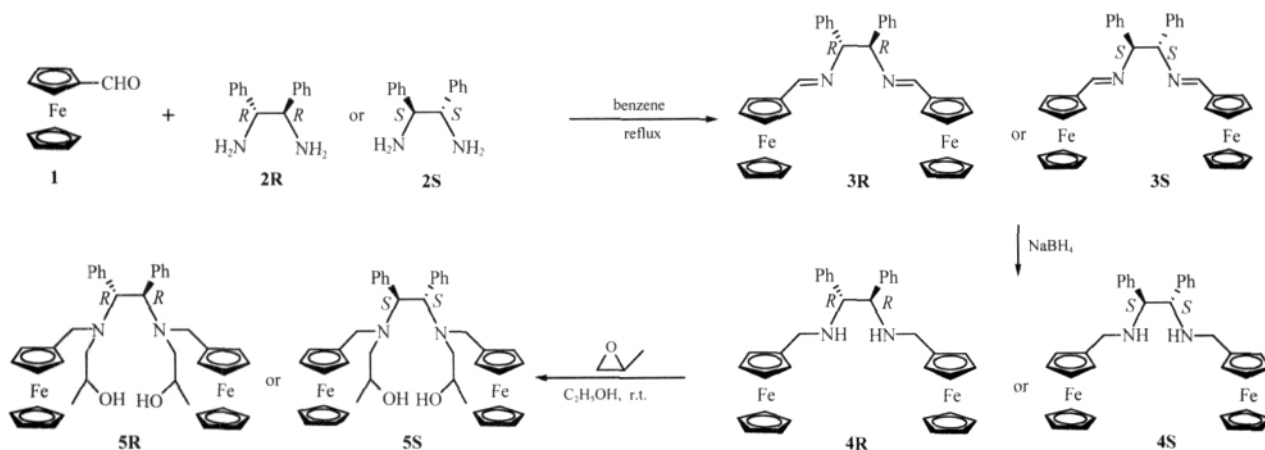


图 1 手性四齿双二茂铁基配体 5R 的合成

Fig.1 Synthesis of the chiral tetradentate bisferrocenyl ligand 5R

新颖性能. 迄今为止, 非手性双二茂铁基 N_2O_2 -四齿配体并不多见^[9], 关于手性双二茂铁基 N_2O_2 -四齿配体及手性二茂铁衍生物固体 CD 光谱的研究报道则更少见.

本文以甲酰基二茂铁(1)和手性二胺 2R(或 2S)为原料经过三步反应(合成路线见图 1)分别制备了两对手性中间体 (3R- 4S), 最终获得一对新型手性四齿双二茂铁基配体(5R 和 5S). 采用元素分析和各种谱学手段对手性中间体和产物进行了表征, 特别是利用固体 CD 光谱方法^[21,22], 对相应化合物的手性结构特征和所呈现的 Cotton 效应进行了较详细的探讨, 可为类似配体或配合物的分子识别、手性分离和不对称催化性能研究提供一定借鉴.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Nicolet Avatar 360 FT-IR 傅立叶红外光谱仪(4000- 400 cm^{-1} , KBr 压片)、Elementar Vario EL III 型元素分析仪、Varian Unity-500 核磁共振波谱仪、SHIMADZU UV2501 PC 紫外可见分光光度计(紫外可见光谱均以溶液法测定, 溶剂 CH_2Cl_2 , 浓度约为 $0.1 g \cdot L^{-1}$)、JASCO J-810 型圆二色分光偏振仪(KCl 压片法测固体 CD, 低浓度(200- 300 nm): $0.1 mg/100 mg$ KCl, 高浓度(300- 600 nm): $1.0 mg/100 mg$ KCl, 狭缝 4 nm)及 X-4 数字显示微熔点测定仪.

乙醇、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺、苯、二氯甲烷、正己烷、环氧丙烷、三氯氧磷、二茂铁、无水碳酸钾、硼氢化钠和无水硫酸镁均为国药集团化学试剂有限公司产品, (1R, 2R)-1,2-二苯基乙二胺和(1S, 2S)-1,2-二苯基乙二胺(成都丽凯手性技术有限公司), 所

用试剂为分析纯或化学纯, 使用前均未做进一步纯化.

