中国科学 (B 辑)
第 30 卷 第 5 期 SCIENCE IN CHINA (Series B) 2000 年 10 月

芳香酮结构与烯烃加成反应中的区位选择效应的理论研究

雷 鸣* 徐振峰 杜洪光 冯文林
(北京化工大学应用化学系, 北京 100029) (北京师范大学化学系, 北京 100875)

摘要 研究了芳香酮与烯烃在 $RuH_2(CO)(PPh_3)_3$ 催化剂催化下发生亲核加成反应生成邻位产物的区位选择效应规律. 采用从头算方法优化得到了 12 种芳香酮反应物的稳定结构, 研究了共轭效应、电子效应和立体效应对反应活性和选择性的影响, 提出了芳香酮上β位碳原子与羰基在 LUMO 轨道中形成平面"U 弯区"是进行加成反应的必要条件. 在同类骨架结构芳香环上, 相同位置的取代原子不同, β位碳原子的正电荷越大, 生成邻位产物速度越快, 产率相应较高. 当羰基上氧原子与芳香环上邻位碳原子距离达到一定数值, 立体效应占主导位置, 最佳反应距离为 0.27~0.30 nm. 同时, 提出芳香酮催化加成反应的可能机理是经过了 Ru 催化剂与芳香酮上共轭结构的形成, 1, 2 氢迁移造成 C-H 键的断裂而进行的.

关键词 芳香酮 加成反应 C-H 键断裂 从头算方法

由于有机分子中 C-H 键在一般情况下较难活化, 在过渡金属络合物催化下使 C-H 键断裂, 同时在该碳原子位置上加上新的官能团, 是近 30 年来有机化学家研究的一个活跃领域. Kleiman 和 Dubeck 报道在 Cp_2Ni 过渡金属络合物催化下, 偶氮苯邻位 C-H 键的断裂[1]; Chatt 和 Davidson 也报道了在 Ru(0)化合物催化下萘β C-H 键的氧化加成反应[2]. 这些发现表明了直接对 C-H 键作用的可能性. 科研工作者们对在过渡金属络合物催化下 C-H 键的断裂做了广泛的研究工作, 已有大量的文献报道[3~5], 但反应产率不是很高. 近几年来, Murai 小组发现了一种极有效的 Ru 催化剂 $RuH_2(CO)(PPh_3)_3$, 在芳香酮β C-H 键的催化加成中(如图 1), 具有极高的产率[6~8], 该反应具有产率高、选择性强、操作简单等优点, 是对 C-H 键断裂的有机化学研究的一次重大突破. 同时他们也发现不同的芳香酮结构, 邻位 C-H 键的断裂具有不同的活性与选择性(如图 2), 加成产物的结构与反应物芳香酮结构有着密切的关系. 本文采用 Gaussian 94 程序[9]中的 HF/3-21G, HF/6-31G 和 HF/6-31G* 从头算方法, 用 Berny 优化法优化得到 12 种芳香酮的稳定结构, 分析了芳香酮各原子的电荷、重叠布局数及前线分子轨道. 讨论了反应

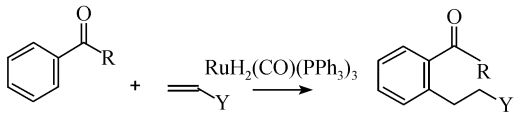

图 1 芳香酮与烯烃化合物在 Ru 催化剂催化下的加成反应

1999-11-10 收稿, 2000-03-20 收修改稿
* E-mail: leim@buct.edu.cn

中共轭效应、电子效应和立体效应对反应活性和选择性的影响, 得出该反应在 Ru 催化剂发生亲核加成反应中, 芳香酮结构在与烯烃加成反应中的定位效应的规律, 以及芳香酮β位 C-H 键断裂发生在 Ru 催化剂催化下与烯烃发生加成反应所需的必要条件.

