十六烷基三羟乙基溴化铵促进 1-辛烯氢甲酰化水/有机两相反应研究

苏珂 蒋红斌 朱德明 付海燕 郑学丽
袁茂林* 李瑞祥 陈华

(四川大学化学学院有机金属络合催化研究所 绿色化学与技术教育部重点实验室 成都 610064)

摘要 研究了水/有机两相体系中表面活性剂十六烷基三羟乙基溴化铵(CTHAB)对 Rh/TPPTS (TPPTS: 三[间-磺酸钠基]膦)催化的 1-辛烯氢甲酰化反应的促进作用, 初步证实了 CTHAB 分子中的羟基可与催化活性物种的铑之间发生配位. 与传统表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)相比, 表面活性剂 CTHAB 的添加不仅加速了水/有机两相 1-辛烯氢甲酰化反应, 而且提高了成醛的正/异比, 促进作用明显. 在 $[Rh]=0.8\text{ mmol/L}$, $[TPPTS]/[Rh]=40$, $[CTHAB]=4.0\text{ mmol/L}$, $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.5 MPa , 1.5 h 时, 生成醛的 TOF 为 497 h^{-1} , 正/异比(L/B)可达 25.6. 催化剂经 7 次循环后, 反应活性和成醛正/异比无明显下降. 该催化体系对不同长链烯烃氢甲酰化反应同样具有促进作用.

关键词 氢甲酰化反应; 1-辛烯; 两相催化体系; 水溶性铑膦配合物; 表面活性剂; 十六烷基三羟乙基溴化铵

Study on 1-Octene Hydroformylation Promoted by Cetyltri-hydroxyethyl Ammonium Bromide in Aqueous/Organic Biphasic Solution

Su, Ke Jiang, Hongbin Zhu, Deming Fu, Haiyan Zheng, Xueli
Yuan, Maolin* Li, Ruixiang Chen, Hua

(Key Laboratory of Green Chemistry and Technology of the Ministry of Education, Institute of Homogeneous Catalysis, College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract A persisting problem in homogenous olefin hydroformylation is the recovery and reuse of the expensive rhodium catalyst. The aqueous/organic biphasic catalysis offers a feasible way to solve the problem of separation of products from catalysts. However, owing to very low solubility of higher olefin in the aqueous phase and the higher energy barrier of olefin transfer from the organic phase to the aqueous phase, the reaction rate is extremely low. The addition of a surfactant is a practical way to accelerate long-chain alkene hydroformylation in aqueous/organic biphasic solution. In this paper, the influence of cetyltri-hydroxyethyl ammonium bromide (CTHAB) on 1-octene hydroformylation in aqueous/organic two-phase solution with $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ as catalyst and TPPTS [$\text{P}(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3$] as ligand was investigated. It was confirmed that a complex formed between CTHAB and $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_2$ and the complex was further led to the enrichment of the catalytically active species on the micelle surface. Compared with the traditional surfactant cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB), results showed that the addition of surfactant CTHAB not only accelerated the 1-octene hydroformylation but also improved the molar ratio of linear to branched aldehydes. The effects of various reaction parameters, such as concentration of surfactants, $[\text{TPPTS}]/[\text{Rh}]$ molar ratio, pressure of syngas and recycling number of catalytic system were investigated. Under the mild conditions: $[\text{Rh}]=0.8\text{ mmol/L}$, $[\text{TPPTS}]/[\text{Rh}]=40$, $[\text{CTHAB}]=4.0\text{ mmol/L}$, $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.5 MPa , 1.5 h , the TOF and the molar ratio of linear to branched aldehydes reached up to 497 h^{-1} and 25.6, respectively. The catalyst-containing aqueous could be easily separated from organic phase and efficiently reused for seven times without evident loss of activity and regioselectivity. Meanwhile, the hydroformylation of different chain length olefins was also promoted by CTHAB.

