

· 基础学科 ·

C_2 - 轴对称联苯类手性双膦配体的研究进展(三)

马梦林^{1,2}, 张园园^{1,2}, 杨静¹, 李伟^{1,4}, 胡高波^{1,3}, 付海燕², 陈华²

(1. 西华大学物理与化学学院, 四川 成都 610039; 2. 教育部绿色化学重点实验室, 四川大学化学学院有机金属络合催化研究所, 四川 成都 610064; 3. 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361000; 4. 贵州大学生命科学学院, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 手性膦配体的合成及其在手性诱导催化反应中的应用一直是不对称合成与催化研究中非常重要的研究领域之一。近10年来,大量的 C_2 -轴对称手性双膦配体被合成出来并成功地应用于不对称催化研究,本文从 C_2 -轴对称联苯类手性双膦配体的介绍、合成方法、 C_2 -轴对称联苯类手性双膦配体在不对称催化氢化、以及其他不对称诱导反应中的应用4个方面综述了相关研究进展,并对今后配体的合成及应用前景进行了展望。

关键词: 联苯; C_2 -轴对称; 手性双膦配体; 不对称; 催化

中图分类号: O627.5 文献标志码: A 文章编号: 1673-159X(2013)03-0027-11

doi: 10.3969/j.issn.1673-159X.2013.03.006

Progress of C_2 - Symmetric Biphenyl Bisphosphine Ligands III

MA Meng-lin^{1,2}, ZHANG Yuan-yuan^{1,2}, YANG Jing¹, LI Wei^{1,4}, HU Gao-bo^{1,3}, FU Hai-yan¹,
CHEN Hua²

(1. School of Physics and Chemistry, Xihua University, Chengdu 610039 China; 2. Key lab of Green Chemistry and Technology of Ministry of Education. The Institute of Homogeneous Catalysis, Faculty of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064 China; 3. Department of Chemistry and Key Laboratory for Chemical Biology of Fujian Province, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005 China; 4. College of Life Science, Guizhou University, Guiyang 550025 China)

Abstract: A vast number of biphenyl atropisomeric diphosphine ligands are successfully applied in asymmetric catalysis. The synthesis and applications of this type of ligands are a continuous interesting theme in organic chemistry. This review describes recent progress in synthesis and application of C_2 -Symmetric diphosphine ligands on the asymmetric catalysis hydrogenation and other asymmetric induced reaction, and the future ligand synthesis and application prospect.

Key words: C_2 - Symmetric biphenyl; atropisomeric chiral; diphosphine ligand; asymmetry; catalysis

4 C_2 - 轴对称双膦配体在炔烃加成反应中的应用

4.1 手性诱导炔烃与羰基的偶合反应

2003年, Krische研究了配体Rh络合物催化的氢媒介下的1,3-二炔和 α -羰基乙醛不对称缩合,用以合成 α -羟基酮^[1]; 2006年又报道了类似的Cl-MeO-BIPHEP的Rh络合物催化硅取代1,3-

-二炔和乙醛酸酯羰基的不对称缩合,制备硅取代 α -羟基酯^[2]。其1,3-二炔的加成还如 β,γ -不饱和- α -羟基酯的合成中以4-MeO-3,5-(^tBu)₂-MeO-BIPHEP的Rh络合物为催化剂,催化此类的还原偶合^[3]。手性诱导炔烃与乙醛酸酯羰基偶合反应如图1所示。

收稿日期: 2012-09-21

基金项目: 国家自然科学基金(20272037); 教育部博士点基金(20080610022); 四川自然科学基金重点项目(07ZA109)

作者简介: 马梦林(1975-),男,副教授,博士,主要研究方向为有机合成、生物有机化学。

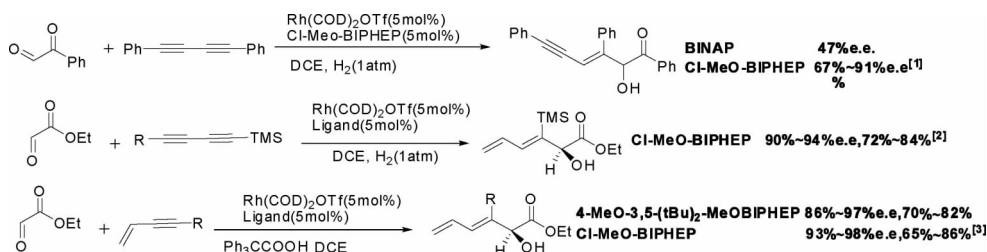


图1 手性诱导炔烃与乙醛酸酯羰基偶合反应

2006年, John等^[4]研究了在BIPHEP的Rh络合物手性诱导下,在氢媒介中的乙炔与酮类、 α -酮酸酯和 α -羰基乙醛的还原偶合。2007年, Motoki等^[5]报道了配体4-MeO-3,5-(^tBu)₂-MeOBIPHEP诱导的以CuO^tBu的4,5-双二苯基膦-9,9-二甲基氧杂蒽(Xantphos)或邻菲罗啉络合物催化的、三氟甲基酮的不对称炔基化反应。2008年,

Han等^[6]以BIPHEP, MeO-BIPHEP的Rh络合物催化乙炔与 α -手性醛偶合反应制备L-己糖。2009年,上海有机所Fang等^[7]报道了Cu催化烯胺作碳亲核试剂,在Cl-MeO-BIPHEP等配体的手性诱导下与乙酸丙炔酯类化合物的不对称偶合,制备 β -乙炔取代酮。手性诱导炔烃与酮羰基偶合反应如图2所示。

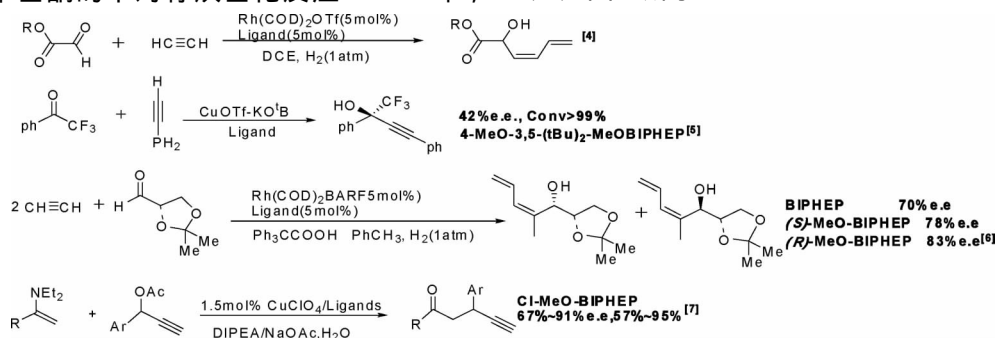


图2 手性诱导炔烃与酮羰基偶合反应

4.2 配体在炔烃的加成环化等反应中的应用

2005年, Schmid等报道了MeO-BIPHEP诱导八羰基钴盐催化的1,6-烯炔在一氧化碳存在下的[2+2+1]不对称环加成反应(Pauson-Khand reaction)^[8]。其他1,6-烯炔的环化还如, Rhee等又以Cl-MeO-BIPHEP的Rh络合物催化了炔基与醛类的氢化还原环合反应,为一种非常好的制备环烯醇的手段,获得了63%~99%的收率和大于90%的e.e.值^[9-10]。Jang等的不同配体Rh络合物不对称

催化氢化还原1,6-烯炔对映选择性成环^[11]。Chao等采用BINAP、MeO-BIPHEP和4-MeO-3,5-(^tBu)₂-MeO-BIPHEP在AuCl和Ag存在下催化1,6-烯炔氢化芳化环合^[12-13],其为炔烃加成-亲核氧再环化过程,Genet将其命名为1,6-烯炔的羟环化反应(hydroxycyclization reaction)。1,6-烯炔的不对称加成环化反应如图3所示。

