

## 硝基化合物的还原羰基化反应

张藩贤 许翩翩

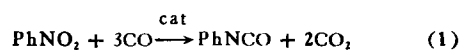
(厦门大学化学系, 厦门 361005)

**摘要** 硝基化合物与 CO 之间进行的还原羰基化反应是有机催化的新研究领域。通过硝基化合物的还原羰基化反应可以合成许多重要的含氮有机化合物如异氰酸酯, 氨基甲酸酯、脲、偶氮化合物和 N-杂环化合物等。本文就还原羰基化反应, 催化剂及催化作用机理的研究进展作一评述, 其中也提及我们实验室的研究工作。

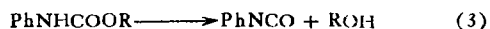
**关键词** 硝基化合物 还原羰基化 催化剂

### 一、前言

在钨、铑等过渡金属配合物催化剂存在下, 硝基化合物与 CO 可以直接发生还原羰基化反应。以硝基苯的还原羰基化反应为例:



$\text{PhNO}_2 + 3\text{CO} + \text{ROH} \xrightarrow{\text{cat}} \text{PhNHCOOR} + 2\text{CO}_2$  (2)  
反应在惰性溶液中进行生成苯基异氰酸酯(式 1); 在醇类介质中则生成苯基氨基甲酸酯(式 2), 后者受热(或催化)分解为苯基异氰酸酯和醇:

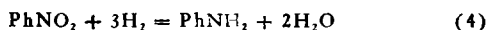


从制造异氰酸酯的角度, 通常把(1)式所代表的方法称为一步法, 而(2)和(3)式为二步法, 硝基化合物的还原羰基化反应由于采用 CO 为重要原料, 因而也可以认为是属于 C<sub>1</sub> 化学。

作为制造聚氨酯塑料的原料, 最重要的单体有如下两种: 甲苯二异氰酸酯(TDI)和二苯基-甲撑二异氰酸酯(MDI)。这两种异氰酸酯广泛应用于制造软、硬泡沫塑料, 涂料, 弹性体, 防水剂, 粘接剂, 合成革和弹力纤维等类聚胺酯材料, 由于聚氨酯材料的优良性能和广泛用途, 近 40 年来聚氨酯工业得到迅速的发展, 各类聚氨酯的世界年产量估计达到 600 万吨<sup>[1]</sup>, 但是直到目前为止, 异氰酸酯的工业化生产方

法仍然是传统的光气法。

在光气法中硝基苯必须先还原成胺, 然后与合成的光气反应生成异氰酸酯:



反应需要生产和使用极毒的光气, 并且副产物盐酸具有严重的腐蚀性。

对比光气法, 前述用 CO 代替光气的直接羰基化法有许多优点: 工艺流程简单, 能耗低, 无腐蚀性, 可以大大降低生产成本。因此, 这种使硝基化合物直接与 CO 反应生产异氰酸酯的方法受到了极大的重视, 目前有关的研究工作正在世界范围内十分活跃地进行<sup>[1-3]</sup>。

### 二、CO 与硝基化合物的反应

CO 与硝基化合物的反应在热力学上是有利的过程, 但在没有使用催化剂时, 硝基化合物与 CO 却很难发生反应, 1949 年, Buckley 和 Rey 报道<sup>[4]</sup>, CO 还原硝基苯的反应要在于 250°C 和高于 3000 atm CO 压力下进行, 反应生成偶氮苯, 硝基化合物的还原羰基化反应, 如(2)式所代表的二步法反应, 是 1962 年 ICI 公司发明的, 第二年, ACC 公司提出了(1)式所代表的一步法反应, 这些研究工作都发表在专利文献上。

1967 年, Hardy 和 Bennett<sup>[3]</sup> 公开报道了硝基苯还原羰基化反应的条件和所使用的催化剂。由此以钯, 铑等贵金属化合物为主体的还原羰基化催化剂的研究工作得到更广泛的开展。1972 年, ARCO 公司发现: 非贵金属硒, 硫, 碲等也可以有效地代替 Pd, Rh 等用作为第二步法的催化剂, 这为硝基化合物还原羰基化催化剂的研究开辟了新的研究方向。

