

• 研究论文 •

## 螯合型羰基铑配合物催化甲醇羰基化反应的机理研究

张抒峰<sup>\*,a</sup> 钱庆利<sup>b</sup> 郭存悦<sup>b</sup> 袁国卿<sup>\*,b</sup>

(<sup>a</sup>天津师范大学化学与生命科学学院 天津 300387)

(<sup>b</sup>中国科学院化学研究所新材料实验室 北京 100080)

**摘要** 报道了螯合型正方平面羰基铑配合物催化甲醇羰基化反应的机理研究. 通过含有两种与铑具有不同配位能力的授体的配体, 与四羰基二氯二铑形成螯合型正方平面阳离子配合物. 研究证明, 该类配合物在催化甲醇羰基化反应过程中, 其活性物种区别于文献报道的 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ 阴离子. 配合物中铑与吡啶环上共轭N形成的 $\text{N}\rightarrow\text{Rh}$ 配键, 在羰基化反应过程中并非通常认为的断裂而是形成新的活性物种, 即配体与铑作为整体参与了 $\text{CH}_3\text{I}$ 的氧化加成及 $\text{CH}_3\text{COI}$ 的生成过程. 通过对相应的聚合物配体铑催化剂的研究, 进一步证实了这个反应机理. 这一结果, 对该类催化剂分子设计, 以及克服其工业使用中的催化剂沉淀失活等现象均有重要意义.

**关键词** 铑配合物; 甲醇羰基化; 反应机理; 活性物种

## Mechanism of Methanol Carbonylation Catalyzed by Chelated Carbonyl Rhodium Complex

Zhang, Shufeng<sup>\*,a</sup> Qian, Qingli<sup>b</sup> Guo, Cunyue<sup>b</sup> Yuan, Guoqing<sup>\*,b</sup>

(<sup>a</sup> College of Chemistry and Life Science, Tianjin Normal University, Tianjin 300387)

(<sup>b</sup> Laboratory of New Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

**Abstract** The mechanism of methanol carbonylation catalyzed by a chelated square planar carbonyl rhodium complex was studied. The chelated square planar cationic complex was formed via the coordination of  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  with the ligand, which has two donors with different coordination capacity. Experimental results showed that the active species of the catalyst in methanol carbonylation differed from  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$  reported in other literature. Other than conventional concept, the  $\text{N}\rightarrow\text{Rh}$  bond, formed by rhodium in the complex and nitrogen at pyridine ring in the ligand, did not break in the course of the carbonylation reaction, but formed into new active species instead, *i.e.*, the ligand and rhodium as a whole participated in the oxidative addition of  $\text{CH}_3\text{I}$  and the formation of  $\text{CH}_3\text{COI}$ . Via the investigation of the corresponding catalyst with polymer ligand, the mechanism was further demonstrated. The result is of significance towards the molecular design of such catalysts, and the solution to their deactivation due to precipitation in industrial application as well.

**Keywords** rhodium complex; methanol carbonylation; reaction mechanism; active species

在甲醇羰基化合成乙酸的反应中, 为数众多的催化剂被不断报道, 不同的铑配合物催化剂的催化反应机理也被广泛的研究. 较早的研究结果证明<sup>[1~3]</sup>, 不同的铑催化剂在催化甲醇羰基化反应过程中, 均形成

$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ 阴离子活性物种, 并且这种以Rh为中心的四方平面结构形式是该类催化剂的唯一活性结构. 由于该活性物种在反应过程中不稳定, 尤其是在CO分压降低的情况下, 易转化为 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_4]^-$ 沉淀失去活性<sup>[4]</sup>. 在

\* E-mail: yuangq@iccas.ac.cn; Tel: +86-010-62560247

Received August 14, 2007; revised August 1, 2008; accepted September 12, 2008.

甲醇羰基化工业生产装置的闪蒸分离阶段, 由于 CO 分压从反应体系的 3.0 MPa 以上突然降低到 0.5 MPa, 容易造成部分催化剂沉淀失活. 自从 Monsanto 工艺实现工业化以来<sup>[5,6]</sup>, 这始终是围绕着该工艺的难点.

