

两种乙酰丙酮·羰基铑化合物的合成与晶体结构表征

余 娟, 叶青松, 沈善问*, 左 川, 刘桂华, 刘伟平

(昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘 要: 在 N,N -二甲基甲酰胺介质中, 将水合三氯化铑与乙酰丙酮加热回流, 一步合成了乙酰丙酮·二羰基铑($[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]_2$), 产率为 93%; 以正丁烷为介质, $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]_2$ 与三苯基膦(PPh_3) 定量反应, 得到乙酰丙酮·三苯基膦·羰基铑($\text{Rh}(\text{acac})(\text{PPh}_3)(\text{CO})$), 产率为 99%。用气相扩散法和溶剂缓慢挥发法分别培养出 $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]_2$ 和 $\text{Rh}(\text{acac})(\text{PPh}_3)(\text{CO})$ 单晶, 元素分析的结果表明产物为目标化合物。用 X 射线单晶衍射仪对其结构进行了表征, 获得了晶体结构参数, 结果表明 2 种化合物均为三斜晶系、 P^{-1} 空间群, $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]_2$ 为二聚体化合物, $\text{Rh}(\text{acac})(\text{PPh}_3)(\text{CO})$ 为单核配合物。

关键词: 有机化学; 乙酰丙酮·二羰基铑; 乙酰丙酮·三苯基膦·羰基铑; 合成; 晶体结构

中图分类号: O627.8, TQ426.94 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2016)02-0008-05

Synthesis and Crystal Structure Characterization of Two Rhodium Carbonyl Compounds

YU Juan, YE Qingsong, SHEN Shanwen*, ZUO Chuan, LIU Guihua, LIU Weiping

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,

Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]_2$ was synthesized in one-step process from $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in DMF by adding acac as the anion ligand. The yield was 93%. A quantitative reaction between $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]_2$ and PPh_3 in n -butane gave rise to the formation of $\text{Rh}(\text{acac})(\text{PPh}_3)(\text{CO})$ with a yield of 99%. Single crystals of two complexes were prepared, respectively, via a gaseous diffusion method and a solvent evaporation technique, and were subjected to X-ray diffraction analysis. The results show both complexes are in the triclinic system with a space group of P^{-1} . $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]_2$ displays a dimeric structure with Rh-Rh bond being 3.417 Å, whereas $\text{Rh}(\text{acac})(\text{PPh}_3)(\text{CO})$ has a normal mononuclear structure.

Key words: organic chemistry; $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]_2$; $\text{Rh}(\text{acac})(\text{PPh}_3)(\text{CO})$; synthesis; crystal structure

乙酰丙酮·二羰基铑($[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]_2$)和乙酰丙酮·三苯基膦·羰基铑($\text{Rh}(\text{acac})(\text{PPh}_3)(\text{CO})$)均属乙酰丙酮·羰基铑化合物, 是一类非常重要的铂族金属均相催化剂。其可催化氢甲酰化反应, 用于有机化工产品, 如丁醛、丁醇和甲醇等的工业合成^[1-3], 具有十分重要的作用。

早在 1964 年, Bonati^[4]等以水合三氯化铑($\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)为原料, 通入 CO 制备了 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, 与乙酰丙酮(Hacac)反应, 制备出 $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]_2$,

收率为 85%; 此后, Varshavskii 等人^[5-6]报道了以 $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 Hacac 在 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)溶剂中一步反应得到 $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]_2$, 产率为 75%; 再将 $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]_2$ 和三苯基膦(PPh_3)以摩尔比 1:1 定量反应即可以得到 $\text{Rh}(\text{acac})(\text{PPh}_3)(\text{CO})$, 产率在 95% 以上。很多学者^[7-12]也报道了合成 $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]_2$ 的详细方法, 但是这些报道所得产品纯度较低, 同时国内尚未获得适合 X 射线衍射分析的单晶。

收稿日期: 2015-10-20

基金项目: 国家科技支撑计划(2012BAE06B08)、云南省科技创新(2015AA006)、稀贵金属国家重点实验室开放课题(2014020605)