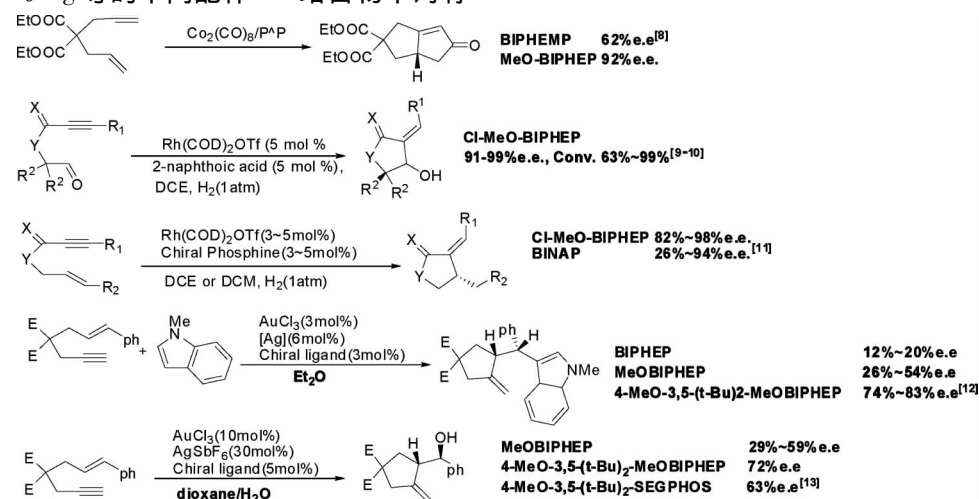


图3 1,6-烯炔的不对称加成环化反应

炔烃环化反应如 Ryo 等^[14]在茛酮的合成中,以 MeO-BIPHEP, SEGPHOS 和 H₈-BINAP 等为配体的 Rh 络合物催化外消旋 α-芳基-2-丙炔基-1-醇进行不对称异构环化反应。Kyoji 等^[15]以 BIPHEP, BINAP 的 Ir 络合物催化芳香酮的邻位碳氢键(ortho-C-H)对炔烃加成,并以高收率获得烯化产物。Liu 等^[16]以 MeO-BIPHEP 为配体在 AuCl

和 AgOTf 存在下,催化 2-(1-苯乙炔基)-2-烯-1-酮与硝酮的区域选择性和非对映选择性 1,3-偶极环合(1,3-Dipolar Cycloaddition)。Fillion 等^[17]以 BINAP, MeO-BIPHEP, DTBM-SEGPHOS, 3,5-t-Bu-MeO-BIPHEP 为配体的 Rh 络合物对 5-苄基米氏酸的共轭炔基化进行不对称催化。炔烃的不对称加成环化反应如图 4 所示。

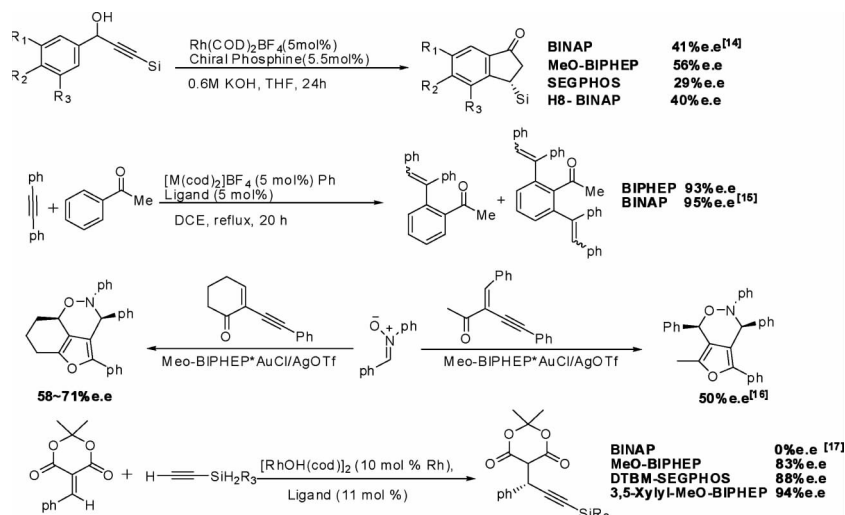


图 4 炔烃的不对称加成环化反应

4.3 配体催化炔烃与 N-芳基磺酰亚胺还原偶合

2007 年 Ngai 等报道了以 Cl-MeO-BIPHEP 为配体的 Ir 络合物^[18]和 Rh 络合物^[19]作为炔烃与 N-芳基磺酰亚胺还原偶合的催化剂的研究工作。炔烃与 N-芳基磺酰亚胺还原偶合如图 5 所示。

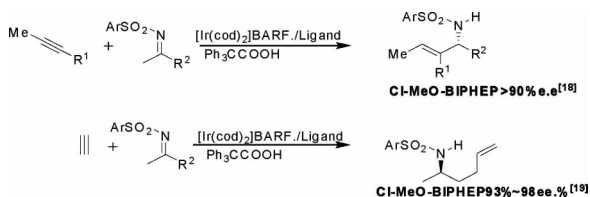


图 5 炔烃与 N-芳基磺酰亚胺还原偶合

4.4 配体通过烯丙基鎓中间体重排合成苯氧杂环

2002 年 Labrosse 等^[20]采用钯催化邻苯二酚和丙炔碳酸盐的不对称环合反应,研究了不同配体、不同丙炔碳酸盐的反应结果^[20]。2009 年 Minoru 等^[21]通过烯丙基鎓中间体重排合成苯并呋喃,反应以 MeO-BIPHEP 等配体与 Au 的络合物为不对称碳烷氧化催化剂,获得 91%~99% 的 e. e. 值。手性诱导烯丙基鎓重排合成苯氧杂环的过程如图 6 所示。

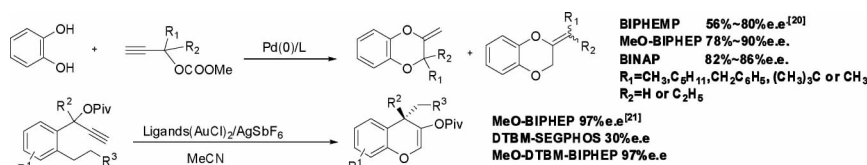


图 6 手性诱导烯丙基鎓重排合成苯氧杂环

5 C₂-轴对称膦配体在烯炔加成反应中的应用

5.1 配体催化 HECK 反应

2005 年 Martin 等报道了 BINAP 和 Cl-MeO-BIPHEP 参与的不对称分子内 HECK 反应^[22] 似如

Keay 以 3,3'-二取代-MeO-BIPHEP Pd 络合物催化的 Heck 反应,收率达 100%, e. e. 值达 100%^[23]。Ana 等以 3,5-xyl-MeO-BIPHEP Pd 的络合物催化的 HECK 反应,合成 3-取代-2,3-二氢-1-茛酮^[24]。配体 Pd 的络合物催化 HECK 反应如图 7 所示。

