2023 年 8 月	
第44卷第3其	抈

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, ¹H-NMR, ¹³C-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(C₂H₅OH)、乙烯(CH₂=CH₂)、甲苯和 二氯甲烷(CH₂Cl₂)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 ℃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 $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}_{\text{H}_2\text{O}}$

 $[RhCl(CH_2=CH_2)_2Cl]_2\downarrow + HCl \quad (1)$

本文中,反应起始原料为+3 价的铑化合物, [RhCl(CH₂=CH₂)₂]₂ 中铑为+1 价,在合成过程中, 不但发生 CH₂=CH₂的配位取代反应,还发生还原反 应 Rh³⁺→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(CH₂=CH₂)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。



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(CH₂=CH₂)₂)₂)和手性产物 ([Rh(COD)(S,S)-Meduphos)]BF₄)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	Р	В	F
中间体	实测值	52.95	24.86	4.16	18.03	/	/	/
	理论值	52.94	24.68	4.12	18.26	/	/	/
手性 催化剂	实测值	17.25	51.88	6.41	/	10.29	1.71	12.46
	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 δ=3.11 的溶剂水 峰外,只有一组共振峰 δ=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 ¹³C 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(C₂H₄)₂ 得到[Rh(C₂H₄)₂Cl₂]⁺的峰; 2个碎片离子峰 Rh(C₂H₄)₂相互作用进行重组,得到 *m/z*=185 的碎片离子峰[Rh(C₂H₄)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(CH₂=CH₂)₂]₂ 在 3012~3430 cm⁻¹为 KBr 压片吸 H₂O 和残留溶剂 C₂H₅OH 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 1700~2100 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,

发生 d²sp 杂化, 与 4 个配位原子键合, 形成平面结 构, 如图 3 所示。



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、P⁻¹ 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((28,5S)-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:

- 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. Metalassisted 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.
- 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. Palladiumcatalyzed 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. Rhodiumcatalyzed asymmetric 1,4-addition of aryl-and alkenylboronic 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.