第一作者: 余 娟, 女, 硕士, 工程师, 研究方向: 贵金属化学。E-mail: juanyu1210@126.com

*通讯作者: 沈善问, 男, 工程师, 研究方向: 贵金属化学。E-mail: shensw@ipm.com.cn

为此,本文对上述2种乙酰丙酮·羰基铑化合物 $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]_2$ 和 $\text{Rh}(\text{acac})(\text{PPh}_3)(\text{CO})$ 的合成方法进行改进,获得高纯单晶样品,并对它们晶体结构进行表征。

1 实验部分

1.1 实验仪器及试剂

Elementar 公司 Vario EL III 型元素分析仪, Bruker 公司 Smart-APEXII 型 X 射线单晶衍射仪。

水合三氯化铑($\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)为贵研铂业股份有限公司提供,其余试剂均为国产分析纯试剂。

1.2 合成和单晶的制备

1.2.1 $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]_2$ 的合成

将 50.0 g $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 用 1 L DMF 溶解,加热至回流。加 100 mL Hacac,继续回流反应 1 h 后冷却至室温。以 5 L 去离子水反析出,将得到的红色絮状沉淀过滤,随后用 200 mL 水洗涤,得到粗品 $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]_2$ 。

将 $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]_2$ 粗品置于 100 mL 去离子水中,充分搅拌,静置,向上层清液滴加 0.5% 的硝酸银溶液至上清液不再产生沉淀,充分搅拌,过滤,用 200 mL 去离子水洗涤 2 次。将滤饼以正己烷溶解,趁热过滤,滤液减压浓缩,得 44.8 g 青铜色针状固体 $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]_2$,产率 93%。采用气相扩散法^[13]培养出青铜色颗粒状单晶。

1.2.2 $\text{Rh}(\text{acac})(\text{PPh}_3)(\text{CO})$ 的合成

取 25.8 g 上述 $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]_2$ 以正己烷溶解,按摩尔比 1:1 的量,加入溶有 26.2 g PPh_3 的正己烷溶液,室温下回流反应 0.5~1 h 直到不再有 CO 气泡产生,将反应液减压浓缩,得到 49 g 黄色颗粒状固体,产率 99%。采用缓慢挥发溶剂的方法培养出黄色颗粒状晶体。

1.3 分析和表征

1.3.1 元素分析

取结晶提纯后的样品,用有机元素分析仪分析产物中 C、H 元素的含量;用重量法^[14]测定铑含量。

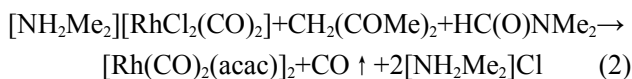
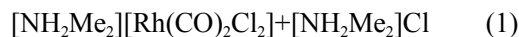
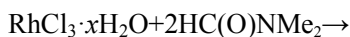
1.3.2 结构表征

用 X 射线单晶衍射仪收集衍射数据,采用与此前研究^[15]相同的方式进行晶体结构参数的计算。

2 结果与讨论

2.1 合成

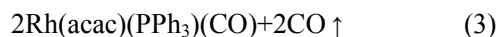
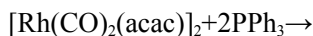
$[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]_2$ 的合成分为 2 步,反应为:



以 $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 DMF 为原料,120℃回流,DMF 在反应中同时充溶剂和还原剂,得到中间体 $[\text{NH}_2\text{Me}_2][\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ (式(1));加入的 Hacac 与中间体 $[\text{NH}_2\text{Me}_2][\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ 反应,得到目标产物 $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]_2$ (式(2)),同时有 $[\text{NH}_2\text{Me}_2]\text{Cl}$ 、CO 等副产物生成。该法得到的粗品中含有 Cl^- ,研究表明^[16-17],氯离子 Cl^- 和含氯的有机溶剂在催化体系中都会和铑催化剂发生反应而致铑催化剂永久中毒失活,需予以去除。本文采用过量的硝酸银沉淀粗品 $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]_2$ 中的 Cl^- ,然后通过洗涤除去过量的 Ag^+ ,最后添加本实验开发的专用除水剂(成分保密),除去水分和剩余的痕量 Ag^+ 。经检测,此法不但将常规制备方法中的干燥步骤省去,而且不额外增加操作流程就可将 Cl^- 含量降到 50×10^{-6} 以下, Ag^+ 含量小于 5×10^{-6} ,同时不会额外增加经济成本,适宜批量生产。

$[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]_2$ 的化学式为 $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_4\text{Rh}$,各元素的理论含量为: C 32.58%、H 2.73%、Rh 39.88%,与元素分析实测值 C 32.4%、H 2.6%、Rh 39.7%基本一致。