Keywords hydroformylation; 1-octene; biphasic catalysis; water-soluble rhodium phosphine complex; surfactant; cetyltri-hydroxyethyl ammonium bromide

1 引言

自从以水溶性铑膦配合物为催化剂的两相催化体系在丙烯氢甲酰化工业上成功应用以来^[1], 水/有机两相烯烃氢甲酰化反应的研究得到了迅速的发展^[2~6]. 然而,

对于长链烯烃, 由于其在水中的溶解度极小, 导致其氢甲酰化反应速率低. 目前, 较有效的方法是通过添加助溶剂^[7~9]、助配体^[10,11]、具有表面活性的膦配体^[12~14]、温控相转移配体^[15,16]、修饰的环糊精^[17~22]以及季铵盐阳离子表面活性剂^[23~28]等来提高底物烯烃在水/有机两相

* E-mail: cdscym@china.com.cn

Received February 1, 2013; published March 21, 2013.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by Sichuan University Scientific Research Foundation for Young Teachers (No. 2011SCU11084) and Petrochemical Research Institute of China National Petroleum Corporation (No. 2011B-2606).

项目受四川大学青年教师科研启动基金(No. 2011SCU11084)和中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院(No. 2011B-2606)资助.

间的传质,从而加快其反应.其中,表面活性剂的添加对加速水/有机两相长链烯烃氢甲酰化反应是一条切实可行的途径.在氢甲酰化反应中,除了提高反应活性外,更具商业价值的正构醛的优先形成也是人们关注的热点.在表面活性剂促进的两相氢甲酰化反应中,阳离子表面活性剂的头基结构与大小对正构醛的选择性生成将产生显著影响^[29~31].

据我们所知,到目前为止,羟基取代的季铵盐表面活性剂促进的水/有机两相长链烯烃氢甲酰化反应还未见有文献报道.为此,本文以 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ 为催化剂、TPPTS 为配体(TPPTS: $(m\text{-NaO}_3\text{SC}_6\text{H}_4)_3\text{P}$)、1-辛烯为底物,研究了表面活性剂十六烷基三羟乙基溴化铵(CTHAB)的添加对水/有机两相 1-辛烯氢甲酰化反应的影响,并初步证明了 CTHAB 中的羟基与催化活性物种的铑发生配位.结果显示,十六烷基三羟乙基溴化铵表面活性剂的添加既加快了反应又极大地提高了成醛正/异比,其促进效果好.

2 结果与讨论

在均相催化体系中, $\text{HRh}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_3$ 催化的烯烃氢甲酰化反应机理已有详细的研究,基本上是以 Wilkinson 提出的解离机理和缔合机理^[32]进行的.研究表明:在水/有机两相体系中, $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ -TPPTS 在氢甲酰化反应条件下很快形成催化活性物种 $\text{HRh}(\text{CO})_m(\text{TPPTS})_n$ 络合物,且存在如 Scheme 1 中所示的平衡^[33]. 烯烃氢甲酰化反应主要以 Wilkinson 机理中的解离机理进行,活性物种 B 主要催化生成正构醛,活性物种 D 主要催化生成异构醛.

图式 1 两相体系氢甲酰化反应催化活性物种平衡

Scheme 1 The equilibrium between catalytic active species in two-phase hydroformylation

2.1 表面活性剂浓度对反应的影响

在 $[\text{TPPTS}]/[\text{Rh}]=40$, $90\text{ }^\circ\text{C}$, 1.5 MPa ($\text{H}_2:\text{CO}=1:1$), $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ 为催化剂的反应条件下,考察了表面活性剂浓度对 1-辛烯氢甲酰化反应活性和区域选择性的影响,结果如图 1 所示.由图 1(a)可以看出,当两相体系无表面活性剂存在时,仅 3.8% 的 1-辛烯转化为醛;当向反应体系中加入表面活性剂时,1-辛烯氢甲酰化反应的转化率随表面活性剂浓度的增加而增加,到一定值后增加趋势平缓.这是由于表面活性剂浓度达到临界胶束浓度(CMC)时便形成胶束,胶束对烯烃底物

图 1 不同表面活性剂对 1-辛烯氢甲酰化反应的影响

Figure 1 Effect of different surfactants on 1-octene hydroformylation
Reaction conditions: $[\text{Rh}]=0.8\text{ mmol/L}$, $[\text{TPPTS}]/[\text{Rh}]=40$, 1-octene = 1 mL, $\text{H}_2\text{O}=5\text{ mL}$, $90\text{ }^\circ\text{C}$, 1.5 h, 1.5 MPa ($\text{H}_2:\text{CO}=1:1$)