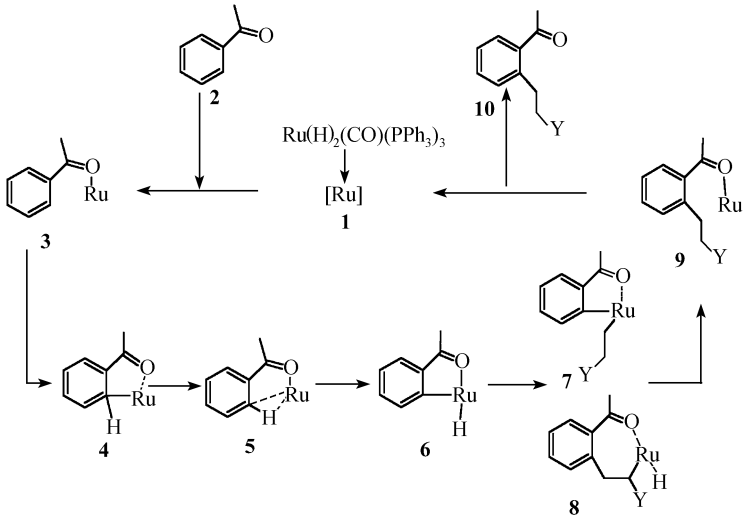

图 2　芳香酮与烯烃化合物在 Ru 催化剂催化下的加成反应机理

Murai 小组对在 $RuH_2(CO)(PPh_3)_3$ 催化的芳香酮加成反应做了大量的研究工作, 并推测在整个催化循环中 Ru 催化剂催化芳香酮上邻位 C-H 键的断裂极有可能是经过 Ru 催化剂与芳香酮上超共轭结构的成键, 1,2 氢迁移造成的(如图 2). 本文认为中间体结构 4 在该催化加成反应中具有极重要的作用.

1　结果与讨论

表 1 给出了芳香酮各原子上的电荷值, 表 2 给出芳香酮β位碳原子与其键连 H 原子的重叠布局数, 表 3 给出了芳香酮上羰基氧原子与β位碳原子的距离, 主要原子上的 HOMO 和 LUMO 轨道系数示于表 4. 各反应加成产物的产率和反应位置列于图 3 中, 主要原子上的 HOMO 和 LUMO 轨道图示于图 4(原子编号与图 3 同). 文中引用数据都是在 HF/6-31G* 水平下的计算结果.

表 1　芳香酮主要原子电荷(单位: a. u.)

	R1			R2			R3		
	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*
O1	−0.565 8	−0.536 0	−0.521 3	−0.577 9	−0.556 9	−0.541 3	−0.564 3	−0.551 9	−0.534 0
C2	0.569 7	0.463 8	0.512 8	0.584 6	0.485 4	0.554 2	0.556 3	0.513 2	0.567 9
C3	−0.168 8	−0.102 0	0.088 6	0.162 7	−0.161 6	−0.138 9	−0.574 9	−0.525 4	−0.359 8
C4	−0.109 2	0.069 4	0.042 1	−0.234 8	0.137 6	0.075 5	0.157 6	0.190 2	0.117
C5	0.005 6	−0.000 1	-0.002 1	0.025 9	0.040 2	0.003	0.624 1	0.526 0	0.317 2

	R4			R4-iso			R5		
	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*
O1	−0.573 3	−0.552 7	−0.540 4	−0.566 5	−0.544 7	−0.532 5	−0.565 2	−0.545 8	−0.535 3
C2	0.563 7	0.498 9	0.553 4	0.564 6	0.494 9	0.547 5	0.491 0	0.472 7	0.506 8
C3	−0.156 4	−0.077 2	−0.103 8	−0.130 5	−0.042 4	0.075 9	0.281 1	0.226 7	0.249 1
C4	−0.245 2	−0.260 4	0.110 1	−0.329 6	−0.332 5	−0.185	0.044 6	0.106 3	0.031 6
C5	0.095 6	0.185 7	0.067 8	0.152 1	0.219	0.115 7	−0.677 6	−0.709 2	−0.577 0

续表 1

	R6			R7			R8		
	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*
O1	−0.583 7	−0.568 5	−0.550 5	−0.584 3	−0.551 6	−0.549	−0.588 2	−0.566 0	−0.554 3
C2	0.556 5	0.503 0	0.543 8	0.588 3	0.476 4	0.544	0.611 4	0.492 5	0.552 2
C3	0.251 5	0.250 4	0.17	−0.164 1	−0.151 6	−0.120 8	−0.211 9	−0.162 4	−0.143 8
C4	0.037 8	0.051 8	0.029 2	0.086 5	0.146 5	0.076 8	0.115 3	0.115 i	0.08
C5	−0.944 8	−0.926 7	0.656	0.013 3	0.022	−0.007 9	0.000 4	0.020 2	−0.006 5