$\text{Rh}(\text{acac})(\text{PPh}_3)(\text{CO})$ 以 $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]_2$ 和 PPh_3 (摩尔比 1:1) 为原料合成,反应式为:



反应中有毒性气体 CO 生成,需在通风良好的环境中进行。产物 $\text{Rh}(\text{acac})(\text{PPh}_3)(\text{CO})$ 的化学式为 $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{PRh}$,其中各元素的理论含量为: C 58.5%、H 4.47%、P 6.3%、Rh 20.93%,与元素分析实测值 C 58.3%、H 4.65%、P 6.2%、Rh 20.9%基本一致。

2.2 晶体结构表征

铑原子的最外层电子构型为 $4d^85s^1$ 。在配合物

$[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]_2$ 和 $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{PPh}_3)(\text{CO})]$ 中, 铑为 +1 价, 属于 $4d^8 5s^0$, 发生 $d^2 sp$ 杂化, 与 4 个配位原子

键合, 形成平面结构, 如图 1 所示。

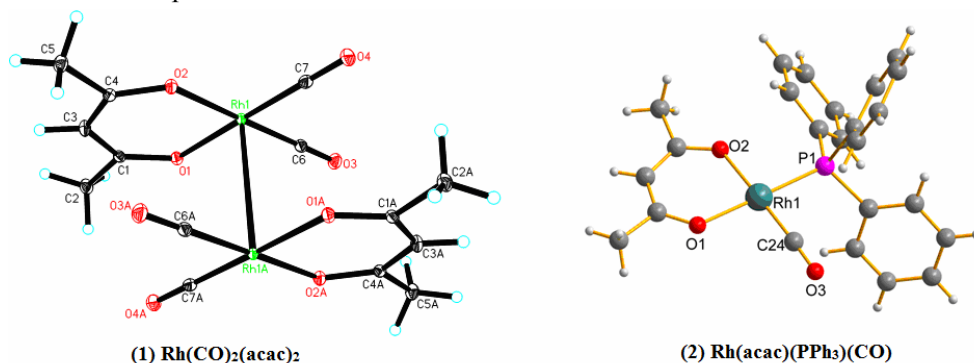


图 1 两种乙酰丙酮·羰基铑化合物的晶体结构图

Fig.1 The molecular structure of two rhodium carbonyl compounds

对 X 射线单晶衍射所得数据解析, 得到的晶体的结构堆积如图 2 所示, 主要衍射数据列于表 1,

非氢原子坐标和等效温度因子列于表 2、3, 单晶的部分键长列于表 4, 键角值列于表 5、6。

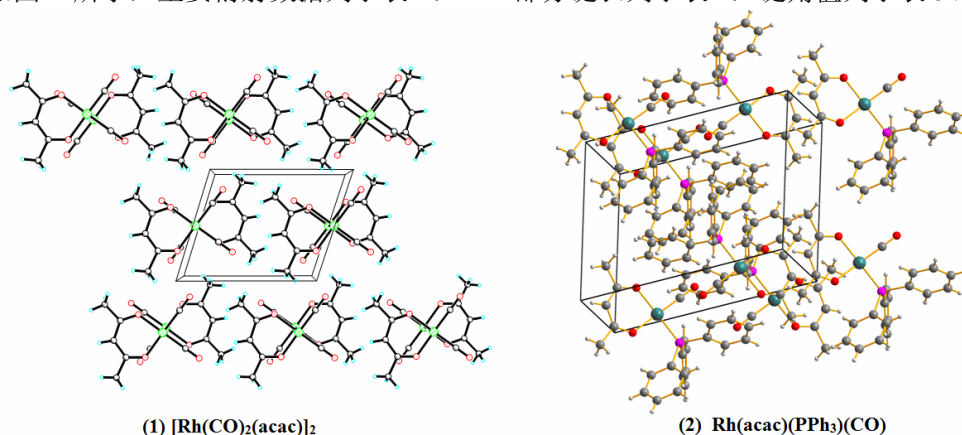


图 2 $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]_2$ 和 $\text{Rh}(\text{acac})(\text{PPh}_3)(\text{CO})$ 的晶体结构堆积图

Fig.2 The packing diagram of $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]_2$ (1) and $\text{Rh}(\text{acac})(\text{PPh}_3)(\text{CO})$ (2)