进行增溶.另一方面,阳离子表面活性剂形成的胶束的 Stern 层带正电荷,而带负电、具有催化活性的物种 $\text{HRh}(\text{CO})_m[\text{P}(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-)]_n^{3n-}$ 将作为反离子通过静电吸引作用进入 Gouy-Chapman 双电层,使带负电荷的催化活性物种富集在胶束表面,易于与增溶在胶束中的烯烃发生配位,结果是氢甲酰化反应速度加快.由图 1(b)可见,正/异比(L/B)随表面活性剂浓度的增加而进一步增加.由于在较高表面活性剂浓度下,反应体系易出现严重乳化现象,故而实验时,表面活性剂浓度控制在 7.0 mmol/L 以下.

相比而言,表面活性剂 CTHAB 对反应的影响最为显著,当其浓度为 4 mmol/L 时,1-辛烯转化率可高达 80.3%,正/异比达 7.3,而未被羟基取代的季铵盐表面活性剂 CTEAB(十六烷基三乙基溴化铵)作为促进剂时,CMC 高,其活性和区域选择性都低得多,说明其分子中氢被羟基取代后对反应活性和区域选择性影响非常显著.当以传统表面活性剂 CTAB 替代时,1-辛烯的转化率为 70.8%,正/异比仅为 3.2.三种表面活性剂作为促进剂时,其活性大小顺序为: $\text{CTHAB} > \text{CTAB} > \text{CTEAB}$;而区域选择性大小顺序则为: $\text{CTHAB} > \text{CTEAB} > \text{CTAB}$.从图 1(b)中正/异比随表面活性剂浓度的变化趋势还可以看出,以 CTEAB 和 CTAB 作促进剂时,正/异比随浓度变化不大,而当以 CTHAB 替代时,

其正/异比随浓度的增加而快速增加, 增加趋势非常显著. 这可能是由于表面活性剂 CTHAB 分子中含有三个羟基, 羟基之间存在的氢键相互作用减弱表面活性剂离子头间的静电排斥作用, 使 CMC 降低, 在低浓度时便可形成稳定的胶束, 随浓度的增大, 聚集数增加. 一方面, 烯烃的增溶量增加; 另一方面, 带负电荷的催化活性物种在胶束表面的富集浓度增加; 与此同时, CTHAB 分子中的羟基可能与催化活性物种的铑发生配位, 进一步增加其在胶束表面的富集. 因此, 在相同浓度下, 以 CTHAB 作促进剂时, 其对 1-辛烯两相氢甲酰化反应的促进作用较 CTAB、CTEAB 存在时强. 故而, 在 CTHAB 存在时, 1-辛烯氢甲酰化反应最快.

CTHAB 分子中羟基与催化剂铑之间的配位可通过 ^{31}P NMR, IR 进行初步证实. ^{31}P NMR 显示, 当 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ 和 CTHAB 同时存在时, CTHAB 可将 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ 中的 TPPTS 置换出来并与其配位形成 $(\text{CTHAB})\text{Rh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_2$; 同时, 红外谱图也证实 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ 中的 $\text{C}=\text{O}$ 特征吸收峰基本消失, 取而代之的是类似于 $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{TPPTS})_2$ 的 $\text{C}=\text{O}$ 特征峰 $[(\text{CTHAB})\text{Rh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_2]$. 因此, 当铑催化活性物种富集在胶束表面时, 由于铑周围局部羟基浓度大, 易与 TPPTS 发生配位交换, 相对于静电吸引力而言, 强的配位作用力使铑中心更靠近胶束栅栏, 增溶胶束内部烯烃与铑配位后, 栅栏层变得更加拥挤, 空间位阻更大, 更有利于形成空间位阻较小的直链烷基铑络合物中间体, 进而有利于正构醛的生成, 正/异比高. 随表面活性剂 CTHAB 浓度的增加, 更多 CTHAB 与铑中心配位, 形成直链烷基铑络合物中间体的趋势增加, 故而, 正/异比增加, 这可能就是为什么随 CTHAB 浓度的增加, 正/异比却一直增加的部分原因所在, 进一步原因目前正在研究中. 图中实验数据表明, 羟基取代的表面活性剂的添加既有利于加快反应又有利于提高反应产物醛的正/异比.

