Rh(I)中间体及抗高血压药物用手性催化剂的合成及性能研究

刘桂华,郭旭虎,高安丽,杨军,凡兴强,许明明,余 娟* (云南贵金属实验室有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室,昆明 650106)

摘 要:在微压状态下,以 95%的乙醇为溶剂,三氯化铑、乙烯等为原料,合成了 Rh(I)中间体,产率 85%; 再以该中间体、1,5-环辛二烯、四氟硼酸银和(+)-1,2-双((2S,5S)-2,5-二甲基膦基)苯为原料,四氢呋喃为溶剂合成了 Rh(I)手性催化剂,产率 91.09%。采用元素分析、¹H-NMR、¹³C-NMR、MS-ESI⁺和 IR 对其化学结构进行了表征。以合成抗高血压药物雷米普利为反应模型进行催化活性评价,结果表明,该手性催化剂与商业对照品的催化活性相当,转化率≥70%,产品光学纯度≥98%。关键词: 二(乙烯)氯铑二聚体; (+)-1,2-双((2S,5S)-2,5-二甲基膦基)苯(1,5-环辛二烯)四氟硼酸铑(I);合成;结构;催化性能

中图分类号: O614.8 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2023)03-0007-06

Synthesis, characterization and catalytic performance of [Rh(COD)(S,S)-Meduphos)] in the antihypertensive drug Ramipril

LIU Guihua, GUO Xuhu, GAO Anli, YANG Jun, FAN Xingqiang, XU Mingming, YU Juan*
(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Yunnan Precious Metals Laboratory Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: Under the condition of micro-pressure, the Rh(I) intermediate was prepared in one-step process from RhCl₃·3H₂O in 95% ethanol solvent by filling with ethylene gas. The ylied was \geq 85%. A quantitative reaction of the Rh(I) intermediate with 1,5-cyclooctandiene, AgBF₄ and (S,S)-meduphos in tetrahydrofuran produced the desired chiral catalyst [Rh(COD)(S,S)-Meduphos)]BF₄ with a yield of 91.09%. The structrues were confirmed by means of elemental analysis, 1 H-NMR, 13 C-NMR, FT-IR and MS-ESI $^{+}$. The catalytic activity in the preparation of Ramipril was found to be \geq 70% in terms of the conversion rate and optical purity of the product was 98% ee, comparable to the activity and selectivity obtained by using the commercially available catalyst.

Key words: [RhCl(C₂H₄)₂]₂; [Rh(COD)(S,S)-Meduphos)]BF₄; synthesis; structure; catalytic activity

二乙烯氯铑二聚体([RhCl(C₂H₄)₂]₂)是铑系均相催化剂重要的 Rh(I)中间体^[1-3]。它们的中心金属与配体结合的稳定性相对较弱,可被直接用于催化反应,或作为中间体应用于合成其它铑系催化剂,这些催化剂对催化加氢、烯烃氢甲酰化、烯烃异构化、氢硅烷化及羰基化等反应显示出优良的催化活性和选择性,被广泛应用于煤化工、石油化工、医药化

工、精细化工和环保等领域^[4-10],该中间体由潘剑明等^[11]和 Cramer 等^[12]公开报道了它的合成方法。 手性有机磷化合物是不对称合成药物的重要配体, 它们具有 C2 轴对称性、分子柔韧性、配位能力强 等性质,与铑形成的配合物在不对称催化反应中表 现出优秀的空间手性识别能力,在催化不对称加氢 反应、不对称氢氰化反应、不对称硅氢化反应、硅

收稿日期: 2022-09-18

基金项目: 国家自然科学基金 (52361006); 云南省转制科研院所技术开发研究专项(202104AR040016); 云南省科重大科技专项 (202002AB080002、202102AB080007); 云南贵金属实验室有限公司科技计划项目(YPML-2022050231)

第一作者: 刘桂华, 男, 高级工程师; 研究方向: 贵金属化学冶金; E-mail: 402568583@qq.com

^{*}通信作者: 余 娟,女,硕士,正高级工程师;研究方向:贵金属化学; E-mail: juanyu1210@126.com

烷化反应、不对称 Heck 反应、1,4-不对称加成等反应中,都展现出高的催化活性和优异的对映体选择性,有着重要的应用价值^[12-18]。

本文对[RhCl(C₂H₄)₂]₂ 中间体的现有合成方法 进行改进,以获得高纯样品;并以该中间体合成 (+)-1,2-双((2S,5S)-2,5-二甲基膦基)苯(1,5-环辛二 烯)四氟硼酸铑(I)([Rh(COD)(S,S)-Meduphos)]BF₄) 手性催化剂;同时,以美国 Sigma 公司生产的同类 手性催化剂为参照物,用合成抗高血压药物雷米普 利(Ramipril)为反应模型,进行催化活性对比评价。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