目前, 无论是贵金属催化剂还是非金属催化剂, 催化活性较低, 催化剂用量较大, 在均相反应条件下, 催化剂的回收再生问题尚未解决, 在实现工业化之前还需做大量的工作。

另一方面, CO 与硝基化合物的反应已成为有机催化的重要研究领域, 在不同的羰基化反应条件下, 从硝基化合物可以合成多种多样含氮有机化合物<sup>[4]</sup>, 如: 异氰酸酯、氨基甲酸酯、偶氮化合物、脲、噻唑碱、胺、酰亚胺和酰胺等; 这决定于催化剂, 反应条件和添加的第三组份。用邻位取代的芳香族硝基化合物为原料, 还可以合成其它含氮杂环化合物<sup>[5]</sup>。

从 CO 在反应最终所起的作用, 可将上述反应分成二类: (1) CO 仅作为还原剂的硝基化合物的还原反应; 以及 (2) 还原后进一步与 CO 结合的硝基化合物的还原羰基化反应。

在 CO 和 O<sub>2</sub> 的共存下, 胺类可以发生氧化羰基化反应, 由此得到氨基甲酸酯, 脲等含氮有机物。胺类的氧化羰基化应用了类似还原羰基化的催化剂和反应条件, 这也是一类很有发展前途的研究方向<sup>[11]</sup>。由此可见, 从硝基化合物或胺类作为出发原料, 通过与 CO 的反应, 都

可以实现异氰酸酯和氨基甲酸酯的合成, 它们之间的关系如图 1 所示。

### 三、还原羰基化催化剂

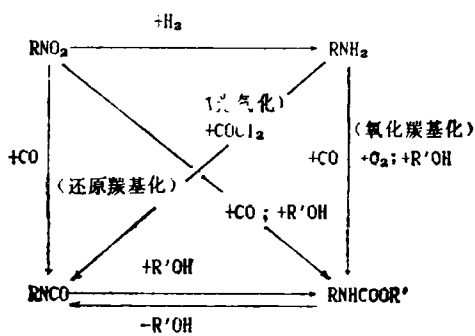
作为硝基化合物还原羰基化的催化剂, 无论是一步法还是二步法, 主要应用了第八族过渡金属, 如钯、铑和钌的配合物。钴和镍系催化剂活性较低。主催化剂的前驱体可以是金属、金属氧化物、或卤化物。此外, 对于钯、铑系催化剂一种含氮的有机配体是必需的, 如: 吡啶、喹啉、异喹啉及其衍生物。为了提高催化剂的活性, 还添加了各种各样的无机助催化剂, 如: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub> 和 MoCl<sub>5</sub> 等。

对于二硝基甲苯的还原羰基化, 一步法比二步法要求使用更多量的催化剂, 而且反应条件比较苛刻, 选择性也比较低。对于二步法合成氨基甲酸酯的反应, 二硝基化合物比单硝基化合物难进行, 硝基苯还原羰基化为苯氨基甲酸酯, 在最好的情况下催化剂用量可降低到 0.014mol%, 转化率和选择性接近 100%。与 Pd 系催化剂相比, Rh、Co、Ni 和 Se 等催化剂的活性要低得多。下面按不同系列的催化剂进一步讨论,

#### 1. Pd 系催化剂

这是目前研究最多, 对硝基化合物还原羰基化催化性能最好的催化剂体系, 已经广泛研究了不同配体、助催化剂和反应条件对 Pd 系催化剂性能的影响。

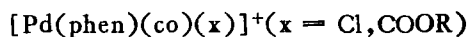
在试用过的有机配体中, 含 N 杂环化合物吡啶(Py)和它的衍生物是最好的配体。在合成苯基异氰酸酯时, 考察了形式为 PdL<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 的配合物催化剂的活性, 其中 L 是吡啶或喹啉(Q)的衍生物。实验发现<sup>[12]</sup>, 在吡啶环上引进供电子的烷基可以增强吡啶的络合能力, 因而提高了催化剂活性, 但当取代基处在 α-位时, 由于空间位阻影响了吡啶与 Pd 的络合, 反而降低了催化活性。吡啶及其衍生物的作用在于增强了 Pd 络合 CO 的能力, 并在还原羰基化反应条件下使 Pd(II) 不致于迅速被还原成 Pd 黑。