	R9			R10			R10-iso		
	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*
O1	−0.578 3	−0.555	−0.541 2	−0.587 1	−0.570 9	−0.557 8	−0.576 6	−0.556 2	−0.542 3
C2	0.597 4	0.478 2	0.533 3	0.555 1	0.525 8	0.564 9	0.564 9	0.521 7	0.559 8
C3	−0.204 3	−0.150 3	−0.130 5	0.305 7	−0.277 2	0.229 9	−0.311 3	−0.264 5	−0.223 7
C4	0.109 6	0.093 6	0.065 8	−0.037 1	0.410 6	0.411 8	0.452 8	0.386 3	0.375 0
C5	−0.030 6	−0.005 7	−0.028 3	0.490 6	0.036 1	−0.043	0.015 2	0.060 4	0.008 7

	R11			R12		
	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*
O1	−0.584 8	−0.560 5	−0.556 3	−0.581 3	−0.559	−0.550 9
C2	0.574 6	0.516 1	0.559 1	0.586 7	0.502	0.554 6
C3	−0.277 8	−0.253 6	−0.189 8	−0.115 8	−0.046 4	−0.090 7
C4	0.021 3	0.413 9	0.395 6	0.155 5	−0.411 5	−0.220 7
C5	0.038 6	0.109	0.009 5	0.003	0.232 6	0.122 7

表 2 芳香酮中β位碳原子与其键连的氢原子间的 Mullikin 重叠布局数

	R1			R2			R3		
	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*
4 5	0.391 1 ~	0.371 4 ~	0.378 6 ~	0.388 8 0.397 6	0.367 0 0.37	0.370 4 0.377	0.389 2 ~	0.374 3 ~	0.378 7 ~

	R4			R4-iso			R5		
	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*
4 5	0.389 4 0.394	0.379 4 0.375 5	0.368 4 0.377 9	0.395 0 0.388 8	0.381 8 0.376 6	0.372 7 0.379	0.380 4 ~	0.355 9 ~	0.371 5 ~

	R6			R7			R8		
	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*
4 5	0.391 3 ~	0.368 6 ~	0.379 7 ~	0.394 2 ~	0.366 4	0.373 1 ~	0.390 1 ~	0.369 6 ~	0.375 2 ~

	R9			R10			R10-iso		
	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*
4 5	0.390 6 ~	0.372 4 ~	0.378 1 ~	0.380 9 ~	0.354 7 ~	0.368 6 ~	0.379 2 ~	0.357 6 ~	0.371 2 ~

	R11			R12		
	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*
4 5	0.382 4 ~	0.357 3 ~	0.370 3 ~	0.391 4 ~	0.376 6 ~	0.378 2 ~

表 3 “U 弯区”中羰基中氧原子与 β 碳原子的距离($\times 10^{-1}$ nm)

	R1			R2			R3		
	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*
1~4	2.739	2.818	2.739	2.746	2.770	2.764	2.836'	2.863	2.853

	R4			R4-iso			R5		
	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*
1~4 1~5	2.789 ~	2.81 ~	2.81 ~	~ 2.822	~ 2.853	~ 2.86	2.958 ~	2.976 ~	2.954 ~

	R6			R7			R8		
	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*
1~4	2.801	2.824	2.811	3.031	3.058	3.054	2.771	2.798	2.796

续表 3

	R9			R10			R10-iso		
	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*
1~4	2.767	2.771	2.77	~	~	~	~	~	~
1~5	~	~	~	2.916	2.925	2.931	2.809	2.835	2.877

	R11			R12		
	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*
1~5	3.058	3.082	3.095	2.904	2.935	2.948

表 4　芳香酮的 HOMO 和 LUMO 轨道能量(单位: eV)