近年来, 采用各种配体与铑形成配合物作为催化剂的报道很多<sup>[7]</sup>, 其中最重要的一类配体是具有强供电子能力的含氮或氧族元素的有机配体<sup>[7-17]</sup>. 该类配体用更易供电子的基团取代 I 或 CO, 以增加 Rh 的富电子性, 提高催化剂的亲核能力, 进而提高羰基化反应速率. 一些研究者认为, 在该类催化剂催化的甲醇羰基化反应中, 铑与具有强供电子能力的配体作为一个整体参与了反应<sup>[8-11]</sup>. 固载在高聚物上的催化剂, 由于具有容易与液体反应物和产物分离的优点而一直受到关注<sup>[18-21]</sup>. 用高聚物固载铑所得到的催化剂体系具有如下优点: (1) 固载化提高了 Rh(I) 在液体反应体系中的浓度和稳定性; (2) 不用添加碱金属碘化物促进剂来稳定主催化剂 Rh(I); (3) 降低了反应体系中水的含量, 从而减少了副产物的生成; (4) 催化剂易于回收.

本文采用 2-丁酸甲酯吡啶为配体与  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  形成螯合型正方平面顺二羰基铑配合物, 并对其催化反应中碘甲烷的氧化加成以及  $\text{CH}_3\text{COI}$  的生成过程进行研究, 通过催化甲醇羰基化反应验证了所提出的反应机理. 在此基础上, 合成了与 2-丁酸甲酯吡啶配体结构相类似的 2-乙烯吡啶/丙烯酸乙二醇双酯共聚物, 同样与铑形成配合物, 变均相反应为液固相反应, 并对其催化剂的催化反应行为进行研究, 进一步验证了所提出的反应机理.

## 1 实验部分

### 1.1 配合物的制备

2-丁酸甲酯吡啶按文献<sup>[22]</sup>的方法制备. 将一定量的 2-丁酸甲酯吡啶配体溶于甲醇中, 加入等物质的量的四羰基二氯二铑的甲醇溶液, 搅拌 20 min 后, 加入溶有两倍于四羰基二氯二铑物质的量的四苯硼钠的甲醇溶液, 搅拌 10 min, 加入无水乙醚, 静置后得到浅黄色 2-丁酸甲酯吡啶铑配合物沉淀, 过滤、洗涤、真空干燥.

2-乙烯吡啶(V)/丙烯酸乙二醇双酯(M)与铑的交联球型共聚物 PVMRh 按文献<sup>[23]</sup>方法制备. 以偶氮二异丁腈为引发剂, 以甲苯、煤油为稀释剂, 用皂土作为分散剂. 其中 2-乙烯吡啶(V)与丙烯酸乙二醇酯(M)按 3:7 (物质的量比)投料. 反应温度 65 °C, 反应时间 24 h. 反应结束后过滤, 将共聚物小球用沸水反复洗涤, 除去皂土. 干燥后用丙酮抽提 24 h, 得到共聚物小球配体 (PVM). 将定量的 PVM 配体小球悬浮于甲醇中, 加入溶

有四羰基二氯二铑的甲醇溶液, 搅拌反应 30 min 后, 加入溶有两倍于四羰基二氯二铑物质的量的四苯硼钠的甲醇溶液, 继续反应 10 min, 过滤, 室温减压干燥至恒重, 得到柠檬黄色球型催化剂(PVMRh).

### 1.2 配合物的结构测定

配合物及其反应产物的 XPS 数据由 VG 公司(英) ESCALAB2201-XLX 射线光电子能谱仪测定, 激发源为 Al K $\alpha$  15 kV $\times$ 20 mA.

IR 数据在 VR-10 型红外光谱仪上测定. 各配合物反应完成后, 取出少量样品与 KBr 研磨后立即进行红外光谱测定.

NMR 数据在 Bruker AVANCE 300 核磁共振谱仪上测定. 各配合物反应完成后, 取出少量样品溶解在氘代甲醇溶剂中, 立即进行 NMR 测定.