1 羰基化合成反应体系的相互关联

在用 Pd 系催化剂合成 TDI 时, Gupte 等<sup>[13]</sup>发现二硝基甲苯的转化速率按下列次序降低: 吡啶>异喹啉>喹啉, 而对异氰酸酯的选择性则影响不大, 我们在相似的反应条件下也发现<sup>[14]</sup>: 4-甲基吡啶作为 PdCl<sub>2</sub> 的配体, 在所研究的几种配体中是最好的。上述工作中也研究了 [配体]/[Pd] 比例对催化性能的影响, 通常这个比值在 2~4 范围较好。Py 浓度太高有可能影响 CO 和底物在 Pd 上的络合; 另一方面, 已经知道 Py 是异氰酸酯聚合的催化剂。

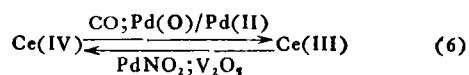
Alessio 和 Bontempi 等<sup>[15]</sup>报道了 1,10-邻菲咯啉 (Phen) 与 Pd(II) 的配合物对单硝基苯的还原羰基化具有很高的催化活性, 例如, 应用四甲基邻菲咯啉 (TMPhen) 钯的配合物: [Pd(TMPhen)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> 为催化剂, 在甲醇或乙醇溶剂中使硝基苯还原羰基化为苯氨基甲酸酯, CO 压力可以降低到 40 atm; [PhNO<sub>2</sub>]/[Pd] = 250; 硝基苯的转化率和苯氨基甲酸酯的选择性分别接近 100%, 他们认为单核、单螯合配体的 Pd(II) 配合物:



是活性中心。

虽然 Bontempi 等认为 Pd(II)-Phen 体系有很高的催化活性, 无需添加助催化剂, 但是我们的工作表明<sup>[16]</sup>, 添加适当的助催化剂之后, 贵金属 Pd 的用量可以大大降低。对于硝基苯还原羰基化为苯氨基甲酸酯, 我们在 Pd(II)-Phen 体系中加入 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 作为助催化剂, 在 [PhNO<sub>2</sub>]/[Pd] 比值达到 7000 的条件下, 硝基苯的转化率为 100%, 而苯氨基甲酸酯的选择性 >95%, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 作为助催化剂已用于类似的催化体系, 并认为是作为 Lewis 酸起作用的。用稀土硫酸盐作为还原羰基化反应的助催化剂尚未见文献报道。

Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 和 Phen 容易生成配合物, 在还原羰基化反应条件下可能存在下列氧化-还原循环:



在高氧化态, Ce(IV) 可能使 Pd(O) 重新氧

化为有活性的 Pd(II); 而在低氧化态, Ce(III) 可能有助于硝基苯的脱氧。

含氮双齿或多齿配体的 Pd(II) 配合物, 由于螯合效应, 对单硝基取代苯的还原羰基化显示出特殊的催化能力; 但对于多硝基取代苯, 可能是由于空间位阻, 几乎没有催化活性。

## 2. Rh 系催化剂

Rh 系催化剂有与 Pd 系催化剂类似的催化性能。1962 年 ICI 发表二步法由硝基苯合成苯氨基甲酸酯的专利中, 就同时开发了 Pd 系和 Rh 系催化剂。与 Pd 系催化剂类似, 在 RhCl<sub>3</sub> 中加入 Py 和 Mo、V、Fe 化合物, 就可以大大提高 Rh 系催化剂的活性<sup>[18]</sup>。与 Pd 系催化剂不同的是, Rh 系催化剂往往在较低温度和 CO 压力下有活性, 但选择性较低。提高温度和压力, 并不能改善 Rh 系催化剂的性能。Gupte 等<sup>[13]</sup>在由 DNT 合成 TDI 的反应中, 也比较了 Pd(Py)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 和 Rh(Py)<sub>3</sub>Cl, 催化剂的性能。Rh(Py)<sub>3</sub>Cl, 催化剂有较高活性, 但生成 TDI 的选择性较低。