1.2 N,N-二(二茂铁基甲基)-N,N-(2-羟基丙基)-((1R,2R)或(1S,2S))-1,2-二苯基乙二胺(5R 或 5S)的合成

1.2.1 甲酰基二茂铁(1)的合成

以二茂铁为原料, 参考文献方法^[23]合成得到甲酰基二茂铁(1). 核磁共振波谱和红外光谱与文献值一致.

1.2.2 N,N-二(二茂铁基甲基)-((1R,2R)或(1S,2S))-1,2-二苯基乙二胺(3R 或 3S)的合成

在 50 mL 圆底烧瓶中加入 3.42 g (16.00 mmol) 甲酰基二茂铁(1)、1.70 g (8.00 mmol) (1R, 2R)-1,2-二苯基乙二胺(2R)和 25 mL 无水苯, 于常压 80 条件下搅拌回流, 随着反应的进行, 不断有橙黄色固体析出, 3 h 后停止反应, 冷却至室温, 过滤并用少量乙醇洗涤, 真空干燥得到橙黄色固体 3R, 3.88 g, 产率 80.2%, m.p. 228- 229 (分解).

N,N-二(二茂铁基甲基)-((1S, 2S))-1,2-二苯基乙二胺(3S)合成方法同上, 反应物之一的手性二胺用(1S,2S)-1,2-二苯基乙二胺(2S)替换 2R, 得橙黄色固体 3S, 3.89 g, 产率 80.4%, m.p. 228- 229 (分解).

1.2.3 N,N-二(二茂铁基甲基)-((1R, 2R)或(1S,2S))-1,2-二苯基乙二胺(4R 或 4S)的合成

在 50 mL 圆底烧瓶中加入 1.27 g (2.10 mmol) 3R、2.35 g (61.00 mmol) $NaBH_4$ 和 20 mL 无水乙醇/四氢呋喃(体积比 1 1)的混合溶剂, 室温搅拌 3 h, 然后加热至 70 搅拌回流 3 d, 冷却, 向反应混合物中加入 5 mL 蒸馏水, 用二氯甲烷萃取三次, 有机层用无水碳酸钾干燥, 减压除去溶剂, 粗产物用二氯甲烷和正

己烷重结晶, 得橙黄色固体 4R, 1.21 g, 产率 94.3%, m.p. 149- 150 .

N,N -二(二茂铁基甲基)-(1S, 2S)-1,2-二苯基乙二胺(4S)的合成方法同上. 4S 为橙黄色固体, 1.20 g, 产率 94.1%, m.p. 148- 150 .

1.2.4 N,N -二(二茂铁基甲基)-N,N -(2-羟基丙基)-((1R, 2R) 或(1S, 2S)-1,2-二苯基乙二胺(5R 或 5S)的合成

在 50 mL 圆底烧瓶中加入 0.61 g (1.00 mmol) 4R、0.128 g (1.10 mmol) 1,2-环氧丙烷和 20 mL 无水乙醇, 室温搅拌 4 d, 减压除去溶剂, 硅胶柱分离(乙酸乙酯/石油醚的体积比为 1 3) 得橙黄色固体 5R(第二色带), 0.29 g, 产率 41.3%, m.p. 165- 166 .

N,N -二(二茂铁基甲基)-N,N -(2-羟基丙基)-(1S, 2S)-1,2-二苯基乙二胺(5S)的合成方法同上. 得橙黄色固体 5S, 0.30 g, 产率 41.4%, m.p. 164- 166 .

2 结果与讨论

2.1 合成

图 1 所示各步反应物的产率、颜色以及元素分析数据如表 1 所示. 实验中发现, 所有产物在空气中稳定且不易潮解, 均能较好地溶于二氯甲烷、三氯甲烷和四氢呋喃等溶剂, 但是在水、甲醇和乙醇等溶剂中溶解性很差.

二胺和羰基化合物反应制备席夫碱通常可在甲醇或乙醇中进行^[6,11,12], 但是本文在合成 3R 和 3S 时发现采用上述溶剂并不能得到较好的实验结果, 即产率较低且反应物和产物不易分离. 经过反复试验

发现, 用干燥的苯做溶剂能得到很好的实验结果, 随着反应的进行不断有橙黄色固体析出, 经过滤并用少量乙醇洗涤即可得到较高纯度的目标产物.