	R1			R2			R3		
	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*
LUMO	0.077 9	0.071 8	0.079 8	0.075 0	0.069 6	0.076 8	0.075 4	0.067 1	0.083 7
HOMO	−0.303 9	−0.300 7	−0.297 9	−0.301 9	−0.298 3	−0.295 9	−0.350 6	−0.348 9	−0.340 1

	R4			R4-iso			R5		
	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*
LUMO	0.093 3	0.084 2	0.099 4	0.088 8	0.081 5	0.097 7	0.095 1	0.083 5	0.103 1
HOMO	−0.351 3	−0.348 9	−0.339 8	−0.355 0	−0.352 8	−0.343 7	−0.343 3	−0.344 3	−0.332 1

	R6			R7			R8		
	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*
LUMO	0.119 2	0.069 6	0.121 6	0.092 2	0.084 0	0.092 4	0.094 1	0.085 4	0.094 3
HOMO	−0.308 1	−0.298 3	−0.303 6	−0.343 9	−0.341 6	−0.337 6	−0.339 8	−0.337 3	−0.333 2

	R9			R10			R10-iso		
	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*
LUMO	0.098 6	0.092 1	0.101 1	0.115 8	0.104 9	0.112 8	0.118 6	0.108 6	0.124 6
HOMO	−0.337 9	−0.335 3	−0.331 1	−0.332 0	−0.332 9	−0.332 1	−0.330 8	−0.331 1	−0.332 07

	R11			R12		
	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*
LUMO	0.121 3	0.109 9	0.128 6	0.097 7	0.090 6	0.104 8
HOMO	−0.332 9	−0.334 7	−0.324 9	−0.340 8	−0.339 0	−0.332 1

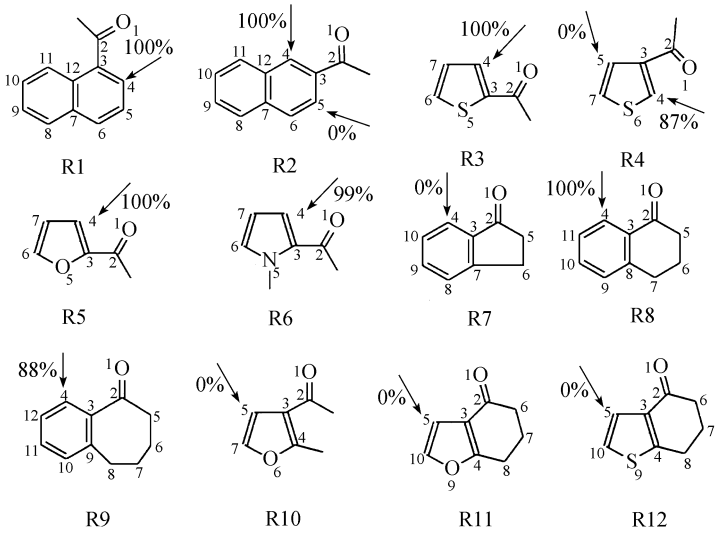

图 3　芳香酮与烯烃化合物在 Ru 催化剂催化下的加成产物和产率

1.1　共轭效应的影响

由图 3, 可看出在芳香酮与烯烃发生加成反应时, 反应位置集中在芳香酮β位 C-H 键的断

裂和加成. 反应物 R1~R6, R8, R9 的反应产率达到了定量的水平, 而反应物 R10~R12 却不能发生反应, 同时有趣的是, 在反应物 R2, R4 中, C-H 键的断裂发生在 4 位, 而 5 位几乎不发生反应. 本文对上述各反应物进行前线分子轨道分析后, 发现反应中对轨道相互作用有重要贡献的受体芳香酮的 LUMO 轨道. 如图 4, 从 12 种芳香酮稳定结构的 HOMO 和 LUMO 前线分子轨道图可看出, 在发生反应的各反应物中(R1~R6, R8, R9), 羰基与芳香环上邻位 C-C 键的 LUMO 轨道主要是以 P_z π 轨道形成了平面"U 弯区"(O(1)C(2)C(3)C(4))共轭结构, 容易受到电子授体 Ru 催化剂 HOMO 轨道的进攻, 达到较大程度的轨道重叠, 反应容易进行; 而反应物 R10~R12 的 LUMO 轨道, 芳香酮上β位碳原子位置(如图 4 中 4 或 5 位置)对 LUMO 分子轨道几乎没有贡献, 不形成"U 弯区"共轭结构, 与 Ru 催化剂的成键受到禁阻.