### 1.3 配合物的催化性能分析

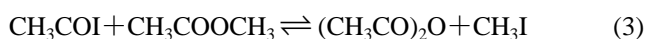
甲醇羰基化反应在 FX-100 高压釜中进行. 将液体反应物、催化剂、助催化剂和溶剂加入反应釜, 然后将釜封紧, 用 2.0 MPa 的一氧化碳置换反应釜中的空气两次, 充入 4.0 MPa 的一氧化碳后, 开始加热反应, 反应完成后的产物用 GC-8810 型气相色谱仪检测. 色谱条件: 固定相 GDX-203(改性), 柱长 2 m, 柱温 150 °C, 载气为氢气, 流速 60 mL/min, 热导池检测器. 催化剂及反应介质中的铑含量经 HITACHI 180-50 原子吸收光谱仪测定. Rh 空心阴极灯, 波长 343.5 nm, 灯电流 10 mA, 狭缝 0.4 nm.

## 2 结果与讨论

对于催化甲醇羰基合成乙酸、乙酐而言, 其催化剂的作用在于催化助催化剂  $\text{CH}_3\text{I}$  和 CO 加成反应生成羰基合成的中间体, 如下式:



$\text{CH}_3\text{COI}$  在反应体系中主要参与如下中间反应:



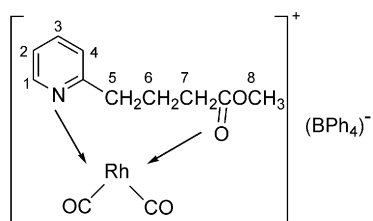
乙酸的生成主要经下列反应途径:



在上述反应中, 在相同条件下催化剂的性能主要体现在, 是否能够顺利催化  $\text{CH}_3\text{I}$  和  $\text{CO}$  反应生成  $\text{CH}_3\text{COI}$  以及催化该反应的速度. 由于  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}]^-$  为正方平面的顺二羰基结构, 利于助催化剂  $\text{CH}_3\text{I}$  的氧化加成以及  $\text{CH}_3\text{COI}$  的生成, 且早已为前人所证实并应用于工业化生产, 很多研究者都认为该结构是甲醇羰基化反应的唯一活性物种结构. 本文通过合成下列正离子型配合物并将其应用于催化甲醇羰基化反应, 证实了不同于上述结构的催化活性物种.

## 2.1 2-丁酸甲酯吡啶顺二羰基铑的催化机理

2-丁酸甲酯吡啶顺二羰基铑配合物的结构式如图式所示. 其配合物的红外及核磁测定数据证明, 该配合物是一个典型的顺二羰基的正方平面结构. 从配体到配合物 NMR 的氢质子位移, 证实其配体中 N, O 两个授体参与了与铑的配位. IR 数据给出的其铑的末端羰基的振动吸收峰, 证实其为顺二羰基结构. 配体的酯羰基与铑配位形成配合物后, 其振动吸收峰由  $1733\text{ cm}^{-1}$  移至  $1718\text{ cm}^{-1}$ .



Scheme 1

图 1 是该配合物催化甲醇羰基化反应制备乙酸的反应过程. 由图可见, 在相对温和的条件下, 该配合物即可高选择性地催化甲醇羰基化反应.

表 1 是配合物在催化反应前及反应后的 XPS 数据及配体的参照数据. 由表 1 所示数据可以看出, 配体与铑形成配合物后, 其参与配位的 N, O 授体原子的  $\text{N}_{1s}$  和  $\text{O}_{1s}$  电子结合能分别升高 1.5 和 0.9 eV; 配合物经过催化反应后, 其  $\text{N}_{1s}$ ,  $\text{O}_{1s}$  电子结合能与其反应前未有明显变化, 说明了在反应过程中配合物中的铑未与配体发生解离.

通过对反应过程进行跟踪, 可以监测到在该配合物

表 1 配体及配合物的光电子结合能

Table 1 The binding energy of the ligand and the complex

样品	$\text{N}_{1s}$	$\text{O}_{1s}$	$\text{Rh}_{3d5/2}$
配体	398.3	532.1	
配合物(催化反应前)	399.8	533.0	308.7
配合物(催化反应后)	400.1	533.2	308.6