2.2 红外光谱和核磁共振波谱

产物 3R- 5S 的部分红外特征吸收峰及其归属见表 2. 可以发现各对产物的红外吸收峰均能与所设计目标产物的预期结构相对应, 而且从红外数据中可以明显地看到各个阶段反应物的特征官能团变化. 在 3R 和 3S 的红外谱中, 1638 cm^{-1} 处为 C=N 的伸缩振动吸收. 3R 和 3S 分别经硼氢化钠还原得到 4R 和 4S, 即 3R 和 3S 中的甲亚胺基 C=N 被还原为单键. 比较 3R、3S 和 4R、4S 的红外数据, 发现在 4R 和 4S 中已经不存在 C=N 吸收峰, 而在 3303、3307 cm^{-1} 处却出现新的 N—H 吸收峰. 类似的变化在比较 4R (4S) 以及 5R (5S) 的红外数据也可以发现, 5R 和 5S 在 3408、3409 cm^{-1} 处出现了 O—H 的振动吸收, 而 4R 和 4S 中的 N—H 吸收峰在 5R 和 5S 的红外谱图中并未观察到. 这些变化都与预期的结构吻合.

各步产物的核磁谱图与预期结构一致. 有关核磁数据及其归属见表 3. 偶氮基上氢的化学位移在 8.20、8.21 处, 苯环和二茂铁基团上氢的化学位移分别在 7.20 和 4.10 附近, 3.21- 3.41 处的化学位移则归属为 Fc—CH₂—N 上的氢.

2.3 紫外可见(UV-Vis)吸收光谱和固体圆二色(CD)光谱

CD 光谱是研究手性化合物的主要表征手段之

表 1 化合物的产率、颜色和元素分析数据

Table 1 Yield, color and the data of elemental analysis of the compounds

Compound	Molecular formula	Yield(%)	Color	Elemental analytical values (calcd.)(%)		
				C	H	N
3R	C ₃₃ H ₃₂ Fe ₂ N ₂	80.2	orange	71.49 (71.55)	5.37 (5.34)	4.69 (4.64)
3S	C ₃₃ H ₃₂ Fe ₂ N ₂	80.4	orange	71.47 (71.55)	5.39 (5.34)	4.67 (4.64)
4R	C ₃₃ H ₃₆ Fe ₂ N ₂	94.3	orange	70.99 (71.07)	5.91 (5.96)	4.63 (4.60)
4S	C ₃₃ H ₃₆ Fe ₂ N ₂	94.1	orange	71.01 (71.07)	5.94 (5.96)	4.60 (4.60)
5R	C ₄₂ H ₄₈ Fe ₂ N ₂ O ₂	41.3	orange	69.63 (69.43)	6.79 (6.94)	3.77 (3.84)
5S	C ₄₂ H ₄₈ Fe ₂ N ₂ O ₂	41.4	orange	69.75 (69.43)	6.77 (6.94)	3.86 (3.84)

表 2 化合物的部分红外特征吸收峰(cm^{-1})

Table 2 Selected infrared spectra of the compounds (cm^{-1})

Compound	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{Fc-H}}$	$\nu_{\text{Ph-H}}$	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C-N}}$	$\nu_{\text{C-O}}$	Ferrocenyl
3R	-	-	3085 (m)	3023 (m)	2851 (m)	1638 (s)	1108 (m)	-	816 (s)
3S	-	-	3085 (m)	3023 (m)	2851 (m)	1638 (s)	1108 (m)	-	816 (s)
4R	-	3303 (m)	3089 (m)	3027 (m)	2922, 2856 (m)	-	1107 (s)	-	814 (s)
4S	-	3307 (m)	3089 (m)	3027 (m)	2922, 2854 (m)	-	1108 (s)	-	816 (s)
5R	3408 (m)	-	3085 (m)	3023 (m)	2930, 2844 (m)	-	1108 (s)	1046 (m)	816 (s)
5S	3409 (m)	-	3087 (m)	3023 (m)	2930, 2983 (m)	-	1108 (s)	1043 (m)	816 (s)

表3 化合物的 ^1H NMR 化学位移
Table 3 ^1H NMR chemical shift (δ) of the compounds (solvent: CDCl_3)

Compound	CH=N	Ar-H	O-CH	Fc	N-CH-Ar	Fc-CH ₂ -N	N-CH ₂ -C	CH ₃
3R	8.20	7.20-7.27	-	4.15-4.21	3.77	-	-	-
3S	8.21	7.21-7.26	-	4.15-4.22	3.76	-	-	-
4R	-	7.13-7.21	-	4.04-4.12	3.75	3.25, 3.41	-	-
4S	-	7.14-7.22	-	4.05-4.16	3.76	3.25, 3.40	-	-
5R	-	7.05-7.12	4.42, 4.51	4.06-4.14	3.80	3.21, 3.33	2.62	1.12, 1.20
5S	-	7.05-7.11	4.40, 4.48	4.05-4.17	3.81	3.24, 3.31	2.63	1.13, 1.19