2.2 膦/铑摩尔比对反应的影响

在烯烃氢甲酰化反应中, 膦/铑摩尔比是一个重要的影响因素. 为此, 在 CTHAB 存在的情况下, 考察了膦/铑摩尔比对 1-辛烯氢甲酰化反应的影响, 结果如表 1 所示. 由表中数据可以看出, 随着膦/铑摩尔比的增加, 1-辛烯转化率和成醛的正/异比都增加, 而成醛选择性并没有太大的变化. 当膦/铑摩尔比超过一定值时, 成醛转化率呈下降趋势, 而正/异比则继续增加, 与不添加表面活性剂的变化趋势一致.

根据 Wilkinson 的研究结果, 烯烃氢甲酰化反应主要以解离机理进行, 在 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ -TPPTS 催化体系中存在如 Scheme 1 所示的平衡, 其中 B 和 D 为主要催化活性物种. 当膦/铑比从 20 增至 40 时, 随着膦/铑比的增加, 体系中催化活性物种的浓度增加, 催化活性提高. 随着膦/铑比的增加, 上述平衡向左移动, 生成较多空间位阻大的催化活性物种 B, 有利于正构醛的生

表 1 膦/铑比对 1-辛烯氢甲酰化反应的影响

Table 1 Effect of $[\text{TPPTS}]/[\text{Rh}]$ on the hydroformylation of 1-octene

$[\text{TPPTS}]/[\text{Rh}]$	$X^a/\%$	$S^b/\%$	L/B ^c	TOF ^d /h ⁻¹
20	46.7	91.0	5.7	498
25	59.7	93.1	5.8	637
30	71.5	92.6	5.8	763
35	75.0	92.7	6.4	800
40	80.3	92.4	7.3	857
45	74.6	93.3	7.5	795
50	63.2	93.5	7.5	674

Reaction conditions: $[\text{Rh}] = 0.8 \text{ mmol/L}$, $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{Br}] = 4 \text{ mmol/L}$, 1-octene = 1 mL, $\text{H}_2\text{O} = 5 \text{ mL}$, 90°C , 1.5 MPa ($\text{H}_2 : \text{CO} = 1 : 1$), 1.5 h. ^a conversion of 1-octene to aldehydes and octane and isomerization. ^b selectivity for aldehydes. ^c molar ratio of linear to branched aldehydes. ^d turnover frequency defined as the moles of converted olefin per mole of Rh per hour.

成. 但当膦/铑比超过一定值时, 平衡向生成配位饱和、无催化活性的铑络合物 A 的方向移动. 结果, 催化活性物种 B、D 浓度相应减少, 催化反应活性下降, 从而造成 1-辛烯转化率下降. 膦/铑比的增加有利于空间位阻大的催化活性物种 B 的生成, 故而正/异比呈一直增加的趋势. 因此, 综合考虑转化率和正/异比, 反应的最佳膦/铑比为 40.

2.3 合成气压力对反应的影响

合成气压力变化对反应的影响如表 2 所示. 由表中数据可见, 随着合成气压力的升高, 1-辛烯的转化率呈现先增加后下降的变化趋势, 而成醛正/异比则表现持续下降.

正如表 2 所示, 当合成气压力从 0.5 MPa 升至 1.5 MPa 时, 1-辛烯的转化率从 46% 较快升至 80%, 这是由于合成气压力较低时, CO 和 H_2 在水相中的溶解度较低, 此时它们向水相的传质速度就成为反应速度的控制因素, 1-辛烯氢甲酰化反应速度慢. 在合成气压力较低时, H_2 的传质速度比 CO 快, 水相中氢相对较多, 相当于 $[\text{H}_2]/[\text{CO}]$ 增加, 导致加氢和双键异构化等副产物增多. 随着合成气压力的升高, 合成气在水中的溶解度增加, 烯烃氢甲酰化反应速度增加较快. 而进一步增加合成气压力, Scheme 1 中平衡向右移动生成低活性高 CO 配位的铑催化物种, 反应速度呈下降趋势. 当合成气压力为 0.5 MPa 时, 产物醛正/异比可高达 25.6, 正壬醛含量为 96.24%. 原因除了在低压下, 易生成空间位阻大的催化活性物种 B, 有利于正构醛的形成外, 主要原因是表面活性剂 CTHAB 分子中三个羟基的氢键作用使其形成更加有序和拥挤的胶束, 特别是前述 CTHAB 分子中羟基与催化活性物种铑之间的配位作用更有利于正构醛的生成. 而当压力升至 2.5 MPa 时, 正/异比则迅速下降至 3.7. 这是由于随反应压力的增加, 反应体系中 CO 的含量也随之增加, 使 Scheme 1 中的平衡向右移动, 生成空间位阻较小的催化活性物种 D, 由此导致成醛正/异比下降. 由表 2 中反应活性和正/异比随合成气压力的变