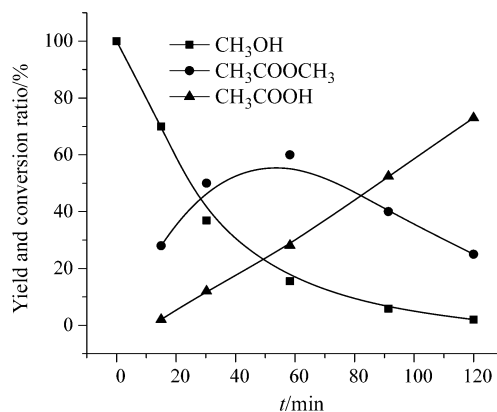


图 1 2-丁酸甲酯吡啶铑配合物催化甲醇羰基化反应产率和转化率与反应时间的关系

Figure 1 Yield and conversion~time curves with 2-methyl butyrate pyridine rhodium complex catalyzed methanol carbonylation

Reaction conditions:  $n(\text{CH}_3\text{OH})=0.49\text{ mol}$ ,  $n(\text{CH}_3\text{I})=0.08\text{ mol}$ ,  $n(\text{Rh})=6\times 10^{-5}\text{ mol}$ ,  $p_{\text{co}}=3\text{ MPa}$ ,  $T=140\text{ }^\circ\text{C}$

催化的甲醇羰基化反应中,  $\text{CH}_3\text{I}$  的氧化加成和  $\text{CO}$  迁移插入过程, 其反应机理如图 2 所示.

当配合物 **I** 加入  $\text{CH}_3\text{I}$  后, 即发生  $\text{CH}_3\text{I}$  的氧化加成反应. 在结构 **II** 的  $^1\text{H}$  NMR 谱上,  $\delta$  2.52 处出现  $\text{CH}_3$  氢质子峰, 其  $\text{OCH}_3$  基峰相对于结构 **I** 向高场位移  $\delta$  0.12 ppm, 说明配合物中  $\text{O}\rightarrow\text{Rh}$  配键离解. 同时在相应的 IR 谱上, 酯羰基由  $1718\text{ cm}^{-1}$  移至  $1732\text{ cm}^{-1}$ , 并在  $390\text{ cm}^{-1}$  处出现  $\text{Rh}-\text{I}$  键振动吸收峰. 结构 **II** 在通入  $\text{CO}$  的初始阶段, 增加一个  $\text{CO}$  变为结构 **III**, 这在 IR 谱上明显的反映出来, 即在原有 2008 和  $2080\text{ cm}^{-1}$  铑的末端羰基吸收峰附近又出现  $2040\text{ cm}^{-1}$  铑的端羰基吸收峰, 配合物由结构 **II** 的两重吸收峰变为结构 **III** 的三重吸收峰.

对结构 **III** 继续通入  $\text{CO}$ , 并将温度由  $50\text{ }^\circ\text{C}$  提高到  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , 反应 60 min 后, 结构 **III** 转化为结构 **IV**, 其  $^1\text{H}$  NMR 谱上  $\text{CH}_3$ -氢质子峰消失, 在配体- $\text{OCH}_3$  峰 ( $\delta$  3.66) 的高场  $\delta$  2.95 处出现一个新的与铑相连的  $\text{CH}_3\text{CO}$ -峰, 即发生了  $\text{CO}$  的迁移插入. 同时, 其 IR 谱结构 **III** 出现的  $2040\text{ cm}^{-1}$  吸收峰消失, 并在  $1652\text{ cm}^{-1}$  处增加了一个新的羰基吸收峰.

对于配合物的 **IV** 结构, 停止通入  $\text{CO}$ , 用甲醇洗涤, 则其回复到结构 **I**, 其产生的  $\text{CH}_3\text{COI}$  与甲醇或乙酸甲酯反应得到乙酸或乙酯.

表 2 是 2-丁酸甲酯吡啶配体和铑配合物及其反应过程的  $^1\text{H}$  NMR 和 IR 数据. 图 3 是 **I** 至 **IV** 结构的 IR 光谱叠加图, 图 4 为配体及配合物结构 **I** $\rightarrow$ **IV** 的  $^1\text{H}$  NMR 谱叠加图. 通过 IR, NMR 对上述螯合型非对称铑阳离子催化反应过程的跟踪监测, 得到图 2 所示的催化反应机