水合三氯化铑(RhCl₃·3H₂O)为贵研铂业股份有限公司自制,(+)-1,2-bis[(2s,5s)-2,5-二甲基磷酰]苯((S,S)-Meduphos)由厦门大学提供,1,5-环辛二烯(COD),乙醇(C_2H_5OH)、乙烯($CH_2=CH_2$)、甲苯和二氯甲烷(CH_2Cl_2)等试剂均为国产分析纯,购于重庆川东化工(集团)有限公司。

1.2 中间体[RhCl(C₂H₄)₂]₂的合成

将 50.0 g RhCl₃ 用 1 L 95%乙醇溶解,加入反应 釜里,开启搅拌,通入乙烯气体,排出的尾气接入 2 m 高的水封中,使反应釜里保持 1 m 水柱的压力,反应 7 h 后,过滤,得到的铁锈色沉淀,过滤该沉淀,产品 50 °C真空干燥 2 h,得到二(乙烯)氯铑二聚体 62.7 g,产率 85%(以铑计)。

1.3 手性催化剂[Rh(COD)(S,S)-Meduphos)]BF4 的 合成

在惰性气氛下,将[Rh(C₂H₄)₂Cl]₂ (0.389 g, 1 mmol)、COD(0.108 g, 1 mmol)、(S,S)-Meduphos (0.306 g, 1 mmol) 加入四氢呋喃(50 mL)中,得到黑棕色反应液。室温下搅拌 30 min,加入四氟硼酸银(0.3892 g, 2 mmol)的四氢呋喃(10 mL)溶液,反应液迅速变成橙黄色悬浊液,继续搅拌 2 h,过滤除去白色的氯化银沉淀,得到橙黄色澄清溶液。将该溶液减压浓缩至 2 mL 左右,加入正己烷,析出大量的橙黄色固体,过滤,真空干燥,得到 0.55 g 橙黄色粉末固体,产率为 91.09%(以金属铑计)。

1.4 样品的表征

元素分析:采用 Elementar 公司 Varion EL III元素分析仪测定样品中的各元素含量,样品中的铑含量采用硝酸六氨合钴重量法[19]测定。

核磁共振(¹H 和 ¹³C): 采用 Brucker AVANCE III

500MHz 核磁共振谱,以 CDCl₃ 为溶剂,四甲基硅烷(TMS)为外标物进行测试。

红外光谱:采用 FYS-135 型红外光谱仪, KBr 压片,测定范围: 400~4000 cm⁻¹。

质谱:采用用 Agilent G6230 飞行时间质谱仪。 色谱:采用 Agilent 1100 高压液相色谱仪分析, 色谱条件以 Merck-ZIC-Hilic 柱(250 mm× 4.6 mm, 5 μm),流动相: 乙腈/水=65/35; *t*=30 °C; λ=220 nm; 流速: 1 mL/min; 进样量: 10 μL。

1.5 催化活性评价

将制得的手性催化剂样品提供给专业药物合成公司进行测试,以美国 Sigma 公司生产的同类催化剂为对比样品,合成抗高血压药物 Ramipril 为反应模型,评价该手性催化剂的催化活性。

2 结果与讨论

2.1 合成方法

2.1.1 中间体的合成

Cramer 等[12]报道的以甲醇为溶剂,RhCl3·xH2O和乙烯为原料合成的橘红色[Rh(C2H4)2Cl]2,收率约为70%。在此基础上他们改进了工艺[20],以碱调节母液的 pH 值,将总收率提高到75%。在实际的生产中,也大都采用该工艺(如式(1)),但是该工艺是分两次进行,第二次的产品容易夹杂母液中的杂质;其次,乙烯长时间鼓泡反应,使用效率低;此外,因甲醇的还原性过强,产品长时间存在于甲醇中,会逐渐被还原为金属铑,降低了铑的利用率,增加了铑的损耗,导致生产成本增加,也限制了它的工业化生产。

RhCl₃·
$$x$$
H₂O + CH₂=CH₂ $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}$