表2 合成气压力对 1-辛烯氢甲酰化反应的影响

Table 2 Effect of pressure of syngas on the hydroformylation of 1-octene

<i>p</i> /MPa	<i>X</i> %	<i>S</i> %	L/B (<i>n</i> -nonanal/%)	TOF/h ⁻¹
0.5	46.6	68.5	25.6 (96.2)	497
1.0	74.4	89.9	12.6 (92.6)	794
1.5	80.3	92.4	7.3 (88.0)	857
2.0	76.1	91.5	4.4 (81.5)	812
2.5	72.6	95.9	3.7 (78.7)	774

Reaction conditions are the same as in Table 1 except [TPPTS]/[Rh]=40 and the pressure of syngas.

化趋势可见, 在较低压力下(如 1.0 MPa), 既能获得正壬醛含量较高的醛产品(92.6%), 又能保证 1-辛烯较高的转化率.

2.4 不同链长烯烃氢甲酰化反应

在 90 °C, 1.5 MPa, 膦/铑比为 40 的反应条件下, 考察了不同链长烯烃的氢甲酰化反应, 结果列于表 3. 由表 3 可知, 当 CTHAB 作为促进剂时, 其对 HRh(CO)(TPPTS)₃-TPPTS 催化的不同链长烯烃氢甲酰化反应都具有良好的促进效果. 即使对于碳链较长的 1-十二烯, 其转化率和正/异比也分别达到了 75.2%和 6.7, 表明羟基表面活性剂 CTHAB 同样能促进其它长链烯烃的水/有机两相氢甲酰化反应, 且随着底物链长的增加, 反应活性和选择性有所下降, 这与均相体系中观察到的现象一致.

表3 不同链长烯烃的氢甲酰化反应

Table 3 Hydroformylation of olefins with different chain lengths

Olefin	<i>X</i> %	<i>S</i> %	L/B	TOF
1-Hexene	85.1	93.5	7.4	908
1-Octene	80.3	92.4	7.3	857
1-Decene	78.8	90.7	6.9	841
1-Dodecene	75.2	87.2	6.7	802

Reaction conditions are the same as in Table 1 except [TPPTS]/[Rh]=40 and olefin.

2.5 催化剂循环

水/有机两相催化的特点是反应后经简单分液就可将催化剂水相与产物有机相分离, 催化剂水相可循环使用. 在催化剂循环实验中, 每次氢甲酰化反应结束后, 静置分层, 取出上层有机相进行气相色谱分析, 催化剂水相加入高压釜中, 再加入新鲜 1-辛烯进行反应. 在 CTHAB 促进的 1-辛烯两相氢甲酰化反应中, 催化剂 HRh(CO)(TPPTS)₃ 循环利用的实验结果如表 3 所示. 由表中数据可见, 在未补加新鲜配体 TPPTS 的情况下, 催化剂水溶液循环作用 7 次后, 转化率及区域选择性无明显下降, 流失在有机相中的金属铑在 0.12 ppm 左右. 研究结果表明, 催化剂体系具有较好的循环使用特性. 这是因为, 表面活性剂 CTHAB 分子中含有三个羟基, 具

有良好的亲水性, 催化剂可被固定于水相, 防止其在催化循环过程中向有机相的大量流失. 因此, 含 CTHAB 的催化剂水溶液经 7 次循环使用后, 其反应活性和正/异比几乎维持不变.

表4 催化剂循环次数对 1-辛烯氢甲酰化反应的影响

Table 4 Effect of recycling number of catalytic system containing surfactant CTHAB on the hydroformylation of 1-octene

Recycling number	<i>X</i> %	<i>S</i> %	L/B	Rh loss ^a /ppm
1	80.3	92.4	7.3	0.121
2	80.0	92.2	7.2	0.119
3	79.5	91.5	7.3	0.118
4	80.1	92.0	7.3	0.115
5	79.2	90.5	7.2	0.116
6	79.7	91.7	7.1	0.113
7	79.1	91.8	7.0	0.113

Reaction conditions are the same as in Table 1 except [TPPTS]/[Rh]=40.
^a Rhodium content in the organic phase.