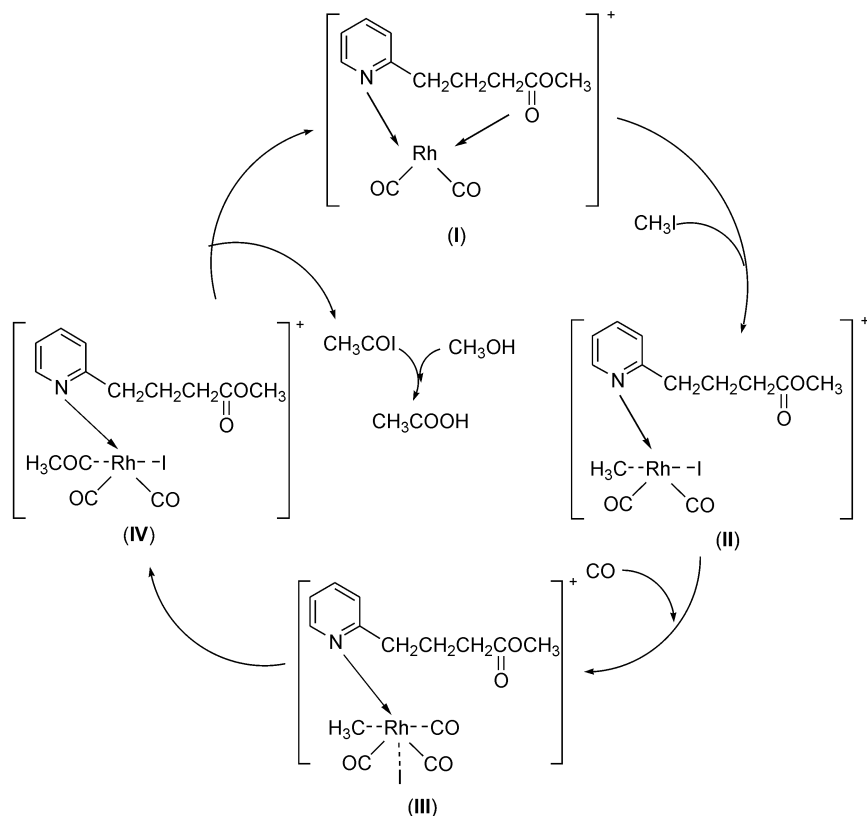


图2 螯合型非对称铑阳离子配合物催化甲醇羰基化反应循环过程

Figure 2 Cycle of reaction process of methanol carbonylation catalyzed by chelated asymmetric cationic rhodium complex

表2 配体及配合物的  $^1\text{H}$  NMR 和 IR 数据

Table 2  $^1\text{H}$  NMR and IR data of the ligand and complexes

样品	$^1\text{H}$ NMR $\delta$								IR ( $\sigma/\text{cm}^{-1}$ )
	1	2	3	4	5	6	7	8	
配体	8.42	7.75	7.24	7.30	2.80	1.99	2.35	3.63	1733
配合物 I	8.64	7.90	7.66	7.79	3.30	2.17	2.49	3.72	2076, 2008, 1718
配合物 II	8.60	8.24	7.68	7.88	3.05	2.04	2.39	3.60	2084, 2012, 1732
配合物 III	8.63	8.25	7.57	7.75	3.11	2.14	3.44	3.66	2080, 2040, 2008, 1732
配合物 IV	8.75	8.58	7.95	7.99	3.16	2.16	2.54	3.66	2082, 2010, 1733, 1652