表4 手性化合物的 UV-Vis 和固体 CD 光谱数据
Table 4 UV-Vis and solid-state CD spectral data of the chiral compounds

Compound	λ/nm ($\epsilon/(\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}^3\cdot\text{cm}^{-1})$) (UV-Vis)	λ/nm (CD)
3R	276 (7958), 362 (754), 325 (1360), 446 (355)	208, 227, 262, 283, 328, 354, 370, 487
3S	275 (7219), 361 (721), 323 (1304), 443 (355)	207, 226, 259, 284, 327, 354, 374, 488
4R	323 (110), 434 (131)	221, 254, 273, 308, 336, 453
4S	322 (105), 434 (118)	225, 255, 265, 295, 338, 461
5R	322 (154), 433 (132)	221, 253, 276, 308, 330, 460
5S	321 (154), 434 (132)	227, 253, 277, 308, 326, 463

一, 它既可以提供手性分子的绝对构型、构象以及有关反应机理和对映纯度等信息, 同时还是一种具有特殊用途的光谱指纹技术, 将手性金属配合物的 CD 光谱与其相应的电子光谱和结构分析研究结合, 可以更详细地探明其结构特征、能级和电子跃迁的细节^[14,16,21]. 与溶液 CD 光谱比较, 固体 CD 光谱对于某些难溶于水的手性化合物、手性 L-B 膜、手性包结配合物或具有动力学活性(lability)且只能以手性晶体形式存在的手性化合物的表征, 提供了除单晶 X 射线衍射晶体结构分析之外的另一重要研究手段, 并且可以探明溶液 CD 光谱难以获得的结构信息, 近年来有进一步深入研究的趋势^[21,22]. 由于本文所合成的手性化合物在水、甲醇和乙醇等溶剂中均难以溶解, KCl 压片法测其固体 CD 可以使其截止波长延伸至 200 nm 处, 因此本文选择用固体 CD 对其手性光学性质作出表征. 表 4 列出了产物 3R-5S 的 UV-Vis 和固体 CD 光谱数据.

由表 1-4 的数据可见, 几对手性化合物的对映体之间的物理化学性质和谱学特征基本一致. 例如, 从图 2(a)、3(a)和 4(a)可以看到, 每对化合物的 UV-Vis 曲线基本重合. 从图 2(b)、3(b)和 4(b)则可以看到, 每一对化合物的固体 CD 曲线基本成镜像对称, 这说明它们分别以对映异构体的形式存在.

3R和3S属于结构上对称的双齿席夫碱配体, 主要有甲亚胺基和配体骨架上的苯环两种 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁生色团, 此外, 还存在二茂铁基团(Fc)自身的Fe(II)d-d跃迁(MC)和荷移跃迁等生色团^[23]. 在 3R 和 3S 的

UV-Vis 光谱中, 250-280 nm 之间的谱带归属于苯环 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁和 Fc 的荷移跃迁; 甲亚胺基的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁吸收峰在 325 nm 处, 它同时掩盖了该处 Fc 的弱 d-d 跃迁; 442 nm 附近的较弱吸收峰可归属为 Fc 中的 d-d 跃迁.

在 3R 和 3S 的固体 CD 光谱(图 2(b))中一般都能找到与 UV-Vis 光谱对应的吸收, 特别是在后者中难以检测的弱吸收在固体 CD 光谱却清晰可辨. 例如, 在 365 nm 处的 UV 肩峰和可见区的弱吸收在相应的固体 CD 光谱中均呈现较明显的 Cotton 效应, 它们或许都可以归属为 Fc 基团的 d-d 跃迁在手性环境微扰下的邻位效应^[24]. 由于存在多组交叠在一起且相互干扰的生色团^[14,25], 固体 CD 光谱在紫外区所呈现的激子裂分峰并不典型, 可将 216 nm 处的激子裂分指认为位于刚性手性环境中的两个相邻苯环强 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁的激子耦合作用.