3 结论

在表面活性剂 CTHAB 促进的水/有机两相 1-辛烯氢甲酰化反应中, 由于 CTHAB 分子中含有三个羟基, 羟基之间存在的氢键相互作用可减弱表面活性剂离子头间的静电排斥作用, 使形成的胶束栅栏层变得拥挤; 其次, CTHAB 分子中的羟基还可与催化活性物种的铑发生配位, 一方面进一步增加其在胶束表面的富集, 另一方面配位的结果使直链烷基铑络合物中间体更易形成. 因此, CTHAB 的添加不仅加快了 1-辛烯氢甲酰化反应, 而且提高了反应成醛的正/异比, 增加正壬醛在产物醛中的含量. 在 [Rh]=0.8 mmol/L, [TPPTS]/[Rh]=40, 90 °C, 0.5 MPa, 1.5 h 时, 1-辛烯氢甲酰化反应的 TOF 为 497 h⁻¹, 成醛正/异比高达 25.6. 由于 CTHAB 存在的三羟基使其具有良好的亲水性, 故而, 含 CTHAB 的催化剂水溶液循环使用 7 次后, 催化活性和区域选择性无明显下降.

4 实验部分

水溶性膦配体 TPPTS 和催化剂 HRh(CO)(TPPTS)₃ 按文献^[34,35]方法合成, 烯烃氢甲酰化反应在 60 mL 可调速不锈钢高压釜中进行, 将定量的 HRh(CO)(TPPTS)₃、TPPTS、1-辛烯、表面活性剂和去离子水加入高压釜中. 先抽真空除去空气后, 再用合成气置换三次, 然后充入合成气至预设压力, 加热升温至反应温度, 开始搅拌并计时. 当反应进行到预定时间后, 停止反应, 在冷水中快速冷却. 分出上层有机产物, 采用面积归一化法用气相色谱仪分析确定反应的转化率和正/异构醛摩尔比. 下层催化剂水溶液加入高压釜中, 再加入新鲜 1-辛烯, 按上述操作可进行催化剂循环实验.