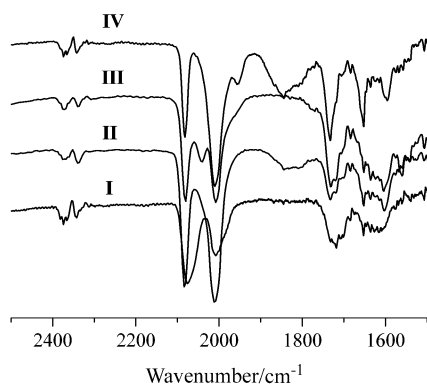


图3 配合物 I→IV 结构的 IR 光谱叠加图

Figure 3 IR spectra of complexes I→IV

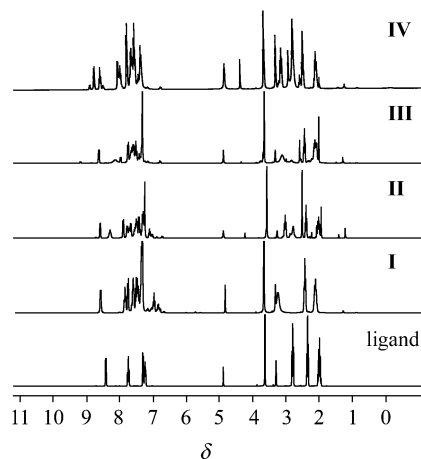


图4 配体及配合物结构 I→IV 的  $^1\text{H}$  NMR 谱叠加图

Figure 4  $^1\text{H}$  NMR spectra of complexes I→IV

理. 从此催化反应循环过程可看出, 所合成的铑阳离子配合物在反应过程中由于强配位键[N—Rh(I)]的存在而使铑与配体没有分离, 从而使配体与羰基铑作为活性物种参加整个催化循环, 避免了活性物种 Rh(I)易分解失活而带来的种种不利. 同时由于弱配位键[O—Rh(I)]的可开启和可配位的特点, 使催化剂具有更好的活性.

## 2.2 交联球型配合物的催化机理

相对于类似的催化剂结构, 可以将低分子的配体变为交联高分子配体, 变均相反应为液固相反应. 通过对交联高分子铑催化剂(PVMRh)的催化反应行为进行研究, 将可对上述机理给出进一步的验证. 本文合成了 2-乙烯吡啶/丙烯酸乙二醇酯交联球型配体与铑形成同样含有 N→Rh, O→Rh 两种配键的配合物, 并用于催化甲醇羰基化反应. 该配合物粒度为 60~80 目, 比表面积为 70 m<sup>2</sup>/g.

表 3 是 PVMRh 催化剂在催化甲醇羰基合成乙酸的条件参数及反应结果, 铑脱落率是反应结束后从球型配合物表面脱落进入反应液的铑的含量. 从表 3 的结果看, 铑脱落进入反应产物的数量与反应时间之间基本没有关系. 随着反应的深入, 甲醇反应逐渐完全, 介质中的氢碘酸浓度增加, 而介质中甲醇和乙酸甲酯的含量减少, 导致  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HI} \rightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{HI} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{I}$  反应受到制约. 由于生成的 HI 不能回复为  $\text{CH}_3\text{I}$ , 反应介质的极性增加, 导致活性铑从高分子配合物表面脱落进入反应介质. 反应结束后, 将催化剂过滤, 用甲醇洗涤后, 其 N<sub>1s</sub> 电子结合能 401.3 eV 与使用前 401.1 eV, O<sub>1s</sub> 电子结合能 534.2 eV 与使用前的 534.0 eV 未有明显的变化. 反应后配合物的 IR 光谱吸收峰仍在 1995, 2100 cm<sup>-1</sup> 位置, 与使用前其铑的末端羰基峰基本相同, 但其相对强度有所减弱, 这是由于铑在催化过程中从高分子配合物上部分脱落所致.

表 3 PVMRh 催化甲醇羰基化反应条件参数及结果<sup>a</sup>

Table 3 Result of PVMRh-catalyzed methanol carbonylation

实验编号	催化剂用量/g	催化剂铑含量/%	催化剂铑含量/g	反应时间/min	甲醇转化率/%	羰基化收率/%	铑脱落率/%
1	8	4	0.32	30	63.8	28.3	42.2
2	8	4	0.32	55	99.0	54.8	40.2
3	8	4	0.32	60	96.3	59.0	40.0
4	8	4	0.32	120	100	80.8	42.0
5	8	4	0.32	120	100	78.9	52.0
6	7.2	4	0.29	125	100	84.5	44.0
7	8	4	0.32	130	100	89.8	50.6

<sup>a</sup> 反应条件: 甲醇 6.0 mol, 碘甲烷 1.0 mol,  $p_{\text{CO}}$  3.0 MPa, 反应温度 140 °C, 搅拌速度 500 r/min.