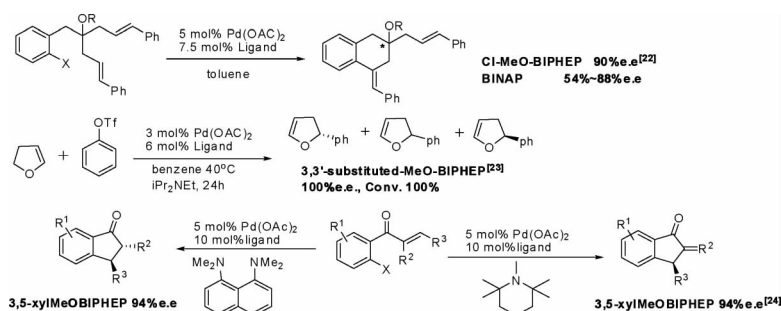


图7 配体 Pd 的络合物催化 HECK 反应

5.2 手性诱导羟醛缩合反应

C₂-轴对称膦配体手性诱导羟醛缩合反应如 Wadamoto 等的 Ag 催化的不对称 Sakurai-Hosomi 酮烷基化反应^[25]; Belen 等的不对称 Cu 催化醛的烯 Mukaiyama 反应合成 α-β-不饱和-δ-内酯,并考察了不同配体,不同醛 Mukaiyama 反应生成内酯

的比例和光学纯度^[26]; Hon Wai Lam 等的铜催化还原羟醛缩合环化反应^[27]; Sut 等的铜催化与乙腈不对称交叉羟醛反应^[28]及 Julia 等的 BINAP 和 MeO-BIPHEP Cu 络合物对酮类与丙烯酸甲酯的羟醛缩合^[29-30]等。手性诱导羟醛缩合反应如图 8 所示。

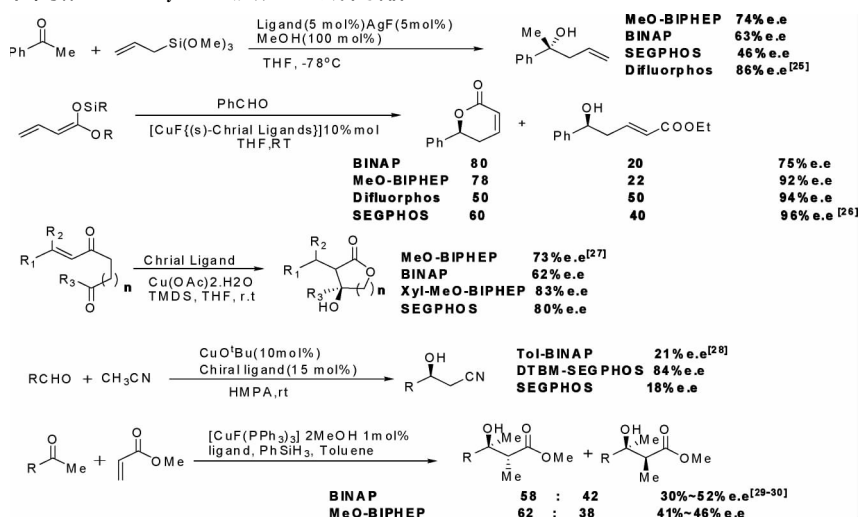


图8 手性诱导羟醛缩合反应

5.3 配体在 Aza-Michael 加成反应中的应用

2006 年, Pim 等报道了 C₂-轴对称膦配体诱导的 Pd(OTf)₂·2H₂O 催化 Aza-Michael 加成反应,并且评估了不同配体的催化 α-β-不饱和-N 氨基甲酸酯与芳香胺 Aza-Michael 加成的性能^[31],随后该

课题组在 Torcetrapib 的合成过程中又应用了 C₃-Tunephos, SYNPHOS, MeO-BIPHEP 和 Difluorpos 的 Pd 络合物作催化剂的 Aza-Michael 加成^[32]。配体在 Aza-Michael 加成反应中的应用如图 9 所示。

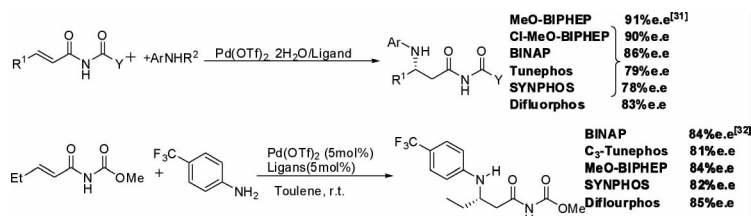


图9 配体在 Aza-Michael 加成反应中的应用

5.4 配体诱导的其他烯烃加成反应

C₂-轴对称膦配体可诱导非活性烯烃与吲哚的不对称氢芳构化反应,如 Han 等报道的膦配体 4-MeO-3,5-(^tBu)₂-MeOBIPHEP 的 Pt 络合

物^[33]和 Au 络合物^[34]催化非活性烯烃与吲哚的不对称氢芳构化的活性研究。活性烯烃与吲哚的不对称氢芳构化反应如图 10 所示。

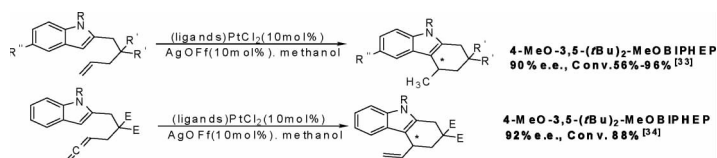


图 10 活性烯烃与吲哚的不对称氢芳构化反应

C_2 - 轴对称膦配体可应用于醇、醛与乙酸烯丙酯的转移氢化偶合反应,如 Kim 等以 Cl - MeO - BIPHEP, BINAP, Tunephoe, H₈ - BINAP, BIPHEP, SEGPHOS 和 SYNPHOS 为配体的 Ir 络合物催化乙酸烯丙酯与醇类化合物的转移氢化偶合反应,获得 70% ~ 93% e. e. 值,其中 Cl - MeO - BIPHEP 络合物的催化效果更佳^[35]。Cl - MeO - BIPHEP 的 Ir 络合物还

作为乙酸烯丙酯与链状丙二醇类化合物进行不对称化合的催化剂^[36-38]。2009 年 Philip 等在 (+) - goniothalamin oxide 的合成中使用以 Cl - MeO - BIPHEP 为配体的 Ir 络合物催化 α , β - 不饱和芳香醇苯丙烯醇与乙酸烯丙酯的不对称化合^[39]。醇、醛与乙酸烯丙酯的转移氢化偶合反应如图 11 所示。

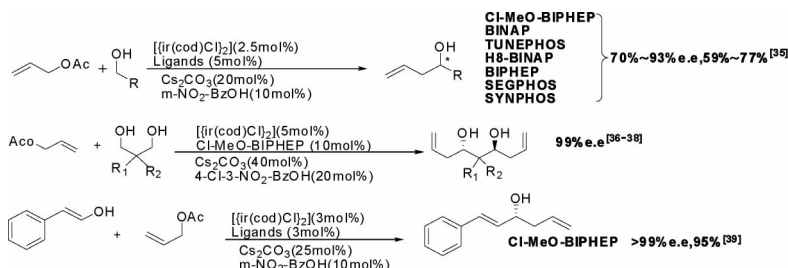


图 11 醇、醛与乙酸烯丙酯的转移氢化偶合反应

C_2 - 轴对称配体可诱导不对称二烯烃的氢环烷氧化反应,Zhang 等采用 BINAP, MeO - BIPHEP 和 4 - MeO - 3,5 - (*t*Bu)₂ - MeOBIPHEP 配体的 Au 络合物作为二烯烃类化合物的氢环烷氧化的催化