固体 CD 光谱可以诠释手性化合物在固态中的手性构象, 并与单晶 X 射线衍射晶体结构测试结果关联^[21]. 由图 2(b)可见, 3R 的固体 CD 光谱在中心为 308 nm 处呈现不典型的正手性弱激子裂分峰, 与水杨醛和 2R 缩合所得 Salen 型席夫碱的溶液 CD 光谱相比^[25,26], 表明两者的优势构象可能具有相反的手性, 这可能是 3R 所含两个位阻较大的 Fc 基团影响了两个甲亚胺基跃迁偶极矩之间的夹角所致, 而且两者所含基团和结构特征实际上是有差别的(3R 为双齿配体而 Salen 席夫碱为四齿配体). 当然 3R 的绝对构型还有待晶体结构分析的进一步证实.

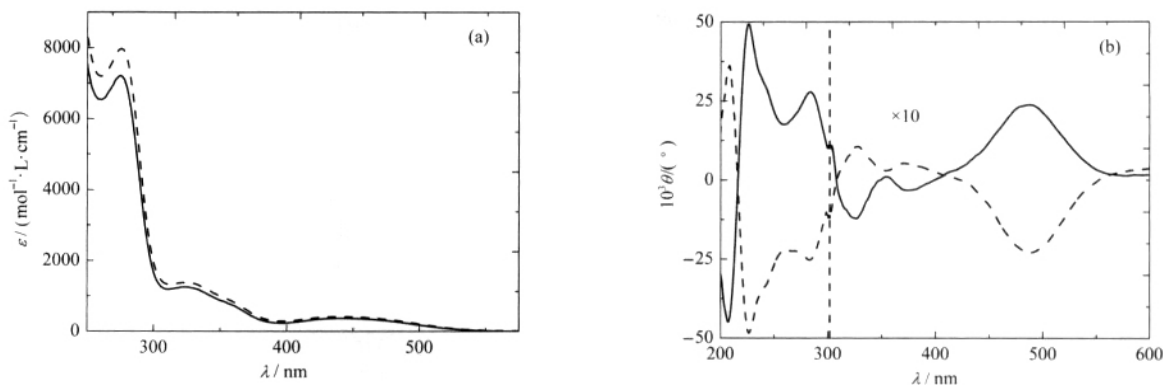


图2 3R(---)和3S(—)的 UV-Vis (a)及固体 CD (b)光谱
Fig.2 UV-Vis (a) and solid-state CD (b) spectra of 3R(---) and 3S(—)

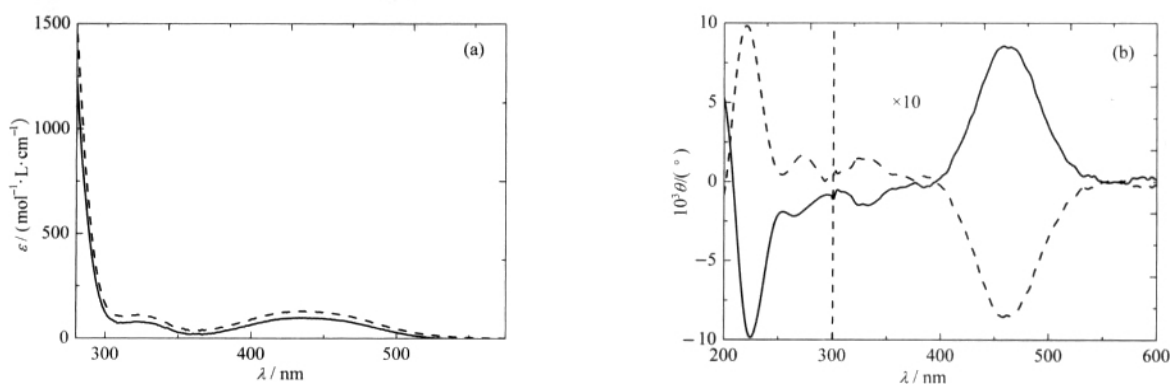


图3 4R(---)和4S(—)的 UV-Vis (a)及固体 CD (b)光谱
Fig.3 UV-Vis (a) and solid-state CD (b) spectra of 4R(---) and 4S(—)