研究证明铑的脱落主要是由于催化剂随着反应介质极性增加, 溶胀也随之增加, 其中表面高度溶胀部分在高速搅拌下磨损进入反应体系. 这一部分仍为高分子铑配合物形式(反应液冷却后为絮状悬浮在反应液中, 经红外测试其为含有配体和铑末端顺二羰基的配合物). 实验证明铑在配合物表面以螯合型的配位结构存在, 并作为整体对甲醇羰基化反应起到了催化作用. 这与 2-丁酸甲酯吡啶铑催化剂的作用机理是吻合的.

## 3 结论

本文采用系统的实验方法证实了一种催化甲醇羰基化反应的催化剂活性物种, 区别于前人报道的  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$  阴离子的活性物种结构. 该配合物中铑与吡啶环上共轭 N 形成的 N→Rh 配键在反应过程中并非通常认为的断裂, 而是与配体作为整体参与  $\text{CH}_3\text{I}$  的氧化加成及  $\text{CH}_3\text{COI}$  的生成过程. 通过对相应的高分子铑催化剂催化甲醇羰基化反应的研究, 亦进一步证明了这种活性物种的存在. 这一结果, 对该类催化剂分子设计, 以及克服其工业使用中的催化剂沉淀失活等现象均有重要意义.

## References

- Forster, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 846.
- Haynes, A.; Mann, B. E.; Gulliver, D. J.; Morris, G. E.; Maitlis, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8567.
- Haynes, A.; Mann, B. E.; Morris, G. E.; Maitlis, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4093.
- Vallarino, L. M. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 161.
- Paulik, F. E.; Roth, J. F. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 1578a.
- Robinson, K. K.; Hershman, A.; Craddock, J.; Roth, H. J. F. *J. Catal.* **1972**, *27*, 389.
- Thomas, C. M.; Süß-Fink, G. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *243*, 125.
- Rankin, J.; Poole, A. D.; Benyei, A. C.; Cole-Hamilton, D. J. *J. Chem. Commun.* **1997**, 1835.
- Gonsalvi, L.; Adams, H.; Sunley, G. J.; Ditzel, E.; Haynes, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11233.
- Cavallo, L.; Sola, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12294.
- Martin, H. C.; James, N. H.; Aitken, J.; Gaunt, J. A.; Adams, H.; Haynes, A. *Organometallics* **2003**, *22*, 4451.
- Baker, M. J.; Giles, M. F.; Orpen, A. G.; Taylor, M. J.; Watt, R. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, (2), 197.
- Bassetti, M.; Capone, A.; Mastrofrancesco, L.; Salamone, M. *Organometallics* **2003**, *22*, 2535.
- Gonsalvi, L.; Adams, H.; Sunley, G. J.; Ditzel, E.; Haynes, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13597.
- Das, P.; Boruah, M.; Kumari, N.; Sharma, M.; Konwar, D.;

- Dutta, D. K. *J. Mol. Catal. A* **2002**, 178, 283.
- 16 McConnell, A. C.; Pogorzelec, P. J.; Slawin, A. M. Z.; Williams, G. L.; Elliott, P. I. P.; Haynes, A.; Marr, A. C.; Cole-Hamilton, D. J. *Dalton Trans.* **2006**, (1), 91.
- 17 Thomas, C. M.; Neels, A.; Stoeckli-Evans, H.; Süss-Fink, G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 12, 3005.
- 18 Howard, M. J.; Jones, M. D.; Roberts, M. S.; Taylor, S. A.; *Catal. Today* **1993**, 18, 325.
- 19 De Blasio, N.; Tempesti, E.; Kaddouri, A.; Mazzocchia, C.; Cole-Hamilton, D. J. *J. Catal.* **1998**, 176(1), 253.
- 20 Yoneda, N.; Minami, T.; Weiszmann, J.; Spehlmann, B.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1999**, 121, 93.
- 21 Haynes, A.; Maitlis, P. M.; Quyoum, R.; Pulling, C.; Adams, H.; Spey, S. E.; Strange, R. W. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2565.
- 22 David, A. W.; Wayne Moran, H.; Dwight, A. S.; William, J. W.; Joseph, C. N.; Lawrence, F. S.; Gustav, G. *J. Med. Chem.* **1990**, 33, 2296.
- 23 Peng, W.-Q.; Zhu, C.-C.; Yuan, G.-Q. *Sci. China, Ser. B* **1998**, (1), 14.

(A0708143 Lu, Y.; Fan, Y.)