剂,反应能获得较好的产率,且产物的 e. e. 值较高^[40-42]。配体可诱导不对称二烯烃的氢环烷氧化反应如图 12 所示。

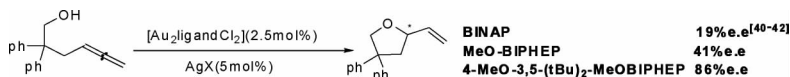


图 12 配体可诱导不对称二烯烃的氢环烷氧化反应

C_2 - 轴对称膦配体催化二环烯烃的氢氨基化反应,如 Zhou 等报道的以 BINAP, SEGPHOS 和 MeO - BIPHEP 为配体的 Ir 和 Au 络合物催化二环烯烃进行氢氨基化反应,产物均能获得较高的 e. e. 值,

其中 DM - SEGPHOS 和 DTBM - MeOBIPHEP 络合物的催化性能较好^[43]。催化二环烯烃的氢氨基化反应如图 13 所示。

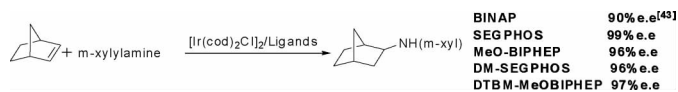


图 13 催化二环烯烃的氢氨基化反应

C_2 - 轴对称膦配体在环烯酮与 2 - 杂芳环的不对称共轭加成中的应用,如 2009 年 Anna 等^[44]以 BINAP 和 MeO - BIPHEP 的 Rh 络合物,在钛酸盐或

氯化锌存在的条件下催化环状烯酮与 2 - 杂芳环的不对称共轭加成反应。环烯酮与 2 - 杂芳环的不对称共轭加成反应如图 14 所示。

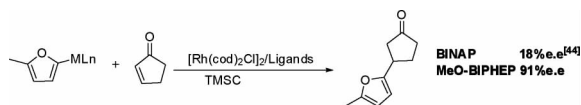
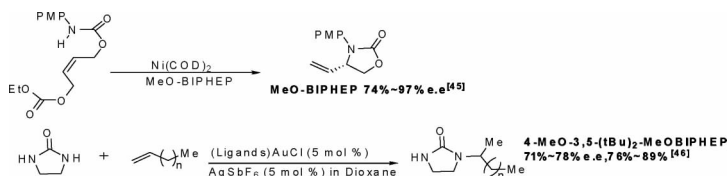


图 14 环烯酮与 2 - 杂芳环的不对称共轭加成反应

C_2 - 轴对称膦配体诱导烯烃的氨基化反应,如 2004 年 Berkowitz 等采用 MeO - BIPHEP 与 Ni 络合物催化烯烃的氨基化反应^[45] Zhang 等用手性配体 Au 的络合物催化环状尿素与 1 - 烯烃的分子间氢氨基

化反应,采用 4 - MeO - 3,5 - (*t*Bu)₂ - MeO - BIPHEP 为配体获得了 89% 的产率和 78% 的 e. e. 值^[46]。 C_2 - 轴对膦配体诱导烯烃的氨基化反应如图 15 所示。

图 15 C_2 -轴对称膦配体诱导烯烃的氨基化反应

C_2 -轴对称膦配体在催化连二烯酯与磺酰亚胺的不对称环化反应,如 Nicolas 等用 MeO-BIPHEP 和 BINAP 催化的连二烯酯与磺酰亚胺不对称

环化反应,产物 e. e. 值在 45% ~ 53% 之间^[47-48]。配体催化连二烯酯与磺酰亚胺不对称环化如图 16 所示。

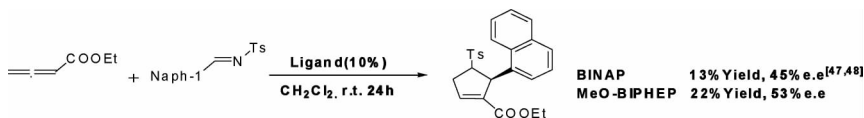


图 16 配体催化连二烯酯与磺酰亚胺不对称环化

6 C_2 -轴对称膦配体在其他手性诱导不对称催化反应中的应用

6.1 配体在有机硼的亲核反应中的应用

C_2 -轴对称联苯类手性双膦配体可用于催化有机硼酸与环状烯烃的亲核反应,如 2006 年, Fred-eric 等以 BINAP, Cl-MeO-BIPHEP 等的 Rh 络合物催化芳香硼酸与环状烯丙基二碳酸酯的亲核反应^[49]。Liza 等以 BINAP, MeO-BIPHEP 等为配体的 Pd 络合物催化芳基硼酸与 2,3-二氢咪喃化合^[50]。Toseinobu 等以缺电子的手性双膦配体 MeO-

F_{12} -BIPHEP^[51] 以及 Michelet V 以 MeO-BIPHEP^[51] 和 4-CF₃-MeO-BIPHEP^[52] 的 Rh 络合物为催化剂,催化苯基硼酸对 α, β -不饱和羰基的 1,4-不对称加成,产物的 e. e. 值均达到 99% 以上。

C_2 -轴对称膦配体在手性季碳中心形成反应中的应用,如 2006 年 Tokanor 等报道的以手性配体 SEGPHOS 的 Rh 络合物催化硼基取代环丁酮先开环再环合形成手性季碳中心的研究,获高达 95% 的 e. e. 值^[53]。催化有机硼的亲核反应如图 17 所示。

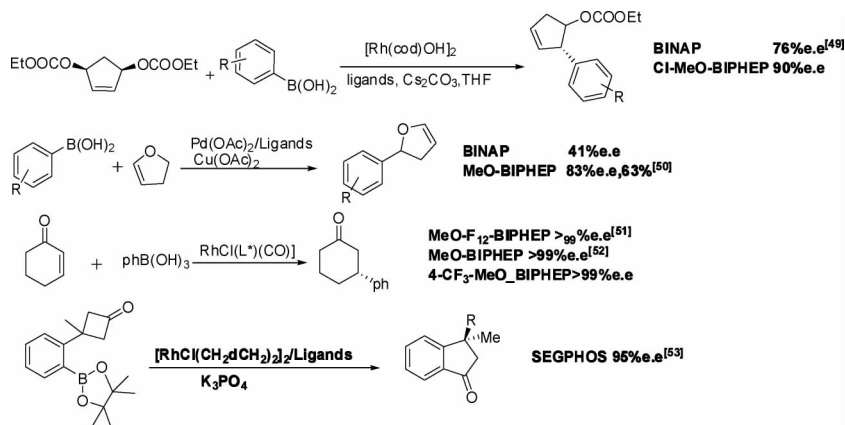


图 17 催化有机硼的亲核反应

6.2 配体诱导环酮的 Baeyer-Villiger 手性氧化

2006 年 Marco 等报道了以 BINAP 及其衍生物, SYNPHOS, Difluorophos 和 Cl-MeO-BIPHEP 的 Pt 络

合物作为环酮的 Baeyer-Villiger 氧化反应的催化剂,获得了中等 e. e. 值^[54]。诱导环酮 Baeyer-Villiger 手性氧化如图 18 所示。

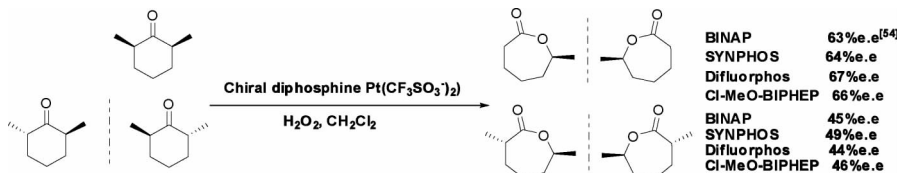


图 18 诱导环酮 Baeyer-Villiger 手性氧化

6.3 配体在烯烃不对称甲酰化反应中的应用

2006年, Han等用 Rh/SiO₂ 修饰的手性多相催化剂催化烯烃的甲酰化反应, 研究了以 BINAP, MeO

-BIPHEP 为配体的催化剂体系^[55]。手性多相催化不烯烃对称甲酰化反应如图 19 所示。

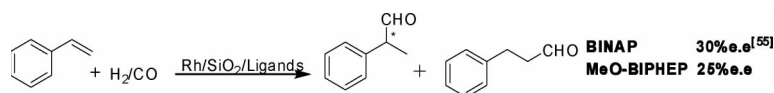


图 19 手性多相催化不烯烃对称甲酰化反应

6.4 配体在联二烯烃的合成中的应用

2007年 Li等以 *m*-MeOPh-MeO-BIPHEP 为手性诱导试剂, 四(对氯苯)卟啉氯化铁(Fe(TCP))