表 1 $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]_2$ 和 $\text{Rh}(\text{acac})(\text{PPh}_3)(\text{CO})$ 的主要晶体衍射数据

Tab.1 Crystal data and structure refinement for $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]_2$ and $\text{Rh}(\text{acac})(\text{PPh}_3)(\text{CO})$

项目	$[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]_2$	$\text{Rh}(\text{acac})(\text{PPh}_3)(\text{CO})$
分子式	$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_4\text{Rh}$	$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{PRh}$
分子量	258.04	492.30
温度	100(2) K	293(2) K
波长	0.71073 Å	0.71073 Å
晶系, 空间点群	三斜晶系, P^{-1}	三斜晶系, P^{-1}
晶胞参数	$a = 6.3708(10)$ Å, $\alpha = 107.055(2)^\circ$;	$a = 8.9191(15)$ Å, $\alpha = 71.827(2)^\circ$;
	$b = 7.6685(10)$ Å, $\beta = 91.366(2)^\circ$;	$b = 10.4630(18)$ Å, $\beta = 71.249(2)^\circ$;
	$c = 9.1363(13)$ Å, $\gamma = 99.9670(10)^\circ$	$c = 13.058(2)$ Å, $\gamma = 82.969(2)^\circ$
晶胞体积	$418.96(10)$ Å ³	$1096.0(3)$ Å ³
Z, 理论密度	2, 2.045 mg/m ³	2, 1.492 mg/m ³
吸收系数	2.007 mm^{-1}	0.874 mm^{-1}
$F(000)$	252	500
晶体尺寸	$0.40 \times 0.30 \times 0.10 \text{ mm}$	$0.27 \times 0.19 \times 0.12 \text{ mm}$

续表 1 (Tab.1 continued)

项目	[Rh(CO) ₂ (acac)] ₂	Rh(acac)(PPh ₃)(CO)
θ 收集范围	2.34° ~ 29.97°	1.72° ~ 28.31°
h, k, l 范围	-8 ≤ h ≤ 8, -10 ≤ k ≤ 10, -12 ≤ l ≤ 12	-11 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, -17 ≤ l ≤ 17
可观测/独立衍射点	5793/2313 [R_{int} = 0.0171]	7830/4606 [R_{int} = 0.0486]
θ 完整性	29.97, 95.0%	28.31, 97.6%
吸收修正	相应的半经验计算	
最大/最小透过率	0.7664 / 0.3994	1.0000 / 0.4170
求精方法	F^2 全矩阵最小二乘法	
数据/约束/参数	2313/0/111	4606/0/264
F^2 的拟合度	1.309	0.955
最终 R 指数[$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0195, wR2=0.0581$	$R_1=0.0530, wR2=0.1065$
R 指数(所有数据)	$R_1=0.0205, wR2=0.0594$	$R_1=0.1004, wR2=0.1316$
峰、洞最大差异	0.492 and -1.324 e. Å ⁻³	0.670 and -0.588 e. Å ⁻³

表2 [Rh(CO)₂(acac)]₂主要非氢原子坐标和等效温度因子

Tab.2 Atomic coordinates and their thermal parameters of

[Rh(CO) ₂ (acac)] ₂		/(Å ² × 10 ³)		
原子	x	y	z	U(eq)
Rh(1)	8273(1)	10043(1)	2394(1)	43(1)
P(1)	9010(2)	8056(1)	3421(1)	37(1)
O(1)	7625(5)	11894(4)	1421(3)	51(1)
O(2)	8057(4)	9212(4)	1231(3)	54(1)
O(3)	8278(7)	11175(5)	4207(4)	93(2)
C(24)	8313(7)	10723(6)	3495(6)	56(2)

表3 Rh(acac)(PPh₃)(CO)主要非氢原子坐标和等效温度因子

Tab.3 Atomic coordinates and their thermal parameters of

Rh(acac)(PPh ₃)(CO)		/(Å ² × 10 ³)		
原子	x	y	z	U(eq)
Rh(1)	7491(1)	4997(1)	10071(1)	11(1)
O(1)	7103(2)	3308(2)	7846(2)	14(1)
O(2)	8034(2)	7302(2)	9345(2)	14(1)
C(6)	6989(3)	2933(3)	10775(2)	15(1)
C(7)	7820(3)	6495(3)	12093(2)	15(1)