References

- [1] Kuntz, E. G. *CHEMTECH* **1987**, 17(9), 570.
- [2] Yuan, M. L.; Chen, H.; Li, R. X.; Li, Y. Z.; Li, X. J. *Appl. Catal.* **2003**, 251, 181.
- [3] Tilloy, S.; Genin, E.; Hapiot, F.; Landy, D.; Fourmentin, S.; Genet, J. P.; Michelet, V.; Monflier, E. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 1547.
- [4] Chen, H.; Li, Y. Z.; Chen, J. R.; Cheng, P. M.; He, Y. E.; Li, X. J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 149, 1.
- [5] Naziruddin, A. R.; Hepp, A.; Pape, T.; Hahn, F. E. *Organometallics* **2011**, 30, 5859.
- [6] Fu, H. Y.; Yuan, M. L.; Chen, H.; Li, R. X.; Li, X. J. *Chin. J. Catal.* **2010**, 31, 251. (付海燕, 袁茂林, 陈华, 李瑞祥, 李贤均, 催化学报, **2010**, 31, 251.)
- [7] Lü, S. F.; Huang, F. X.; Hu, B.; Qin, Y. H.; Zhang, X. Y. *Speciality Petrochem.* **2008**, 25(6), 49. (吕顺风, 黄凤兴, 胡波, 秦燕璜, 张秀英, 精细石油化工, **2008**, 25(6), 49.)
- [8] Ding, H.; Hanson, B. E.; Glass, T. E. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 229, 329.
- [9] Giménez-Pedros, M. D.; Aghmiz, A.; Claver, C.; Masdeu-Bultó, A. M.; Sinou, D. J. *Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 200, 157.
- [10] Chaudhari, R. V.; Bhanage, B. M.; Deshpande, R. M.; Delmas, H. *Nature* **1995**, 373, 501.
- [11] Kalck, P.; Dessoudeix, M.; Schwarz, S. J. *Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 143, 41.
- [12] Jin, Z. L.; Zheng, X. L.; Fell, B. J. *Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, 116(2), 55.
- [13] Peng, Q. R.; Liao, X. L.; Yuan, Y. Z. *Catal. Commun.* **2004**, 5, 447.
- [14] Goedheijt, M. S.; Hanson, B. E.; Reek, J. N. H.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1650.
- [15] Liu, C.; Jiang, J. Y.; Wang, Y. H.; Cheng, F.; Jin, Z. L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 198, 23.
- [16] Ji, Z. J.; Jiang, J. Y.; Wang, Y. H. *Chin. Chem. Lett.* **2010**, 21, 515.
- [17] Sueur, B.; Leclercq, L.; Sauthier, M.; Castanet, Y.; Mortreux, A.; Bricout, H.; Tilloy, S.; Monflier, E. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11(21), 6228.
- [18] Patriceon, J.; Hapiot, F.; Canipelle, M.; Menuel, S.; Monflier, E. *Organometallics* **2010**, 29, 6668.
- [19] Klosin, J.; Landis, C. R. *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 1251.
- [20] Sieffert, N.; Wipff, G. J. *Phys. Chem. B* **2006**, 110(9), 4125.
- [21] Leclercq, L.; Schmitzer, A. R. *Organometallics* **2010**, 29, 3442.
- [22] Leclercq, L.; Hapiot, F.; Tilloy, S.; Ramkisoensing, K.; Reek, J. N. H.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Monflier, E. *Organometallics* **2005**, 24, 2070.
- [23] Fu, H. Y.; Wang, X.; Yuan, M. L.; Li, Y. Z.; Chen, H.; He, Y. E.; Li, X. J. *Chem. Res. Appl.* **2003**, 15, 332. (付海燕, 王霞, 袁茂林, 黎耀忠, 陈华, 何玉萼, 李贤均, 化学研究与应用, **2003**, 15, 332.)
- [24] Miyagawa, C. C.; Kupka, J.; Schumpe, A. J. *Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 234, 9.
- [25] Chen, H.; Li, Y. Z.; Chen, J. R.; Cheng, P. M.; Li, X. J. *Catal. Today* **2002**, 74, 131.
- [26] Li, M.; Li, Y.; Chen, H.; He, Y. E.; Li, X. J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 194, 13.
- [27] Yuan, M. Y.; Chen, H.; Li, R. X.; Li, Y. Z.; Li, X. J. *Catal. Lett.* **2003**, 94, 15.
- [28] Li, M.; Xu, B.; Chen, H.; He, Y. E.; Huang, X. Y.; Li, L. B.; Li, Y. Z.; Li, X. J. *Chem. J. Chin. Univ.* **2004**, 25(4), 717. (李敏, 徐斌, 陈华, 何玉萼, 黄雪原, 李丽波, 黎耀忠, 李贤均, 高等学校化学学报, **2004**, 25(4), 717.)
- [29] Chen, H.; Li, Y.; Chen, J.; Cheng, P.; He, Y.; Li, X. J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 149, 1.
- [30] Fu, H. Y.; Li, M.; Chen, H.; Li, X. J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 259, 156.
- [31] Fu, H. Y.; Li, M.; Mao, H.; Lin, Q.; Yuan, M. L.; Li, X. J.; Chen, H. *Catal. Commun.* **2008**, 9, 1539.
- [32] Evan, D.; Osborn, J. A.; Wilkinson, G. J. *Chem. Soc. A* **1968**, 3133.
- [33] Wu, J. C.; Yuan, G.; Zhou, Q. Z. *Petrochem. Technol.* **1991**, 20, 79. (吴己丑, 袁刚, 周启昭, 石油化工, **1991**, 20, 79.)
- [34] Chen, H.; Li, X. J.; Liu, H. C.; Li, Y. Z. *CN 1179428*, **1999**. (陈华, 李贤均, 刘海超, 黎耀忠, *CN 1179428*, **1999**.)
- [35] Li, X. J.; Chen, H.; Li, Y. Z.; Liu, H. C. *CN 1179429*, **1999**. (李贤均, 陈华, 黎耀忠, 刘海超, *CN 1179429*, **1999**.)

(Lu, Y.)