Cl) 催化烯酮与 EDA 烯化反应, 合成手性联二烯烃^[56]。烯酮与 EDA 烯化合成手性联二烯烃的过程如图 20 所示。

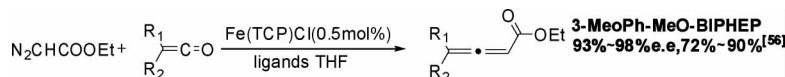


图 20 烯酮与 EDA 烯化合成手性联二烯烃

6.5 配体手性诱导 C-Si 键的不对称反应

Eddy等首次报道 C₂-轴对称膦配体诱导不对称烯炔羰化 C-Si 键形成反应, 以配体的 Rh, Co 和 Ir 催化 1-β-烯炔在氢硅烷和一氧化碳存在下的环

化^[57], 又如 Christian等报道的以 BINAP, Cl-MeO-BIPHEP 为配体的 Rh 络合物不对称催化脂肪族 α, β-不饱和受体上引入 C-Si 键^[58]。膦配体诱导不对称烯炔羰化 C-Si 键形成反应如图 21 所示。

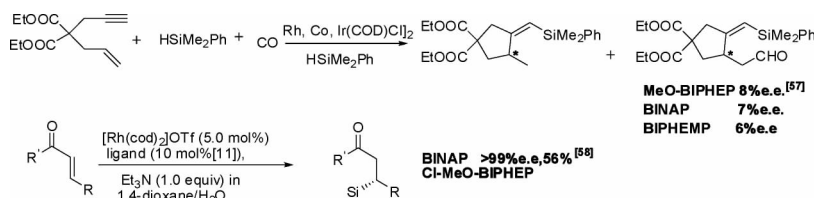


图 21 膦配体诱导不对称烯炔羰化 C-Si 键形成反应

6.6 膦配体在手性膦的合成中的应用

2009年 Vincent等报道了双配体及 [L₁L₂Ru(H)] 催化体系, 研究认为一个手性和一个非手性配体的结合, 并协同作用使双配位的钌中心附近形

成一有效的非对称环境, 并以此催化膦烷基化合成手性膦(P-Stereogenic phosphines), 研究了不同配体与烷基化试剂之间的搭配^[59]。配体的 Ru 烷基化催化剂催化合成手性膦的过程如图 22 所示。

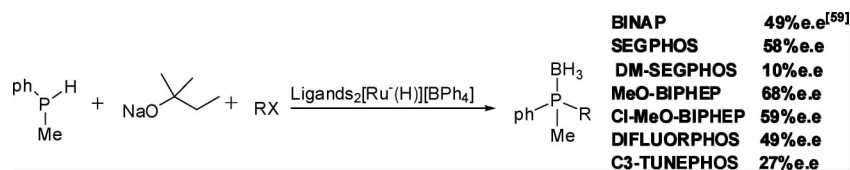


图 22 配体的 Ru 烷基化催化剂催化合成手性膦

6.7 配体诱导取代酮的氢酰基化反应

2008年 Shen等以 MeO-BIPHEP 3,5-(^tBu)-4-MeO-MeOBIPHEP 和 DTBM-SEGPHOS 的 Rh 络合物催化取代酮的加氢酰基化反应^[60]。次年

报道了以 DTBM-SEGPHOS 为配体的络合物进行取代酮的加氢酰基化反应, 获得了 99% 以上的 e. e. 值, 并研究了反应的机理^[61]。诱导取代酮的氢酰基化反应如图 23 所示。

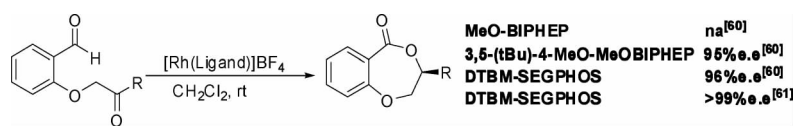


图 23 诱导取代酮的氢酰基化反应

6.8 配体催化分子内烯丙基烷基化合成 γ-内酰胺

2009年, Xavier等人在 γ-内酰胺的合成中应用

C₂-轴对称膦配体的 Pd 络合物催化分子内烯丙基烷基化反应, 其中 3,5-(^tBu)-MeOBIPHEP 为配体的 Pd 络合物的催化反式烯收率最高^[62-63]。催化

分子内烯丙基烷基化合成 γ -内酰胺如图 24 所示。

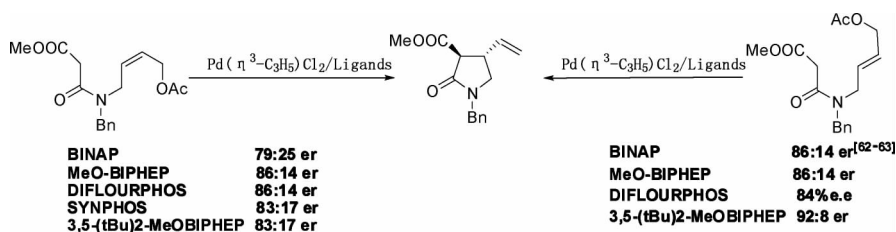


图 24 催化分子内烯丙基烷基化合成 γ -内酰胺

6.9 配体催化磺酰胺与甲酸肉桂酯烷化反应

Jennifer 等报道了 C_2 -轴对称膦配体催化磺酰胺与甲酸肉桂酯烷化反应,以 Cl-MeO-BIPHEP

和 Difluorophos Pd 络合物催化磺酰胺与肉桂酸酯的烯丙基化反应^[64]。膦配体催化磺酰胺与甲酸肉桂酯烷化反应如图 25 所示。

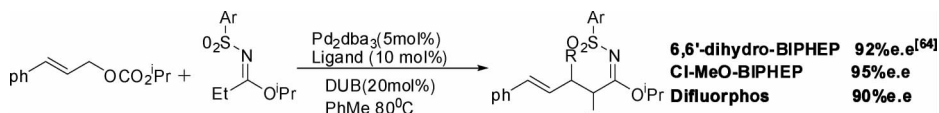


图 25 膦配体催化磺酰胺与甲酸肉桂酯烷化反应

6.10 配体催化 *meso*-琥珀酸酐烷化去对称化反应

2004 年, Bercot 等报道了钯催化下 *meso*-琥珀酸酐的烷化去对称化反应,配体 BINAP 和 MeO-

BIPHEP 在醋酸钯作用下实现 *meso*-琥珀酸酐的开环烷化,获得了 77%~80% 的 e. e. 值^[65]。钯催化下 *meso*-琥珀酸酐的烷化去对称化反应如图 26 所示。