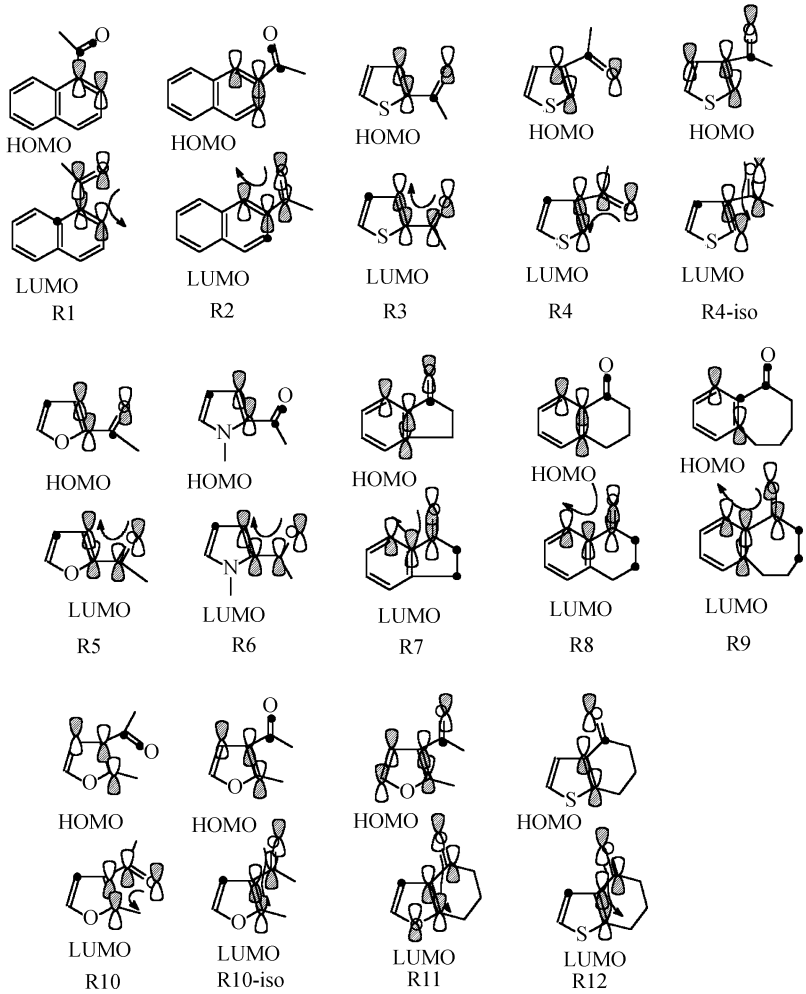

图 4 芳香酮各反应物的 HOMO 与 LUMO 轨道图

同理, 芳香酮 R2, R4 的反应区位选择性也可由其 LUMO 轨道的平面"U 弯区"共轭结构予以解释. 由于 R2, R4 的 4 位置的 LUMO 分子轨道取向有利于形成共轭体系, 5 位置对 LUMO 分子轨道没有贡献, 所以 4 位置有加成反应活性, 而 5 位置没有. R4 有一个结构异构体 R4-iso(如图 4), 从图中可见 R4-iso 由于 4 位置对 LUMO 分子轨道几乎没有贡献, 而 5 位置与 1, 2,

3 号原子形成“S 型”LUMO 轨道共轭, 本文认为 R4-iso 只有发生异构化反应转化为 R4 后才具有加成反应活性. 对 R2 优化的结果只有一种稳定构型, 所以发生加成反应的位置是 4 位置 C-H 键. 前线分子轨道分析结果表明, 芳香酮的 LUMO 轨道的平面“U 弯区”共轭结构是芳香酮在 Ru 催化剂下与烯烃发生加成反应的必要条件, 也是该反应区域选择性的关键决定因素.