表4 [Rh(CO)₂(acac)]₂和Rh(acac)(PPh₃)(CO)主要的键长

Tab.4 Selected bond lengths of two compounds /Å

Rh(CO) ₂ (acac)		Rh(acac)(PPh ₃)(CO)	
Rh(1)-C(7)	1.852(2)	Rh(1)-C(24)	1.803(7)
Rh(1)-C(6)	1.858(2)	Rh(1)-O(2)	2.038(4)
Rh(1)-O(2)	2.0421(15)	Rh(1)-O(1)	2.089(4)
Rh(1)-O(1)	2.0469(15)	Rh(1)-P(1)	2.2462(15)
Rh(1)-Rh(1)#1	3.1741(5)		

表5 [Rh(CO)₂(acac)]₂的主要键角

Tab.5 Selected angles of [Rh(CO)₂(acac)]₂

原子	角度/(°)
C(7)-Rh(1)-C(6)	88.74(9)
C(7)-Rh(1)-O(2)	90.01(8)
C(6)-Rh(1)-O(2)	178.71(6)
C(7)-Rh(1)-O(1)	179.13(6)
C(6)-Rh(1)-O(1)	90.44(8)
O(2)-Rh(1)-O(1)	90.81(6)
C(7)-Rh(1)-Rh(1)#1	90.85(6)
C(6)-Rh(1)-Rh(1)#1	89.61(6)
O(2)-Rh(1)-Rh(1)#1	90.13(4)
O(1)-Rh(1)-Rh(1)#1	88.86(4)
C(1)-O(1)-Rh(1)	125.06(12)
C(4)-O(2)-Rh(1)	125.52(13)
O(3)-C(6)-Rh(1)	179.8(2)
O(4)-C(7)-Rh(1)	179.7(2)

表6 Rh(acac)(PPh₃)(CO)的主要键角

Tab.6 Selected angles of Rh(acac)(PPh₃)(CO)

原子	角度/(°)
C(24)-Rh(1)-O(2)	175.4(2)
C(24)-Rh(1)-O(1)	93.1(2)
O(2)-Rh(1)-O(1)	87.83(15)
C(24)-Rh(1)-P(1)	87.11(19)
O(2)-Rh(1)-P(1)	91.99(11)
O(1)-Rh(1)-P(1)	179.05(12)

上述图表数据显示，2 种化合物均为三斜晶系、

P^{-1} 空间群。在 $[Rh(CO)_2(acac)]_2$ 分子中, Rh 分别与乙酰丙酮的 2 个 O 原子及 2 个羰基(CO)的 C 原子配位, Rh-O 键为 0.204 Å, 明显长于 Rh-C 键(1.85 Å); O-Rh-O 键角为 90.8°, 与 C-Rh-C 键角 88.7° 相近。由此判断 4 个配位原子组成了一个等腰梯形, Rh 原子位于 2 条对角线的交叉点, 2 个配位平面通过 Rh-Rh 键反向叠加, 形成双核配合物的二聚体, Rh-Rh 键键长 3.17 Å。乙酰丙酮·二羰基铑的分子式应为 $[Rh(CO)_2(acac)]_2$, 在已见报的国内外文献尚未明确表明乙酰丙酮·二羰基铑为二聚体化合物。

当 PPh_3 取代一个羰基, 生成 $Rh(acac)(PPh_3)(CO)$ 后, Rh-CO、Rh-O 的键长明显缩短, Rh-P 的键长为 2.24 Å, O-Rh-O 的键角为 87.8°, 与 C-Rh-P 的键角(87.1°)非常接近, 4 个配位原子组成了一个不等边的四边形, 这是由于 PPh_3 的空间位阻效应使 $Rh(acac)(PPh_3)(CO)$ 形成的是常见的单核结构, 而未发生聚合形成多核化合物。

3 结论

本文以 $RhCl_3 \cdot xH_2O$ 、DMF 和 Hacac 为原料, 制备了 $[Rh(CO)_2(acac)]_2$, 产率为 93%, 用过量的 $AgNO_3$ 沉淀去除粗品中的杂质 Cl^- ; 将 PPh_3 与 $[Rh(CO)_2(acac)]_2$ 定量反应制得 $Rh(acac)(PPh_3)(CO)$, 产率 99%。培养出 2 种乙酰丙酮·羰基铑化合物的单晶。用 X 射线晶体衍射获得了单晶的晶体结构。结果表明, 2 种化合物都是三斜晶系、 P^{-1} 空间群。晶体结构分析表明, $Rh(acac)(PPh_3)(CO)$ 是单核配合物, $[Rh(CO)_2(acac)]_2$ 首次被证实为二聚体化合物。