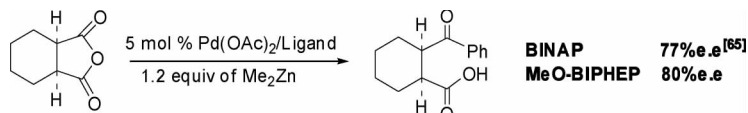


图 26 钯催化下 *meso*-琥珀酸酐的烷化去对称化反应

6.11 配体催化乙炔基环氧化物不对称开环反应

2009 年, Gaku 等报道了以 4-MeO-3,5-(^tBu)₂-MeOBIPHEP 为配体,铜催化胺类和乙炔基

环氧化物对映选择开环反应,获得对应氨基醇产率高,产物的 e. e. 值高达 94%^[66]。催化乙炔基环氧化物不对称开环反应如图 27 所示。

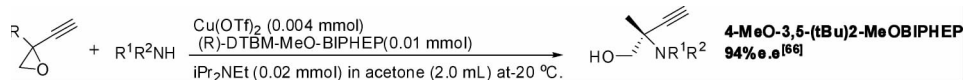


图 27 催化乙炔基环氧化物不对称开环反应

6.12 配体参与钯催化芳基烷基钼试剂羰基化反应

2008 年武汉大学雷爱文报道了 BINAP、MeO-BIPHEP、SYNPHOS 和 C_3 -Tunaphos 手性诱导的钯

催化芳基烷基钼试剂羰基化反应^[67]。手性诱导钯催化芳基烷基钼试剂酰化反应如图 28 所示。

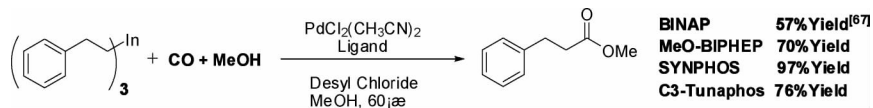


图 28 手性诱导钯催化芳基烷基钼试剂酰化反应

7 结束语

不对称催化的研究自上个世纪 90 年代起发展迅速,在基础研究或开发手性技术方面都取得了许多成功的事例, C_2 -轴对称联苯类双膦配体就是其中重要的一类。作为一类性能优异的不对称诱导配体, C_2 -轴对称联苯双膦配体广泛地应用于各类不对称合成反应中,表现出了良好的应用前景。但目前存在着配体合成困难、价格昂贵等问题,但随

着廉价的手性膦配体相继推出、一些新研究方法的采用^[68]以及催化反应类型进一步扩充,其在不对称合成与催化工程的基础研究和工业化应用中将有更重要的地位,其研究工作也具有的重要意义。

C_2 -轴对称联苯双膦配体极大扩展了催化不对称合成的领域,并可以期待它们广阔的应用价值,在未来的不对称催化反应研究中,配体的设计合成仍将是人们关注的热点,其中对于结构优良、高效的手性膦配体的开发,将是其中的重点内容。

可以预料,随着越来越多的手性配体的合成,不对称催化反应的重要性将日益显著,并会有更多的不对称催化反应造福于人类。

参 考 文 献

- [1] Huddleston R R, Jang H Y, Krische M J. First Catalytic Reductive Coupling of 1,3-Diynes to Carbonyl Partners: A New Regio- and Enantioselective C-C Bond Forming Hydrogenation [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125: 11488-11489.
- [2] Cho C W, Michael J K. α -Hydroxy Esters via Enantioselective Hydrogen-Mediated C-C Coupling: Regiocontrolled Reactions of Silyl-Substituted 1,3-Diynes [J]. *Org. Lett.* 2006, 17: 3873-3876.
- [3] Hong Y T, Cho C W, Eduardas S. Enantioselective Reductive Coupling of 1,3-Enynes to Glyoxalates Mediated by Hydrogen: Asymmetric Synthesis of β , γ -Unsaturated α -Hydroxy Esters [J]. *Org. Lett.* 2007, 19: 3745-3748.
- [4] Jong R K, Michael J K. Catalytic Carbonyl Z-Dienylation via Multicomponent Reductive Coupling of Acetylene to Aldehydes and α -Ketoesters Mediated by Hydrogen: Carbonyl Insertion into Cationic Rhodacyclopentadienes [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128: 16040-16041.
- [5] Motoki R, Motomu K, Masakatsu S. Copper(I) Alkoxide-Catalyzed Alkynylation of Trifluoromethyl Ketones [J]. *Org. Lett.* 2007, 16: 2997-3000.
- [6] Han S B, Kong J R, Michael J K. Catalyst-Directed Diastereoselectivity in Hydrogenative Couplings of Acetylene to α -chiral Aldehydes: Formal Synthesis of All Eight 1-Hexoses [J]. *Org. Lett.* 2008, 18: 4133-4135.
- [7] Fang P, Hou X L. Catalyst-Directed Diastereoselectivity in Hydrogenative Couplings of Acetylene to α -Chiral Aldehydes: Formal Synthesis of All Eight L-Hexoses. [J]. *Org. Lett.* 2009, 20: 4612-4615.
- [8] Schmid T M, Consiglio G. Asymmetric Cyclocarbonylation of 1,6-enynes with Cobalt Catalysts [J]. *Tetra. Asym.* 2004, 15: 2205-2208.
- [9] Jong U R, Regan A J, Michael J K. Catalytic Enantioselective Reductive Cyclization of Acetylenic Aldehydes via Hydrogenation [J]. *Synthesis* 2007, 21: 3427-3430.
- [10] Rhee J, Krische M J. Highly Enantioselective Reductive Cyclization of Acetylenic Aldehydes via Rhodium Catalyzed Asymmetric Hydrogenation [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128: 10674-10675.
- [11] Jang H Y, Freddie W H, Krische M J. Enantioselective Reductive Cyclization of 1,6-Enynes via Rhodium-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation: C-C Bond Formation Precedes Hydrogen Activation [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127: 6174-6175.
- [12] Chao C M, Maxime R V, Genet J P. Asymmetric Gold-Catalyzed Hydroarylation/Cyclization Reactions [J]. *Chem. Eur. J.* 2009, 15: 1319-1323.
- [13] Chao C M, Emilie G, Patrick Y T et al. Asymmetric Gold-Catalyzed Hydroarylation/Cyclization Reactions [J]. *J. of Organometallic Chem.* 2009, 694: 538-545.
- [14] Ryo S, Keiji Y, Tomoaki N. Rhodium-Catalyzed Asymmetric Synthesis of Indanones: Development of a New "Axially Chiral" Bisphosphine Ligand [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128: 2772-2773.
- [15] Kyoji T, Mitsugu K, Hashimoto Y K. Cationic Iridium-BINAP Complex-catalyzed Addition of Aryl Ketones to Alkynes and Alkenes Via Directed C-H bond Cleavage [J]. *J. of Organometallic Chem.* 2008, 693: 3939-3942.
- [16] Liu F, Yu Y H, Zhang J L. Highly Substituted Furo[3,4-d][1,2]oxazines: Gold-Catalyzed Regiospecific and Diastereoselective 1,3-Dipolar Cycloaddition of 2-(1-Alkynyl)-2-alken-1-ones with Nitrones [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48: 5505-5508.
- [17] Fillion E, Alexander K Z. Enantioselective Rhodium-Catalyzed Conjugate Alkynylation of 5-Benzylidene Meldrum's Acids with TMS-acetylene [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131: 14608-14609.
- [18] Ngai M Y, Andriy B, Michael J K. Enantioselective Iridium-Catalyzed Imine Vinylation: Optically Enriched Allylic Amines via Alkyne-Imine Reductive Coupling Mediated by Hydrogen [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129: 12644-12645.
- [19] Eduardas S, Jong R K, Michael J K. Enantioselective Reductive Coupling of Acetylene to N-Arylsulfonyl Imines via Rhodium Catalyzed C-C Bond-Forming Hydrogenation: (Z)-Dienyl Allylic Amines [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129: 7242-7243.
- [20] Labrosse J R, Hoste P, Sinou D. Asymmetric Palladium-Catalyzed Annulation of Benzene-1,2-diols and Propargylic Carbonates [J]. *Eur. J. Org. Chem.* 2002, 1966-1971.
- [21] Minoru U, Jain D W, Mikimoto K. Gold(I)-Catalyzed Enantioselective Synthesis of Benzopyrans via Rearrangement of Allylic Oxonium Intermediates [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131: 3464-3465.
- [22] Martin O, Fernando S C, Axel B M. Catalytic Desymmetrizing Intramolecular Heck Reaction: Evidence for an Unusual Hydroxy-Directed Migratory Insertion [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44: 149-152.
- [23] Evgueni G, Masood P, Bronwen M M. Use of ^1H NMR Chemical Shifts to Determine the Absolute Configuration and Enantiomeric Purity for Enantiomers of 3,3'-disubstituted-MeO-BIPHEP Derivatives [J]. *Can. J. Chem.* 2006, 84: 93-98.
- [24] Ana M, Zheng X L, Buchwald S L. Synthesis of Chiral 3-Substituted Indanones via an Enantioselective Reductive-Heck Reaction [J]. *J. Org. Chem.* 2007, 72: 9253-9258.
- [25] Wadamoto M, Yamamoto H. Silver-Catalyzed Asymmetric Sakurai-Hosomi Allylation of Ketones [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127: 14556-14557.
- [26] Belen B T, Guillaume B, Garance B et al. α , β -Unsaturated δ -Lactones from Copper-Catalyzed Asymmetric Vinylogous Mukaiyama Reactions of Aldehydes: Scope and Mechanistic Insights [J]. *Chem. Eur. J.* 2006, 12: 8358-8366.
- [27] Lam H W, Pekka M J. Cu(I)-Catalyzed Reductive Aldol Cyclizations: Diastereo- and Enantioselective Synthesis of Hydroxylactones [J]. *Org. Lett.* 2005, 19: 4225-4228.
- [28] Suto Y, Riichiro T, Motomu K. Cu(I)-Catalyzed Direct Enantioselective Cross Aldol-Type Reaction of Acetonitrile [J]. *Org. Lett.* 2005, 17: 3757-3760.
- [29] Julia D, Olivier C, Jerome H. Highly Diastereo- and Enantioselective Copper-Catalyzed Domino Reduction/Aldol Reaction of Ketones