Rh 络合 CO 的能力较强, 容易形成稳定的羰基配合物。[Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> 是一双核铑配合物, 单独使用没有催化活性, 但是加入 MoCl<sub>5</sub> (1:1) 之后, 得到一种在低温 80℃、1 atm CO 压力下具有活性的催化剂; 但选择性不佳, 而且对 DNT 的还原羰基化, 只得少量单硝基单异氰酸酯<sup>[3]</sup>。Novikov 等<sup>[17]</sup>发现, 在 [Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> 中加入吡啶盐酸盐 (PyHCl), 硝基苯的转化率由 0 增加到 96-100%, 但异氰酸酯的选择性不高。他们认为 [Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> 双核铑配合物没有活性, 加入 PyHCl, 在反应条件下分解成 [Rh(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]PyH、RhPy(CO)<sub>2</sub>Cl 和 [Rh(CO)PyCl<sub>2</sub>]PyH 等单核铑配合物, 才有催化活性。

Gorbunova 等<sup>[18]</sup>研究了 Rh (或 Ir) 的三苯基膦配合物催化剂, 发现 RhH(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 或 RhCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 配合物单独使用时, 对于硝基苯还原羰基化为氨基甲酸酯就有一定活性。

## 3. Ru 系催化剂

1984 年, Cenini 等<sup>[19]</sup>报道了钌的羰基配

合物, 如  $Ru_2(CO)_{12}$  和  $Ru(CO)_5(PPh_3)_2$ , 对于芳族硝基化合物还原羰基化为苯氨基甲酸酯是非常有效的均相催化剂, 反应在甲苯和甲醇的混合溶剂中进行, CO 压力为 60 atm; 温度为 170°C; 四乙基氯化铵为助催化剂, 对于硝基苯的还原羰基化, 转化率达到 100%; 苯氨基甲酸酯选择性为 93%; 主要副产物为苯胺(6%), 对于二硝基甲苯的还原羰基化,  $Ru_2(CO)_{12}$  催化剂也有较高活性, DNT 转化率为 100%, 但选择性低于 50%。

通过  $Ru_2(CO)_{12}$  与双齿含磷配体作用, 可以制得不需要添加含卤素助催化剂的还原羰基化催化剂, 如  $Ru(DPPE)(CO)_2$ <sup>[22]</sup> 和  $Ru_2(DMPM)_2 \cdot (CO)_5$ <sup>[23]</sup>, 其中, DPPE 为 1, 2-双(二苯基膦)乙烷; DMPM 为 1, 2-双(二甲基膦)甲烷。反应在与上述反应相近的条件下进行, 硝基苯转化率达到 90%, 而苯氨基甲酸酯选择性为 60%。

Taqui Khan 等<sup>[20]</sup>报道了另一类包含咪唑碱配体的钌配合物, 对于硝基苯还原羰基化为苯氨基甲酸酯有很高活性。这类配合物的一般分子式为  $[Ru^{III}(X)Cl_{1-2}]$ , 其中 X 是含 N, 或 N 和 O 的多齿配体, 如双(水杨醛)-邻-苯二亚胺 (Saloph)。硝基苯还原羰基化反应是在乙醇溶液中; 160—200°C; 15 atm CO 压力条件下, 硝基苯几乎完全转化为苯氨基甲酸酯, 其最高转化速率达到 82 mol 产物/mol·催化剂·小时。讨论了配位环境对催化性能的影响。

#### 4. Se 系催化剂

1972 年 ARCO 公司发现廉价的 Se 及 S 可以用作为硝基化合物还原羰基化为苯氨基甲酸酯的催化剂<sup>[4-6]</sup>, 在该公司的中试装置中, 加入 10% (重量) DNT; 87% 乙醇; 1% KOH 和 1%  $SeO_2$ , 在 68 atm CO 压力, 177°C 下反应 30 分钟, DNT 转化率 100%, 选择性达 95%。由于需要使用高浓度的  $SeO_2$  (DNT:  $SeO_2$  = 10:1), 如何回收 Se 是很重要的问题。

#### 5. 多相化催化剂

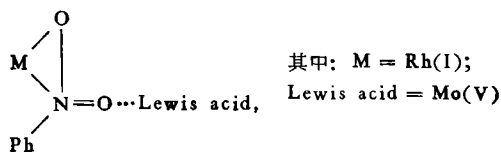
在早期的研究工作中, Hardy 和 Bennett<sup>[9]</sup> 将金属 Rh 和 Pd 负载在活性炭或氧化铝上作