 $[RhCl(CH₂=CH₂)₂Cl]₂\downarrow +HCl (1)$

本文中,反应起始原料为+3 价的铑化合物, $[RhCl(CH_2=CH_2)_2]_2$ 中铑为+1 价,在合成过程中,不但发生 $CH_2=CH_2$ 的配位取代反应,还发生还原反应 $Rh^{3+}\rightarrow Rh^+$ 。基于反应物的特点以及在前人的研究成果上,本文采用还原性较弱的 95%乙醇溶液为溶剂,同时降低还原剂乙醇的含量;再以乙烯维持反应体系呈微压状态,以提高乙烯的利用率;最后,反应完成后尽快分离具有还原性的溶剂和中间体 $[RhCl(CH_2=CH_2)_2]_2$ 以防止被进一步还原为铑黑。

2.1.2 目标产物的合成

目标产物的合成方法如式(2)所示,由于配体乙

烯是以不饱和键的电子配位 Rh+的空轨道,配位键键能较低,稳定性较差,且对空气敏感。因此,反应需要在温和的条件下进行,中间体亦也需要真空包装、闭光冷藏保存。手性催化剂的合成需在惰性气氛下进行,乙烯分子与 Rh+的配位键相对较弱,

容易被更稳定的 COD 取代, AgBF₄ 去除 Cl 离子的 同时 Rh 形成两个空轨道,与手性配体(S,S)-Medu phos 配位,得到[Rh(CH₂=CH₂)₂(S,S)- Meduphos)] BF₄,如图 1 所示。

$$[RhCl(CH_2=CH_2)_2Cl]_2+COD+(S,S)-Meduphos \xrightarrow{AgBF_4} [Rh(COD)(S,S)-Meduphos]BF_4+AgCl\downarrow \qquad (2)$$

图 1 手性催化剂形成过程

Fig.1 Synthetic process of [Rh(COD)(S,S)-Meduphos)]BF4

2.2 结构解析

2.2.1 元素分析

合成的中间体($[RhCl(CH_2=CH_2)_2]_2$)和手性产物 ($[Rh(COD)(S,S)-Meduphos)]BF_4$)的元素分析数据列于表 1, 两种产物元素组成的测定值与理论值相符。

表 1 [RhCl(CH₂=CH₂)₂]₂ 和[Rh(COD)(S,S)-Meduphos)]BF₄ 的各元素含量

Tab.1 Elemental analysis of the sample [RhCl (CH₂=CH₂)₂]₂ and [Rh(COD)(S,S)-Meduphos)]BF₄ /%

元素	Rh	С	Н	Cl	P	В	F
字测值 中间体 理论值	52.95	24.86	4.16	18.03	/	/	/
理论值	52.94	24.68	4.12	18.26	/	/	/
手性 实测值	17.25	51.88	6.41	/	10.29	1.71	12.46
催化剂理论值	17.06	51.68	6.63	/	10.27	1.79	12.57

2.2.2 核磁共振表征

在 Rh(I)中间体的图谱中,除 $\delta=3.11$ 的溶剂水峰外,只有一组共振峰 $\delta=1.56$,归属于配体

CH₂=CH₂中的4个氢。

Rh(I)手性催化剂图谱中的氢核峰分别为: 7.26 (s, CDCl₃/CHCl₃), 1.59 (s, H₂O), 1.25 (s, n-C₆H₁₂), -0.00 (s, TMS); 配体 COD 的氢核峰分别 5.06 (s, 4H, CH), 2.77~2.55 (m, 4H, CH₂); (S,S)-Meduphos 的 P-2(C₄H₆)-2CH₃ 的氢核峰分别归属于 1.46 (dd, J=18.0, 7.1 Hz, 6H, CH₃), 1.07~0.99 (m, 6H, CH₃), 2.54~2.34 (m, 8H, CH₂), 2.01~1.89 (m, 4H, CH₂), 5.63 (s, 4H, CH-P), 7.80~7.63 (m, 4H, CH)归属于配体(S,S)-Meduphos 的苯环氢核峰。

在 13 C NMR(CDCl₃)谱中,除 δ =77.78~77.29 的 溶剂 CDCl₃ 碳峰外,Rh(I)中间体的图谱中只有一组 共振峰 δ =61.49 归属于配体 CH₂=CH₂ 中的碳峰。

Rh(I)手性催化剂的图谱中的碳核峰分别为: 0.13 (s, TMS), 17.49 (t, 1C, J=4.4 Hz, n-C₆H₁₂), 77.16 (m, CDCl₃); (S, S)-Meduphos 的 P-2(C₄H₆)-2CH₃ 的碳核峰分别归属于 14.13 (s, 2C, CH₃), 37.70 (m, 2C, CH₂), 37.00 (d, 4C, J=30.8 Hz, CH₂), 32.44 (m, 2C, CH₂), 28.48 (m, 2C, CH₂); 配体