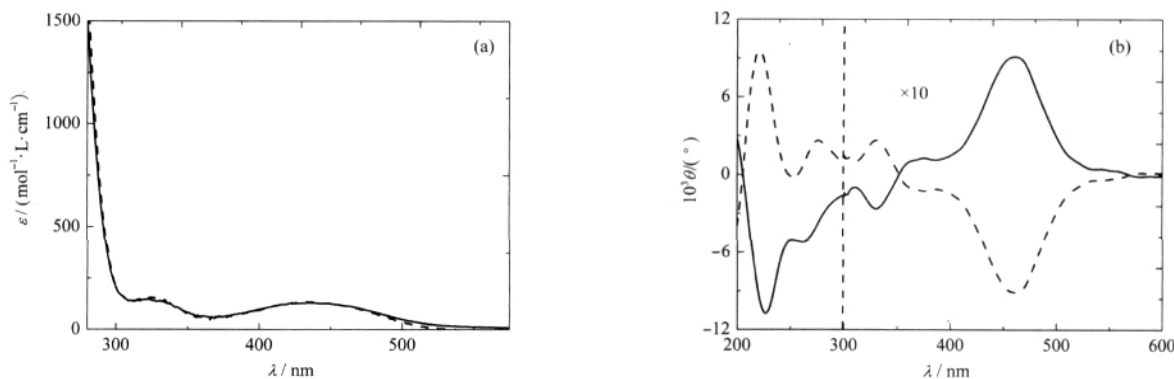


图4 5R(---)和5S(—)的 UV-Vis (a)及固体 CD (b)光谱
Fig.4 UV-Vis (a) and solid-state CD (b) spectra of 5R(---) and 5S(—)

4R 和 4S 分别由 3R 和 3S 还原甲亚胺基得到, 因此该生色团已不复存在而其它结构特征与 3R 和 3S 类似. 相应地, 在其 UV-Vis 光谱中, 250-280 nm 之间的谱带仍归属于苯环 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁和 Fc 的荷移跃迁; 325 nm 处原甲亚胺基的较强 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收消失, 而呈现 Fc 自身的弱 d-d 跃迁吸收峰(见表 4); 442 nm 附近的弱吸收峰可同样归属为 Fc 中 Fe 的 d-d 跃迁. 另外, 与 3R 和 3S 相比较, 4R 和 4S 的 CD 光谱在 200-300 nm 波段的 Cotton 效应符号均

发生反转.

虽然 5R(5S)为潜在的四齿配体, 与双齿配体 4R(4S)在结构上存在一定差异, 但两者的 UV-Vis 光谱和 CD 光谱都比较相似, 这主要是可能引起它们的 UV-Vis 和 CD 光谱差异的生色团大体相同所致, 即它们都只存在苯环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁和 Fc 两种生色团. 因此, 对 5R(5S)的 UV-Vis 光谱和 CD 光谱可以做类似于 4R(4S)的分析. 同时还注意到, 尽管三对化合物的 UV-Vis 光谱具有一定的相似性, 但

是在其固体 CD 光谱(图 2(b)、3(b)和 4(b))的比较中可以看到, 三者在 300- 420 nm 区域均呈现了微妙不同的 Cotton 效应, 这就进一步说明了固体 CD 光谱指纹检测的特殊功能, 即使在灵敏度稍差的固体光谱测试中也不例外。

3 结 论

本文设计合成了 3 对手性二茂铁衍生物, 其中具有 C_2 对称性的手性四齿双二茂铁基配体的一对对映体为首次获得. 并采用元素分析和各种谱学方法特别是固体 CD 光谱对手性产物进行表征, 研究结果表明:

(1) 产物的红外特征吸收、核磁共振波谱、UV-Vis 和固体 CD 光谱特征均与其预期结构一致, 说明所得化合物为所设计的目标产物. 包括元素分析和熔点测定在内的所有表征结果均表明, 手性产物的对映体之间的物理化学性质和谱学特征基本一致. 由此对每一对对映体的物理化学性质作出了较完整的比较研究以及互相印证。

(2) 每一对对映体的固体 CD 曲线基本成镜像对称. 产物 5R(或 5S)的手性特征和 4R(或 4S)相似而与 3R(或 3S)却有一定差别. 尽管三对化合物的 UV-Vis 光谱具有一定的相似性, 但是在其固体 CD 光谱的比较中可以看到, 三者在 300- 420 nm 区域均呈现了微妙不同的 Cotton 效应, 说明 CD 光谱具有指纹检测的特殊功能。

(3) 采用固体 CD 光谱方法, 以 KCl 为稀释剂, 可以在截至 200 nm 波长处清晰且合理地观察到其 CD 信号并作出指认, 为手性二茂铁衍生物的手性光谱性质研究提供了一种可供借鉴的表征手段。