1.2　电子效应的影响

如表 1, 对于芳香酮 R1, β位碳原子 4, 12 位置电荷值分别为 0.042 1 和–0.004 5; 芳香酮 R2 β位碳原子 4, 5 位置电荷值分别为 0.075 5 和 0.003. 芳香酮 R1 β位 4 号碳原子与其键连的 H 原子的重叠布局数为 0.378 6; 芳香酮 R2 β位 4 号碳原子和 5 号碳原子与其键连的 H 原子的重叠布局数分别为 0.370 4 和 0.377. 可以看出, 由于苯环 π 键的共轭效应使 R1 和 R2 中的 4 号碳原子的正电性增加. R2 中 4 号碳原子上的 C-H 键要比 5 上的要弱, 容易受到亲核分子的进攻而发生断裂, 较易发生 1, 2 氢迁移. 同理, 对杂环芳香酮 R3 β位碳原子 4 号碳原子电荷值为 0.117; R4 β位碳原子 4 号和 5 号碳原子电荷值分别为 0.110 1 和 0.067 8. R3 β位 4 号碳原子与其键连的 H 原子的重叠布局数为 0.378 7; R4 β位 4 号碳原子和 5 号碳原子与其键连的 H 原子的重叠布局数分别为 0.368 4 和 0.377 9. 这时, R4 中 4 处的 C-H 键要比 5 处的要弱, 容易受到亲核分子的进攻而发生断裂. 从上可知, 芳香酮与烯烃亲核加成反应生成邻位产物, 邻位产物的结构主要是发生在芳环原子正电性较强的邻位碳原子上.

同时, 芳环上原子取代对反应物的β位碳原子的电荷有一定的影响. 对杂环反应物 R3, R5, R6, S, O, N 分别取代了 6 位置, 邻位原子 4 位置的电荷值分别为 0.117, 0.031 6, 0.029 2. 它们发生加成反应的时间分别为 1, 4 和 48 h[8]. 邻位的正电荷减少, 反应速度相应降低. 对于同一类骨架结构的芳环化合物, 发生反应的邻位原子电荷与发生反应的速度有一定顺变关系.

1.3　立体效应的影响

在 1.1 部分没有提到芳香酮反应物 R7, 它虽然具有加成反应所需的“U 弯区”LUMO 轨道共轭结构, 但由于位阻的原因, 加成反应受到禁阻. 如表 3 所示, “U 弯区”中羰基氧原子与β位碳原子距离为 0.305 4 nm, 由图 2 提到的催化模型 4 形成一个五元环中间体, 由于 R7 与 Ru 催化剂配位形成环状结构(如图 2 中的中间体结构 4)的环张力较大, 配位反应不易进行. 对于芳香酮 R9 生成的邻位产物产率为 88%, 这是由于 R9 的羰基原子略偏离苯环的平面形成扭曲构型(二面角 O(1)C(2)C(3)C(4) = 24.2°), 与 Ru 催化剂形成的五元环中间体更加困难, 造成了产率降低. R10 虽然具有”U 弯区”LUMO 轨道共轭结构, 由于 4 号碳原子与一个甲基相连, 难于形成图 2 中中间体 4 (C-C 键较难断裂), 催化反应受到禁阻. 因此, 立体效应也是加成反应中不可忽略的一个因素. 本文提出了以羰基氧原子与β位碳原子距离为一个参考值, 它的最佳反应距离为 0.27~0.30 nm. 当羰基上氧原子与芳香环上β位碳原子距离相差到一定数值, 立体效应占主导位置.

1.4　讨论

根据前线轨道理论, 一些化学反应主要是通过两个反应物分子轨道的重叠来进行的. 电子授体的 HOMO 轨道与电子受体的 LUMO 轨道有效重叠可导致有效的轨道相互作用, 有利于反应进行. 当几种电子受体的反应物参加反应, 电子受体 LUMO 轨道能量越低, 则该反应物越活泼; 当几种电子授体的反应物参加反应, 电子授体 HOMO 轨道能量越高, 则该反应物越活泼. 我们将 12 种芳香酮的 LUMO 轨道能量列于表 4 中. R3~R6, R8, R9 与烯烃的反应时

间是 1, 1, 4, 48, 0.5, 20 h[8], 可以看出当芳香酮的 LUMO 轨道越高, 反应速度变慢.