COD 的碳核峰分别 45.31 (m, 2C, CH₂-COD), 93.34 (q, 4C, J=5.7 Hz, CH-COD); δ =132.4~141.78 归属于配体(S,S)-Meduphos 的-C₆H₆ 碳核峰(δ =141.78 (m, 2C, CH-C₆H₆(P)), 132.82 (t, J=8.7Hz, 2C, CH-C₆H₆), 132.40 (s, 2C, CH-C₆H₆))。

2.2.3 质谱分析

Rh(I)化合物是催化 C=C 和 C=O 等不饱和化学 键加氢的高效催化剂,配体与 Rh(I)的结合力相对不 稳定,在大部分的有机溶剂中易脱落或重组,配合 物的稳定性相对较弱。在 Rh(I)中间体的质谱图中, 未在 m/z=389 出现分子离子峰,m/z=254 为目标产物离去碎片离子 $Rh(C_2H_4)_2$ 得到[$Rh(C_2H_4)_2Cl_2$]⁺的峰;2个碎片离子峰 $Rh(C_2H_4)_2$ 相互作用进行重组,得到 m/z=185 的碎片离子峰[$Rh(C_2H_4)_3$]⁺和 m/z=103 的碎片离子峰 Rh^+ 。配体 COD 和(S,S)-Meduphos 与 Rh(I)配位得到的手性催化剂相对稳定,m/z=517 为的[Rh(COD)(S,S)-Meduphos)]⁺分子离子峰,m/z=409 为的分子离子脱去 COD 的离子峰[Rh((S,S)-Meduphos)]⁺,两种 Rh(I)化合物键断裂形成的离子峰如图 2 所示。

图 2 [Rh(COD)(S,S)-Meduphos)]BF4 质谱键断裂示意图

Fig.2 Generation of ion peak for [Rh(COD)(S,S)-Meduphos)]BF4

2.2.4 红外光谱表征

根据红外光谱图,中间体[RhCl($CH_2=CH_2$)₂]₂ 在 3012~3430 cm⁻¹ 为 KBr 压片吸 H₂O 和残留溶剂 C_2H_5OH 的-OH 伸缩振动峰,1619 cm⁻¹ 的峰归属于 C=C 的伸缩振动吸收峰和吸附水-OH 的剪式振动的 吸收峰,1426 和 995 cm⁻¹ 的峰归属于=C-H 的弯曲振动峰,其中 520 cm⁻¹ 处的吸收峰为 Rh-Cl 特征峰。

手性催化剂产物的红外光谱在 3292~2937 cm⁻¹ 的强宽吸收峰归属于 H₂O 的的-OH 伸缩振动峰、

(S,S)-Meduphos 和 COD 的-CH_n 的 C-H 键伸缩振动峰, 1810 cm^{-1} 的单强峰为 C=C 的伸缩振动吸收峰, 1341 cm^{-1} 为-CH₃ 的变形振动吸收峰, 1030 cm^{-1} 和 937 cm⁻¹ 为 C-P 吸收峰,邻二取代苯在 $1700 \sim 2100 \text{ cm}^{-1}$ 的多重弱吸收峰、 1533 cm^{-1} 的苯环骨架特征吸收峰及 780 cm^{-1} 的单强吸收峰。

2.3 中间体和目标产物结构讨论

铑原子的最外层电子构型为 4d⁸5s¹, 在中间体和目标催化剂配合物中, 铑均为+1 价, 属于 4d⁸5s⁰,

构,如图3所示。

发生 d²sp 杂化,与 4 个配位原子键合,形成平面结

$$H_2C$$
 CH_2
 H_3C
 CH_3
 H_3C
 CH_3
 H_3C
 CH_4
 H_3C
 CH_4
 H_3C
 CH_4
 H_3C
 CH_5
 H_4
 CH_5
 H_4
 CH_5
 H_4
 CH_5
 H_5
 CH_6
 H_6
 H_7
 CH_7
 H_8
 H_8