为硝基苯还原羰基化为异氰酸酯的催化剂; 反应必须加入无水  $FeCl_3$  作为助催, Elleuch 等<sup>[21]</sup>则在  $Rh/Al_2O_3$  催化剂中加入 Py 作为助催剂, Braunstein 等<sup>[22]</sup>应用混合原子簇负载的方法, 制得  $Pd-Mo/\gamma-Al_2O_3$  催化剂, 以 Py 为助催剂得到较好结果。Cenini 等<sup>[23]</sup>则应用螯合含氮配体, 如 2, 2'-联吡啶 (BiPy) 和邻菲咯啉 (Phen) 及其衍生物, 来活化负载型 Pd 和 Rh 催化剂。Cenini 等发现, 反应之后部分金属脱落在溶液中, 他们认为负载型金属催化剂在反应条件下原位组成了均相催化剂, 我们的研究工作也发现<sup>[24]</sup>, 将一份  $PdCl_2-Phen/C$  催化剂重复多次应用于硝基苯的还原羰基化, 结果活性和选择性逐次降低, 每次反应溶液中均发现有多量的 Pd 配合物。

### 四、硝基化合物还原羰基化机理

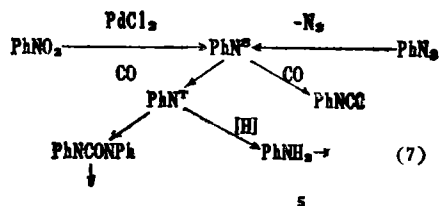
我们主要探讨在过渡金属配合物催化剂存在下, 硝基化合物的还原羰基化机理, 在金属表面或是在非金属催化剂的场合, 硝基化合物还原羰基化可能通过不同的作用方式。

Cenini 等<sup>[4]</sup>在其综述文章中认为, 硝基以侧基络合方式与金属中心直接成键, 这与大多数重键分子, 如  $O_2$ 、 $CO_2$  和烯烃等, 在低价过渡金属配合物内的络合方式一致。在 Lewis 酸助催的硝基化合物还原羰基化反应中, 已提出了下面形式的活化中间物:



硝基的一个氧原子与 Lewis 酸中心通过  $\pi$  作用, 增加了  $Rh(I)\pi$  反馈电子给  $-N=O$  键的能力, 这有利于 CO 脱除硝基上的氧。

关于硝基化合物在还原羰基化反应中脱去二个氧原子后, 形成氮烯的假设, 最初是根据硝基化合物与叠氮化合物在相同的反应条件下, 形成同样的产物和副产物而提出来的<sup>[34]</sup>。例如, 反应进行的图式如下:



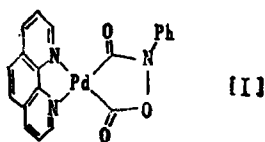
硝基苯脱氧和苯基叠氮分解分别形成单线态的苯基氮烯  $RhN^{\delta}$ ，它迅速与单线态的 CO 反应生成异氰酸酯；如果与 CO 来不及反应，则发生  $RhN^{\delta} \rightarrow PhN^{\delta}$ ，转变为较稳定的氮烯三线态  $PhN^{\delta}$ ，后者容易发生各种副反应。上式没有说明氮烯生成的机理及其存在状态。

氮烯是一种高反应性能分子，其激发态可以看成是缺电子化合物；而基态则是双自由基。尚未发现游离存在的氮烯。在催化反应过程中，氮烯（亚氮）很可能是以配位基的形式，存在于与过渡金属形成的、不稳定的中间配合物中。

氮烯可以用多核羰基配合物稳定下来。例如，从硝基苯与  $Fe_3(CO)_{12}$  作用，生成氮烯基配合物  $(RN)_2Fe_3(CO)_9$ ，Belousov 和 Kolosova<sup>[25]</sup> 应用 ESR 技术研究了羰基铁与硝基或亚硝基化合物的反应，提出了通过氮烯中间配合物的硝基化合物还原羰基化为异氰酸酯的反应机理。

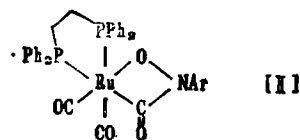
还原羰基化反应中分离出反应中间配合物的鉴定，对于阐明反应机理有重要意义。Gupte<sup>[26]</sup> 等以  $Pd(Py)_2Cl_2$  作为催化剂；氯苯为溶剂，在间-硝基氯苯的还原羰基化反应中分离出一种在 CO 压力下稳定的中间物。这种中间物的红外光谱与  $Pd(Py)_2Cl_2$  配合物的谱图进行比较，表明中间物中存在配位的间-亚硝基氯苯、Py 和 CO。这种中间物的分子式被确定为  $Pd(CO)(Py)(PhNO)Cl_2$ 。