References

- 1 Kealy, T. J.; Pauson, P. L. *Nature*, 1951, 168(4285): 1039
- 2 Muraoka, T.; Kinbara, K.; Kobayashi, Y.; Aida, T. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125(19): 5612
- 3 Philip, I. E.; Kaifer, A. E. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124(43): 12678
- 4 Roca, F. X.; Motevalli, M.; Richards, C. J. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127(8): 1288
- 5 Zheng, W. H.; Sun, N.; Hou, X. L. *Org. Lett.*, 2005, 7(23): 5151
- 6 Zhang, J. L.; Dong, C. E.; Zhi, Y. G.; Han, J.; Zheng, W. Z.; Zhang, L. F. *Chin. J. Org. Chem.*, 2000, 20(5): 754 [张俊龙, 董春娥, 支永刚, 韩杰, 郑维忠, 张良辅. *有机化学*, 2000, 20(5): 754]
- 7 Li, X. S.; Ge, J. F.; Kong, L. C. *Chin. J. Org. Chem.*, 2005, 25(11): 1487 [李新生, 葛健锋, 孔黎春. *有机化学*, 2005, 25(11): 1487]
- 8 Neuse, E. W.; Melrim, M. G.; Blom, N. F. *Organometallics*, 1988, 7(12): 2562
- 9 Knoesen, O.; Wessels, P. L.; Gorls, H.; Lotz, S. *Inorg. Chem.*, 2001, 40(6): 1199
- 10 Hong, B. K.; Lee, I. S.; Sin, D. M.; Chung, Y. K. *Chem. Commun.*, 2004, 4(8): 936
- 11 Katsuki, T. *Chem. Soc. Rev.*, 2004, 33(7): 437
- 12 Cozzi, P. G. *Chem. Soc. Rev.*, 2004, 33(7): 410
- 13 Knight, D.; Scott, P. *Coord. Chem. Rev.*, 2003, 242(1- 2): 125
- 14 Wang, F.; Zhang, H.; Li, L.; Hao, H. Q.; Wang, X. Y.; Chen, J. G. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2006, 17(14): 2059
- 15 Zhang, H.; Li, L.; Chen, G.; Wang, F.; Fang, X. M.; Chen, J. G. *University Chemistry*, 2005, 20(2): 39 [章慧, 李丽, 陈贵, 王芳, 方雪明, 陈坚固. *大学化学*, 2005, 20(2): 39]
- 16 Wang, F. *Master Dissertation*. Xiamen: Xiamen University, 2007 [王芳. 硕士学位论文. 厦门: 厦门大学, 2007]
- 17 Li, L. *Master Dissertation*. Xiamen: Xiamen University, 2005 [李丽. 硕士学位论文. 厦门: 厦门大学, 2005]
- 18 Schaus, S. E.; Branalt, J.; Jacobsen, E. N. *J. Org. Chem.*, 1998, 63(2): 403
- 19 McGarrigle, E. M.; Gilheany, D. G. *Chem. Rev.*, 2005, 105(5): 1563
- 20 Che, C. M.; Huang, J. S. *Coord. Chem. Rev.*, 2003, 242(1- 2): 97
- 21 Zhang, H.; Chen, Y. C.; Wang, F.; Qiu, X. M.; Li, L.; Chen, J. G. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2006, 22(6): 666 [章慧, 陈渊川, 王芳, 邱小明, 李丽, 陈坚固. *物理化学学报*, 2006, 22(6): 666]
- 22 Berova, N.; Nakanishi, K.; Woody, R. W. *Circular dichroism*. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 2000
- 23 Jiang, Y. S.; Yang, W. S. *Electron process in chemistry*. Beijing: Science Press, 2004: 256- 263 [姜月顺, 杨文胜. *化学中的电子过程*. 北京: 科学出版社, 2004: 256- 263]
- 24 Jin, D. M.; Zhu, W. X. *Study method in coordination chemistry*. Beijing: Science Press, 1996, 267- 271 [金斗满, 朱文祥. *配位化学研究方法*. 北京: 科学出版社, 1996: 267- 271]
- 25 Pasini, A.; Gullotti, M.; Ugo, R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1977, (4): 346
- 26 Zolezzi, S.; Decinti, A.; Spodine, E. *Polyhedron*, 1999, 18(6): 897