- with Methyl Acrylate [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45: 1292 – 1297.
- [30] Olivier C, Julia D, Christophe C. Copper(I)-Catalyzed Enantio- and Diastereoselective Tandem Reductive Aldol Reaction [J]. *Org. Lett.* 2006, 26: 5943 – 5946.
- [31] Pim H P, Andrew J P, White J et al. Enabling Ligand Screening for Palladium-Catalyzed Enantioselective Aza-Michael Addition Reactions [J]. *Adv. Synth. Catal.* 2006, 348: 587 – 592.
- [32] Merixell G, Pim H P, Caille J C. A Concise Asymmetric Synthesis of Torcetrapib [J]. *J. Org. Chem.* 2007, 72: 6290 – 6293.
- [33] Han X Q, Widenhoefer R A. Platinum-Catalyzed Intramolecular Asymmetric Hydroarylation of Unactivated Alkenes with Indoles [J]. *Org. Lett.* 2006, 17: 3801 – 3804.
- [34] Zhang L C, Widenhoefer R A. Gold(I)-Catalyzed Intramolecular Enantioselective Hydroarylation of Allenes with Indoles [J]. *Org. Lett.* 2007, 10: 1935 – 1938.
- [35] Kim I S, Ngai M Y, Michael J K. Enantioselective Iridium-Catalyzed Carbonyl Allylation from the Alcohol or Aldehyde Oxidation Level via Transfer Hydrogenative Coupling of Allyl Acetate: Departure from Chirally Modified Allyl Metal Reagents in Carbonyl Addition [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130: 14891 – 14899.
- [36] Lu Y, Kim I S, Krische M J. 1, μ -Glycols as Dialdehyde Equivalents in Iridium-Catalyzed Enantioselective Carbonyl Allylation and Iterative Two-Directional Assembly of 1, β -Polyols [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48: 5018 – 5021.
- [37] Lu Y, Krische M J. Concise Synthesis of the Bryostatin A-Ring via Consecutive C-C Bond Forming Transfer Hydrogenations [J]. *Org. Lett.* 2009, 14: 3108 – 3111.
- [38] Hassan A, Lu Y, Krische M J. Elongation of 1, β -Polyols via Iterative Catalyst-Directed Carbonyl Allylation from the Alcohol Oxidation Level [J]. *Org. Lett.* 2009, 14: 3112 – 3115.
- [39] Philip H, George A O, Doherty D. Asymmetric Syntheses of (+)-goniothalamine, (+)-goniothalamine Oxide, and 7, δ -bispigoniathalamine Using Asymmetric Allylations [J]. *Tetrahedron* 2009, 65: 5051 – 5055.
- [40] Zhang Z B, Widenhoefer R A. Gold(I)-Catalyzed Intramolecular Enantioselective Hydroalkoxylation of Allenes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46: 283 – 285.
- [41] Zhang Z B, Christopher F B, Widenhoefer R A. Gold(I)-Catalyzed Dynamic Kinetic Enantioselective Intramolecular Hydroamination of Allenes [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129: 14148 – 14149.
- [42] Zhang Z B, Christopher F B, Widenhoefer R A. Gold(I)-Catalyzed Enantioselective Hydroamination of N-Allenyl Carbamates [J]. *Org. Lett.* 2007, 9: 2887 – 2889.
- [43] Zhou J R, John F H. Intermolecular, Catalytic Asymmetric Hydroamination of Bicyclic Alkenes and Dienes in High Yield and Enantioselectivity [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130: 12220 – 12221.
- [44] Anna J S, Lily K A, Stephen F M. Enantioselective Conjugate Addition Employing 2-Heteroaryl Titanates and Zinc Reagents [J]. *Org. Lett.* 2009, 18: 4200 – 4203.
- [45] Berkowitz D B, Gourhari M. Following an ISES Lead: The First Examples of Asymmetric Ni(0)-Mediated Allylic Amination [J]. *Org. Lett.* 2004, 16: 2661 – 2664.
- [46] Zhang Z B, Lee S D, Widenhoefer R A. Intermolecular Hydroamination of Ethylene and 1-Alkenes with Cyclic Ureas Catalyzed by Achiral and Chiral Gold(I) Complexes [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131: 5372 – 5373.
- [47] Nicolas F B, Jean L, Marinetti A. Screening of Chiral Phosphines as Catalysts for the Enantioselective [3 + 2] Annulations of N-Tosylimines with Allenic Esters [J]. *Tetrahedron* 2007, 63: 11920 – 11927.
- [48] Jean L, Marinetti A. Phosphine-catalyzed Enantioselective [3 + 2] annulations of 2, β -butadienoates with Imines [J]. *Tetra. Lett.* 2006, 47: 2141 – 2145.
- [49] Frederic M, Timothy M C, Dockendorff C. Rhodium-Catalyzed Asymmetric Allylic Substitution with Boronic Acid Nucleophiles [J]. *Org. Lett.* 2006, 20: 4569 – 4572.
- [50] Liza P, Alina S, Dmitri G. Enantio and Regioselective Heck-Type Reaction of Arylboronic Acids with 2, β -Dihydrofuran [J]. *J. Org. Chem.* 2007, 72: 3875 – 3879.
- [51] Toshinobu K, Kazutaka O, Takashi S. Electron-Poor Chiral Diphosphine Ligands: High Performance for Rh-Catalyzed Asymmetric 1, β -Addition of Arylboronic Acids at Room Temperature [J]. *Org. Lett.* 2009, 11: 2325 – 2328.
- [52] Herouville F L B, Millet A, Scalone M et al. Room-Temperature Rh-Catalyzed Asymmetric 1, β -Addition of Arylboronic Acids to Maleimides and Enones in the Presence of CF₃-Substituted MeOBI-PHEP Analogues [J]. *J. Org. Chem.* 2011, 76: 6925 – 6930.
- [53] Takanori M, Masanori S, Masaomi M. Enantioselective C-C Bond Cleavage Creating Chiral Quaternary Carbon Centers [J]. *Org. Lett.* 2006, 15: 3379 – 3381.
- [54] Marco C, Alessandro S, Giorgio S. Pt(II) Chiral Catalyst Design for Asymmetric Baeyer-Villiger Oxidation of Cyclic Ketones with Hydrogen Peroxide [J]. *Synlett* 2006, 20: 3515 – 3520.
- [55] Han D F, Li X D, Li C. Heterogeneous Asymmetric Hydroformylation of Olefins on Chirally Modified Rh/SiO₂ Catalysts [J]. *J. of Catalysis* 2006, 243: 318 – 328.
- [56] Li C Y, Wang X B, Zhou Y G. Iron Porphyrin-Catalyzed Olefination of Ketenes with Diazoacetate for the Enantioselective Synthesis of Allenes [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129: 1494 – 1495.
- [57] Eddy M H, Delerue H, Mathieu Q. Catalytic Asymmetric Carbonylative Silylcarbocyclization of Enynes [J]. *Tetra. Asym.* 2004, 3019 – 3022.
- [58] Christian W, Martin O. Catalytic Asymmetric C-Si Bond Formation to Acyclic α , β -Unsaturated Acceptors by Rh-Catalyzed Conjugate Silyl Transfer Using a Si-B Linkage [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47: 3818 – 3820.
- [59] Vincent S C, Melanie C, Robert G B. Development of Ruthenium Catalysts for the Enantioselective Synthesis of P-Stereogenic Phosphines via Nucleophilic Phosphido Intermediates [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131: 6021 – 6032.
- [60] Shen Z M, Khan H A, Dong V M. Rh-Catalyzed Carbonyl Hydroacylation: An Enantioselective Approach to Lactones [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130: 2916 – 2917.