Leconte 等<sup>[27]</sup> 用 Pd(II)-Phen 为催化剂，硝基苯溶解于乙醇溶剂中，在较温和（CO 为 30atm，80℃）的反应条件下，得到一种黄色配合物。根据 IR 光谱、<sup>1</sup>H NMR 谱、<sup>13</sup>C MAS NMR 谱，以及元素分析数据定出中间配合物具有如下结构：



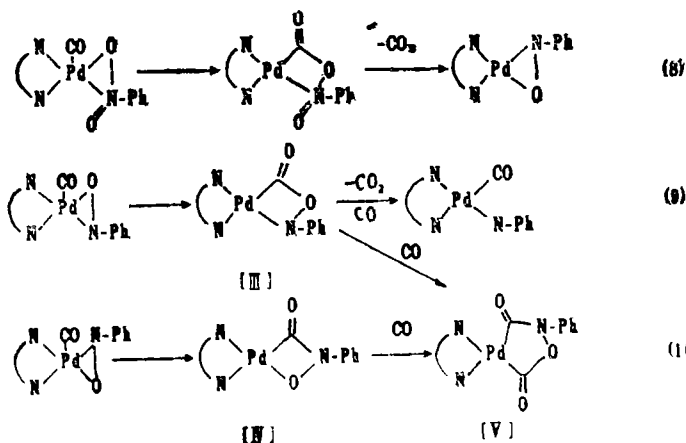
这种含金属环状中间物被认为是 Pd(II)-Phen 催化  $PhNO_2$  羰基化过程中的关键中间物。这种中间物在邻二氯苯中，20atmCO 压力和 170℃ 下；可以进一步转化为  $PhNCO$ 、 $(PhNH)_2CO$  和  $(PhNHCO)_2NPh$ ；在乙醇溶剂中，在 90℃ 下则生成氨基甲酸酯和  $(PhNH)_2CO$ 。这种中间物也可以作为硝基苯还原羰基化为苯氨基甲酸酯的催化剂。

Gladfelter 等<sup>[28]</sup> 用前述单核 Ru 配合物  $Ru(dppe)(CO)_2$ ，在室温下与硝基苯或亚硝基苯（含取代基）反应，得到一种在室温下于惰性溶剂中相当稳定的中间配合物。经 <sup>1</sup>H NMR、快原子轰击质谱和元素分析，得到其分子式为： $[Ru(dppe)(CO)_2(ArNO)]$ 。以后再通过 X-射线结构分析，从二种可能的结构式中选取了如下结构式：



这种中间物看来是 CO 插入  $\eta^2-ONAr$  配体的 Ru-N 键中形成的。

硝基化合物的还原羰基化是比较复杂的催化过程，下面以 Pd 系催化剂为例，讨论硝基苯还原羰基化为苯基异氰酸酯的反应机理。如： $Pd(phen)(CO)Cl$  是一平面四方配合物， $PhNO_2$  取代  $Cl^-$ 。以其 -N=O 键侧基络合在 Pd 上，如 (8) 式所示：主要由于空间有利位置，CO 插入到 Pd—O 键之间，完成第一步脱氧，生成络合的亚硝基苯。第二个 CO 的插入则有二种可能性，再次插入 Pd—O 键中，形成环状中间物 [III]，完成第二步脱氧，生成络合态的苯基氮烯，如 (9) 式；或是插入 Pd—N 键中，形成金属环状中间物 [IV]，再插入一个 CO 分子形成金属环状中间物 [V]，后者脱去  $CO_2$  和



PhNCO, 回复到催化循环的起始状态, 如(10)式:

后两种环状中间物在前述 Leconte 等和 Gladfelter 等的工作中, 已被分离和鉴定出来, 我们认为, 在反应条件下通过(9)式, 形成氮烯络合中间物还是很可能的; 后者插入一个 CO 即可得到异氰酸酯。