图 3 配合物的化学结构

Fig.3 The structure of the compounds

以 Rh(I)中间体为例,铑原子的一个空的 d²sp 杂化轨道和乙烯分子的一对成键 π_{2p} 电子形成一个 三中心键(σ 键),而乙烯的反键 π_{2p} *空轨道又反过来和铑原子的一对 5d 电子形成另一个三中心 π 键。在[Rh(C₂H₄)₂Cl]₂ 分子中铑和两个氯应在同一平面上,而乙烯分子则垂直于铑和氯所组成的平面,2个 Cl 与 2 个铑形成一种双核 Rh 的氯桥桥联化合物,配合物中 CH₂=CH₂ 呈镜像对称构象。据研究报道d²sp 杂化的 Rh(I)的晶体结构一般为三斜晶系、P¹空间群,符合对[Rh(C₂H₄)₂Cl]₂ 结构的判定。在 Rh(I) 手性催化剂中,由于手性配体(S,S)- Meduphos 的作用,中心 Rh 的平面结构扭曲,对称结构被破坏,这也导致在 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 中对称的氢核峰和碳核峰发生分裂,这样的结构也可能是该手性催化剂具有独特催化活性的原因之一。

2.4 催化活性评价

自制的手性催化剂样品提供给专业药物合成公司进行测试,以美国 Sigma 公司生产的同类催化剂为对比样品,合成抗高血压药物 Ramipril 反应模型,评价该手性产物的催化活性,结果列于表 2。两种样品转化率均达到 70%以上,产品光学纯度大于98%,相同的条件下与美国 Sigma 公司的同类催化剂的性能相当。

表 2 HPLC 测试的主要催化活性数据

Tab.2 The primary HPLC data for catalyst activity (λ =210 nm)

样品	保留时间 /min	峰宽	峰面积/s	峰面积/%
本文	12.512	0.3106	5.50773	0.1503
	15.436	0.3272	3618.1814	98.7201
Sigma	7.389	0.1661	421.9474	1.7917
	9.084	0.2184	23128	98.208

3 结论

- 1) 在微正压状态下,以 95%的乙醇为溶剂,三氯化铑和乙烯为原料首先合成了中间体二乙烯氯铑二聚体,产率≥85%。并以该中间体、1,5-环辛二烯、AgBF₄ 和手性膦配体(S,S)-Meduphos 为原料合成了(+)-1,2-双((2S,5S)-2,5-二甲基膦基)苯(1,5-环辛二烯)四氟硼酸铑(I)手性催化剂,产率≥91.09%。
- 2) 表征结果表明,中间体和手性催化剂的化学结构测试结果与化合物本身化学结构相吻合,两种化合物均为平面构型的+1 价铑配合物,手性配体的影响使中心 Rh 的平面结构稍有扭曲。
- 3) 以 Sigma 公司的手性催化剂为参照物,将该手性催化剂在专业的药物合成公司进行合成雷米普利的活性评价,结果表明,该手性催化剂与 Sigam 生产的同类催化活性相当,转化率均达到 70%以上,产品光学纯度大于 98%,相同的条件下与对照催化剂的性能相当,可完全替代进口催化剂。

参考文献:

- [1] MIYASHITA A, YASUDA A, TAKAYA H, et al. Synthesis of 2,2'-Bis(dipheny1phosphino)-1,1'-binaphthyl (BINAP), an atropisoeric chiral bis(triaryl)phosphine, and its use in the rhodium(I)-catalyzed asymmetric hydrogenation of α-(acy1amino)acrylic acids[J]. Journal of the American Chemical Society, 1980, 102: 7932-7934.
- [2] OZAWA F, KUBO A, HAYASHI T. Catalytic asymmetric arylation of 2,3-dihydrofuran with aryl triflates[J]. Journal of the American Chemical Society, 1991, 113(4): 1417-1419.
- [3] JUN H, MOON C W, LIM S G, et al. Application of Rh(I)-catalyzed C-H bond activation to the ring opening of