因此, 我们认为图 2 中中间体 4 在该催化加成反应中具有极重要的作用, 在整个催化循环中 Ru 催化剂催化芳香酮上邻位 C-H 键的断裂极有可能是经过 Ru 催化剂与芳香酮上[1,4]共轭结构的成键(同图 2 中的中间体结构 4), 然后发生 1, 2 氢迁移进行的. 这一步是催化循环的决速步骤, 本文的计算结果表明了这一点. 这与 Murai 小组对在 $RuH_2(CO)(PPh_3)_3$ 催化的芳香酮加成反应的研究工作结果是一致的. 这也需进一步的动态反应机理的理论研究和验证.

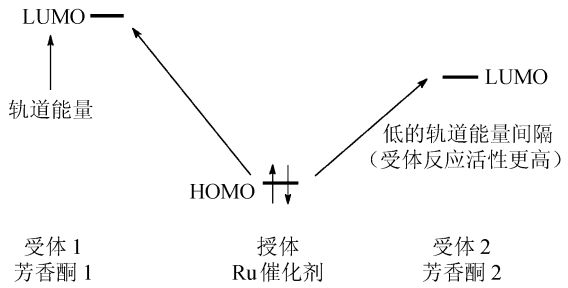

图 5 两个或两个以上的电子受体竞争同一授体, 具有较低 LUMO 轨道能量的受体具有较高活性

2 结论

综上所述, 对于在 $RuH_2(CO)(PPh3)_3$ 催化剂催化的芳香酮与烯烃加成反应, 芳香酮β位 C-H 键断裂倾向于生成邻位产物, 从头计算结果表明: β位碳原子与羰基形成平面“U 弯区”LUMO 轨道共轭结构是进行加成反应的必要条件. 在上述条件满足的情况下, 邻位产物的结构又主要是发生在环上正电性较强的邻位原子上; 同类骨架结构芳香酮在不同原子取代相同位置下, 发生反应的邻位碳原子的正电荷越大, 则生成邻位产物的速度越快; 当羰基上氧原子与芳香环上邻位碳原子距离达到一定数值, 立体效应占主导位置, 它的最佳反应距离为 0.27~0.30 nm. 同时, 对芳香酮进行了前线分子轨道分析. 提出了该催化加成反应的可能机理是经过了 Ru 催化剂与芳香酮上[1,4]共轭结构的成键, 1, 2 氢迁移造成 C-H 键的断裂.

参 考 文 献

1 Kleiman J P, Dubeck M. The preparation of cyclopentadienyl [o-(phenylazo)phenyl] Nickel. J Am Chem Soc, 1963, 85(10): 1 544~1 545

2 Chatt J, Davidson J M. The tautomerism of arene and ditertiary phosphine complexes of Ruthenium(0), and the preparation of new types of hydrido-complexes of Ruthenium(II). J Chem Soc, 1965, February: 843~855

3 Ryabov A D. Mechanisms of intramolecular activation of C-H bonds in transition-mental complexes. Chem Rev, 1990, 90(2): 403~423

4 Pfeffer M. Selected applictions to organic synthesis of intramolecular C-H activation reactions by transition metals. Pure Appl Chem, 1992, 64(3): 335~342

5 Newkome G R, Puckett W E, Gupta V K, et al. Cyclometalation of the platinum metals with Nitrogen and Alkyl, Alkenyl, and Benzyl carbon donors. Chem Rev, 1986, 86(2): 451~489

6 Murai S, Kakiuchi F, Sekine S, et al. Efficient catalytic addition of aromatic carbon-hydrogen bonds to olefins. Nature, 1993, 366(6 455): 529~531

7 Murai S, Kakiuchi F, Sekine S, et al. Catalytic C-H/ olefin coupling. Pure Appl Chem, 1994, 66(7): 1 527~1 534

8 Murai S, Kakiuchi F, Sekine S, et al. Catalytic addition of aromatic carbon-hydrogen bonds to olefins with the aid of Ruthenium complexes. Bull Chem Soc Jpn, 1995, 68(1): 62~83

9 Frisch M J, Trunks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 94. Pittsburgh: Gaussian Inc, 1995