### 参 考 文 献

- [1] 津村 柳一郎, (加藤顺等编), 碳-化学工业生产技术, 化学工业出版社, (399)1990.
- [2] 官泽胜治, 触媒, **23**, 29(1981).
- [3] V.I. Manov-Yuvenskii and B.K. Nefedov, *Russian Chem. Rev.*, **50**, 889(1981).
- [4] S. Cenini, M. Pizzotti and C. Crotti, in R. Ugo (ed.), *Aspects of Homogeneous Catalysis*, Vol. 6, D. Reidel, (97) 1988.
- [5] 碓屋隆雄, 触媒, **31**, 272(1989).
- [6] 肖长春, 石油化工, **15**, 50(1986).
- [7] G. D. Buckley and N.H. Ray, *J. Chem. Soc.*, 1154(1949).
- [8] W.B. Hardy and R.P. Benett, *Tetrahedron Lett.*, **11**, 961(1967).
- [9] V.I. Manov-Yuvenskii and B.K. Nefedov, *Khim. Prom.*, **5**, 287(1983).
- [10] C. Crotti, S. Cenini, F. Ragaini, F. Porta and S. Tollari, *J. Mol. Catal.*, **72**, 283(1992).
- [11] P.G. Sunil and R.V. Chaudhari, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 2069(1992).
- [12] G.A. Razuvaev, B.K. Nefedov, V.I. Manov-Yuvenskii, L.V. Gorbunova, N.N. Vavilina, A.L. Chimishkyan and A. V. Smetanin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 2567(1978).
- [13] S.P. Gupte and R.V. Chaudhari, *J. Mol. Catal.*, **24**, 197(1984).
- [14] 许翩翩, 许金来, 林俊, 林正中, 张藩贤, 厦门大学学报(自然科学版), **27**, 645(1978).
- [15] a) E. Alessio and G. Mestroni, *J. Mol. Catal.*, **26**, 337(1984).
- b) E. Alessio and G. Mestroni, *J. Organometal. Chem.*, **291**, 117(1985).
- c) A. Bontempi, E. Alessio, G. Chanos and G. Mestroni, *J. Mol. Catal.*, **42**, 67(1987).
- [16] a) 张藩贤, 王伟, 许翩翩, 许金来, 分子催化, **5**, 372(1991).
- b) 张藩贤, 王伟, 黄伟, 龙瑞强, 许翩翩, 许金来, 厦门大学学报(自然科学版), **32**, (1993).
- [17] S.S. Novikov, V.I. Manov-Yuvenskii, A.V. Smetanin and B. K. Nefedov, *DAN SSSR*, **251**, 371(1980).
- [18] L. V. Gorbunova, I.L. Knyazeva, B.K. Nefedov, Kh.O. Khoshdurdyev and V.I. Manov-Yuvenskii, *Izv. AN SSSR, Ser. Khim.*, 1644(1981).
- [19] a) S. Cenni, M. Pezzotti, C. Crotti, F. Porta and G. La Monica, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1286(1984);
- b) S. Cenini, C. Crotti, M. Pizzotti and F. Porta, *J. Org. Chem.*, **53**, 1243(1988).
- [20] M. M. Taqui Khan, S. B. Halligudi, Sumita Shukla and Z.A. Shaikh, *J. Mol. Catal.*, **57**, 301(1990).
- [21] B. Elleuch, Y. Ben Taarit, J.M. Basset and J. Kervennal, *Angew. Chem. I. E.*, **21**, 687(1982).
- [22] P. Braunstein, R. Bender and J. Kervennal, *Organometallics*, **1**, 1236(1982).
- [23] S. Cenini, F. Ragaini, M. Pizzotti, F. Porta, G. Mestroni and E. Alessio, *J. Mol. Catal.*, **64**, 179(1991).
- [24] 张藩贤, 王伟, 王京华, 许金来, 许翩翩, 厦门大学学报(自然科学版), **30**, 41(1991).
- [25] Yu. A. Belousov and T.A. Kolosova, *Polyhedron*, **6**, 1959(1987).
- [26] S.P. Gupte and R.V. Chaudhari, *J. Mol. Catal.*, **34**, 241(1986).
- [27] P. Leconte, F. Metz, A. Mortreux, J.A. Osborn, F. Paul, F. Petit and A. Pillot, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1616(1990).
- [28] J.D. Gargulak, M. D. Noirot and W.L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1054(1991).