[61] Shen Z M, Peter K D, Dong V M. Mechanistic Insights into the Rhodium-Catalyzed Intramolecular Ketone Hydroacylation [J]. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131: 1077-1091.

[62] Xavier B, Guillaume P, David M. Enantioselective γ -lactam Synthesis via Palladium-Catalyzed Intramolecular Asymmetric Allylic Alkylation [J]. Synlett 2009, 9: 1441-1444.

[63] Audrey B, Claire K P, Norbert K, et al. Pd-Catalyzed Asymmetric Synthesis of N-Allenyl Amides and Their Au-Catalyzed Cycloisomerization Hydroalkylation: A New Route Toward Enantioenriched Pyrrolidones [J]. Chem. Eur. J., 2012, 18: 3840-3844.

[64] Jennifer S B, Ryosuke M, Florian B. Catalytic Direct-type Substitution Reaction of α -alkyl Enolates: a Pd/Brønsted Base-catalysed Approach to the Decarboxylative Allylation of Sulfonylimidates [J]. Chem. Commun. 2008, 6354-6356.

[65] Bercot E A, Rovis T. A Palladium-Catalyzed Enantioselective

Alkylative Desymmetrization of Meso-Succinic Anhydrides [J]. J. Am. Chem. Soc. 2004, 126: 10248-10249.

[66] Gaku H, Akiko Y, Yoshihiro M. Enantioselective Ring-Opening Reactions of Racemic Ethynyl Epoxides via Copper-Allenylidene Intermediates: Efficient Approach to Chiral β -Amino Alcohols [J]. J. Org. Chem. 2009, 74: 7603-7607.

[67] Zhao Y S, Jin L, Lei A W. Palladium-Catalyzed Oxidative Carbonylation of Alkyl and Aryl Indium Reagents with CO under Mild Conditions [J]. J. Am. Chem. Soc. 2008, 130: 9429-9433.

[68] Magda P, Anna D, Miquel S, Quintana A P. Direct Detection of Key Intermediates in Rhodium(I)-Catalyzed [2+2+2] Cycloadditions of Alkynes by ESI-MS [J]. Chem. Eur. J. 2012, 18: 13097-13107.

(编校:叶超)

(上接第17页)

尺寸逐渐增大,并形成明显的柱状晶粒。ZnO晶粒的晶格参数先增加后减小。这说明衬底和热处理温度的选择对ZnO薄膜的结晶质量和定向生长都有很大的影响。通过选择适当的制备工艺参数(如热处理温度等),ZnO晶粒的成核和生长可以得到有效的控制,获得我们期望的ZnO薄膜。

参 考 文 献

[1] Ozgur U, Alivov Ya I, Liu C, et al. A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices [J]. Appl Phys 2005, 98: 041-301.

[2] Look D C. Recent Advances in ZnO Materials and Devices [J]. Materials Science and Engineering B 2001, 80: 383-387.

[3] Shan F K, Kim B I, Liu G X, et al. Blueshift of Near Band Edge Emission in Mg Doped ZnO Thin Films and Aging [J]. J Appl Phys, 2004, 95: 4772.

[4] Wen-Ching Shih, Rei-Ching Huang. Fabrication of High Frequency ZnO Thin film SAW Devices on Silicon Substrate with a Diamond-like Carbon Buffer Layer Using RF Magnetron Sputtering [J]. Vacuum, 2009, 83: 675-678.

[5] Bae H Y, Choi G M. Electrical and Reducing Gas Sensing Properties of ZnO and ZnO-CuO Thin Films Fabricated by Spin Coating

Method [J]. Sensors and Actuators: B, 1999, 55: 47-54.

[6] Rahmani M B, Keshmiri S H, Shafiei M, et al. Transition from n-to p-Type of Spray Pyrolysis Deposited Cu Doped ZnO Thin Films for NO₂ Sensing [J]. Sensor Lett: Vol 2009, 7: 1-8.

[7] Wu Jun, Yang Yintang. Deposition of K-doped p-Type ZnO Thin Films on (0001) Al₂O₃ Substrates [J]. Materials Letters, 2008, 62: 1899-1901.

[8] Ajay Kaushal, Davinder Kaur. Effect of Mg Content on Structural, Electrical and Optical Properties of Zn_{1-x}Mg_xO Nanocomposite Thin Films [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells 2009, 93: 193-198.

[9] Zeng Y J, Ye Z Z, Xu W Z, et al. Study on the Hall-Effect and Photoluminescence of N-doped p-type ZnO Thin Films [J]. Materials Letters 2007, 61: 41-44.

[10] Xue S W, Zu X T, Zhou W L, et al. Effects of Post-Thermal Annealing on the Optical Constants of ZnO Thin Film [J]. Journal of Alloys and Compounds 2008, 448: 21-26.

[11] Look D C, Reynolds D C, Litton, C W, et al. Characterization of Homoepitaxial p-type ZnO Grown by Molecular Beam Epitaxy [J]. Appl Phys Lett 2002, 81: 1830.

[12] Po-Liang Liu, Yu-Jin Siao. Ab Initio Study on Preferred Growth of ZnO [J]. Scripta Materialia 2011, 64: 483-485.

(编校:夏书林)