参考文献:

- [1] 袁刚, 王蕴林, 李文通. 某些 β -二酮羰基铑络合物的制备和氢甲酰化性能[J]. 石油化工, 1982(11): 526-534.
YUAN G, WANG Y I, LI W T. Preparation and properties of some beta two β -biketone carbonyl rhodium complexes [J]. Petrochemical engineering, 1982(11): 526-534.
- [2] MIECZYŃSKA E A, TRZECIAK M J, ZIÓŁKOWSKI J. Hydroformylation and isomerization of hexlene catalyzed by $[Rh(acac)(CO)(PPh_3)]$: Effect of modifying ligands[J]. Journal of molecular catalysis. 1992, 73(1): 1-8.
- [3] HOMA K. Synthesis, characterization and surface reaction studies of rhodium nanoparticles on selected substrates[D]. Illinois: University of Illinois at Chicago, 2013.
- [4] BONATI F, WILKINSON G. Dicarboxyl- β -diketonato and related complexes of rhodium(I)[J]. J Chem Soc, 1964(sep): 3156-3160.
- [5] VARSHAVSKII Y S. Simple method of preparing acetyl-acetonate dicarbonylrhodium(I)[J]. Zhurnal neorganicheskoi khimii, 1967, 12(6): 170.
- [6] VARSHAVSKY Y S, CHERKASOVA T G, BUZINA N A, et al. Spectral characteristics of products formed by reaction between $Rh(acac)(PPh_3)(CO)$ and methyl iodide[J]. Journal of organometallic chemistry, 1994, 464(2): 239-245.
- [7] MIECZYŃSKA E, TRZECIAK A M, ZIÓŁKOWSKI J J. Effect of carboxylic acids on the yield and selectivity of the hydroformylation of hexlene catalysed by $[Rh(acac)(CO)(PPh_3)]$ [J]. Journal of molecular catalysis, 1993, 80(2): 189-200.
- [8] ESTERUELAS M A, LAHOZ F J, MARTÍN M, et al. Reductive elimination of $[Ph_2C=C=CHPR_3]BF_4$ from the rhodium(III)-allenyl derivatives $[Rh(acac)\{CH=C=CPh_2\}(PR_3)_2]BF_4$ ($PR_3=PCy_3$, Pr_3)[J]. Organometallics, 1997, 16(21): 4572-4580.
- [9] 王胜国, 熊晓东, 隋国荣, 等. 乙酰丙酮三苯基膦羰基铑(I)的合成与表征[J]. 贵金属, 2005, 26(1): 43-46.
WANG S G, XIONG X D, SUI G R, et al. Synthesis and characterization of acetylacetonatocarbonyltriphenylphosphinerhodium(I)[J]. Precious metal, 2005, 26(1): 43-46.
- [10] 李晨, 蒋凌云, 于海斌. 乙酰丙酮二羰基铑(I)的制备合成[J]. 广州化工, 2014, 42(15): 140-141.
LI C, JIANG L Y, YU H B. Preparation of acetylacetonatodicarbonylrhodium(I)[J]. Guangzhou chemical industry, 2014, 42(15): 140-141.
- [11] 郇昌永, 季来军, 马磊. 乙酰丙酮二羰基铑(I)的合成与表征[J]. 广州化工, 2012, 40(3): 77-78.
HUAN C Y, JI L J, MA L. Synthesis and characterization of (acetylacetonato) dicarbonylrhodium[J]. Guangzhou chemical industry, 2012, 40(3): 77-78.
- [12] 袁伟, 刘崇微, 夏云菊, 等. 乙酰基丙酮二羰基铑(I)的合成反应机理及化学反应式[J]. 天然气化工, 1981(3): 21-26.
YUAN W, LIU C W, XIA Y J, et al. Synthesis and chemical reaction mechanism of acetylacetonatodicarbonylrhodium(I)[J]. Natural gas chemical industry, 1981(3): 21-26.