- 2-cycloalkenones in the presence of amines[J]. Organic Letters, 2002, 9(4): 1595-1597.
- [4] TANI K, YAMAGATA T, AKUTAGAWA S, et al. Metal-assisted terpenoid synthesis. 7: Highly enantio selective isomerization of prochiral allylamines catalyzed by chiral diphosphine rhodium(I) complexes. Preparation of optically active enamines[J]. Journal of the American Chemical Society, 1984, 106(18): 5208-5217.
- [5] MIYASHITA A, TAKAYA H, SOUCHI T, et al. 2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl(binap): A new atropisomeric bis(triaryl)phosphine. synthesis and its use in the Rh(I)-catalyzed asymmetric hydrogenation of α-(acylamino)acrylic acids[J]. Tetrahedron, 1984, 40(8): 1245-1253.
- [6] VARSHAVSKII Y S. Simple method of preparing acetylacetonate dicarbonylrhodium(I)[J]. Zhurnal Neorgani-Cheskoi Khimii, 1967, 12(6): 170.
- [7] UHLE E S B, SAIRRE M I, DONATE P M, et al. Enantioselective hydrogenation of 4-(hydroxylmethyl) furan-2(5H)-one derivatives[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, 259(15): 103-107.
- [8] HAYASHI T, MATSUMOTO Y, ITO Y. Catalytic asymmetric hydroboration of styrenes[J]. Journal of the American Chemical Society, 1989, 111: 3426-3428.
- [9] HAYASHI T, MATSUMOTO Y, ITO Y. Palladium-catalyzed asymmetric 1,4-disilylation of α,β-unsaturated ketones: Catalytic asymmetric synthesis of β-hydroxy ketones[J]. Journal of the American Chemical Society, 1988, 110(16): 5579-5581.
- [10] SATO Y, SODEOKA M, SHIBASAKI M. Catalytic asymmetric C-C bond formation: Asymmetric synthesis of cis-Decalin derivatives by palladium-catalyzed cyclization of prochiral alkenyl iodides[J]. Journal of Organic Chemistry, 1989, 54(20): 4738-4739.
- [11] 潘剑明, 刘斌, 沈炯, 等. 一种合成二(乙烯)氯铑(I)二聚体的方法: CN103896989A[P]. 2014-02-24.

 PAN J M, LIU B, SHEN J, et al. The method of synthesis chlorobis(ethylene) rhodium(I) dimer: CN103896989A
 [P]. 2014-02-24.
- [12] CRAMER R, McCLEVERTY J A, BRAY J. Di-µ-chlorotetrakis(ethylene)dirhodium(I) 2,4-pentane dionatobis (ethylene)rhodium(I) and di-µ-chlorotetracarbonyldi

- rhodium(I) [M]//Inorganic Syntheses, John Wiley & Sons, 2007: 14-18.
- [13] SUZUKI T, UOZUMI Y, SHIBASAKI M. A catalytic asymmetric synthesis of α-methylene lactones by the palladium-catalysed carbonylation of prochiral alkenyl halides[J]. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1991, 1593-1595.
- [14] TAKAYA Y, OGASAWARA M, HAYASHI T. Rhodium-catalyzed asymmetric 1,4-addition of aryl-and alkenyl-boronic acids to enones[J]. Journal of the American Chemical Society, 1998, 120(22): 5579-5580.
- [15] ZHANG Y J, KIM K Y, PARK J H, et al. Synthesis of diastereomeric 1,4-diphosphine ligands bearing imidazolidin-2-one backbone and their application in Rh(I)catalyzed asymmetric hydrogenation of functionalized olefins[J]. Advanced Synthesis and Catalysis, 2005, 4: 563-570.
- [16] 余娟, 叶青松, 沈善问, 等. 两种乙酰丙酮·羰基铑化合物的合成与晶体结构表征[J]. 贵金属, 2016, 37(2): 8-12. YU J, YE Q S, SHEN S W, et al. Synthesis and crystal structure characterization of two rhodium carbonyl compounds[J]. Precious Metals, 2016, 37(2): 8-12.
- [17] 高安丽, 叶青松, 余娟, 等. 手性 Binap-Ru(II)催化剂用于不对称加氢反应的研究进展[J]. 有机化学, 2017, 37, 47-78.
 - GAO A L, YE Q S, YU J, et al. Research advances of the chiral binap-Ru(II) catalysts in asymmetric hydrogenation reactions[J]. Chinese Journal of Organic Chemistry, 2017, 37, 47-78.
- [18] 巨少英, 李雪, 高安丽, 等. 双(二叔丁基苯基膦)二卤化 Pt(II)配合物的合成及结构测试[J]. 贵金属, 2021, 42(2): 62-66.
 - JU S Y, LI X, GAO A L, et al. Synthesis and structure test of bis(di-tert-butylphenylphosphine)platinum(II) dihalide complexes[J]. Precious Metals, 2021, 42(2): 62-66.
- [19] 全国有色金属标准化技术委员会(SAC/TC 243). 贵金属合金化学分析方法 铂铑合金中铑量的测定 硝酸六氨合钴重量法贵金属合金化学分析方法: YS/T 561-2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [20] CRAMER R, SEIWELL L P. Nucleophilic displacement of ethylene from π-C₅H₅Rh(C₂H₄)₂[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 1975, 92(2): 245-252.