

# 一种含有亚微米孔洞的新型微孔磷酸盐 晶体材料的合成及其生长机理

张 莹<sup>1,2</sup>, 田 鹏<sup>1</sup>, 周 帆<sup>1,2</sup>, 刘广宇<sup>1,2</sup>, 刘中民<sup>1</sup>

(1 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023; 2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 采用水热法成功地合成了一种含有亚微米级孔洞的微孔磷酸盐晶体材料(记为 HAP-TAP), 其形貌特征是: 六棱柱形的晶体表面分布着大量  $0.4 \sim 0.8 \mu\text{m}$  的亚微米级孔洞, 孔洞内长有片层状晶体. 在样品晶化的过程中, 通过控制合成时间, 获得了纯六棱柱形晶体的大单晶(记为 HAP). 使用扫描电子显微镜(SEM)、粉末 X 射线衍射(XRD)、红外光谱和电子能谱(EDX)对 HAP-TAP 独特形貌的形成机理进行了研究和揭示. HAP 的单晶 XRD 数据表明, HAP 是一种具有二维空旷骨架结构的新型微孔磷酸铝晶体, 其分子式为  $\text{Al}_5(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_3(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10})_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . EDX 分析结果表明, 生长于六棱柱形晶体孔洞内的片层状晶体为磷酸钛铝材料.

**关键词:** 亚微米孔洞; 微孔磷酸盐; 水热合成; 生长机理

中图分类号: O643 文献标识码: A

## Hydrothermal Synthesis and Crystallization Mechanism of a Novel Microporous Phosphate with Submicron Holes

ZHANG Ying<sup>1,2</sup>, TIAN Peng<sup>1</sup>, ZHOU Fan<sup>1,2</sup>, LIU Guangyu<sup>1,2</sup>, LIU Zhongmin<sup>1\*</sup>

(1 Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China;  
2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Microporous phosphate crystals with submicron holes, HAP-TAP, was hydrothermally prepared. HAP-TAP is composed of two different crystals, the hexagonal prism crystals and the layer crystals. Its morphology was characterized by abundant submicron holes ( $0.4 \sim 0.8 \mu\text{m}$ ) distributing on the surface of hexagonal prism crystals and the layer crystals growing in the holes. The process of crystallization was investigated by scanning electronic microscopy, powder X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy, and energy dispersive X-ray (EDX) spectroscopy. The hexagonal prism single-crystal HAP was obtained by adjusting the crystallization time. The single-crystal XRD results showed that HAP is a novel microporous aluminum phosphate with a formula of  $\text{Al}_5(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_3(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10})_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  and two-dimensional open-framework structure. EDX results showed that the layer crystals located in submicron holes were titanic aluminum phosphates.

**Key words:** submicron hole; microporous phosphate; hydrothermal synthesis; crystallization mechanism

多孔材料具有较大的比表面积、吸附容量和许多特殊的物化性质, 因此在吸附、分离和催化等领域表现出广阔的应用前景<sup>[1~5]</sup>. 近年来, 随着不同模板剂的发现和合成技术的运用, 多孔材料在结构、组

成、形貌、粒径以及孔径分布等方面都得到了极大的丰富. 根据国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)的建议, 多孔材料可以根据孔径分为三类: 小于 2 nm 为微孔(micropore);  $2 \sim 50 \text{ nm}$  为介孔(mesopore);

收稿日期: 2007-04-03. 第一作者: 张 莹, 女, 1978 年生, 博士研究生.

联系人: 刘中民. Tel: (0411) 84685510; E-mail: liuzm@dicp.ac.cn.

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>).

大于 50 nm 为大孔 (macropore), 有时也将孔径大于 100 nm 小于 1  $\mu\text{m}$  的超大孔材料称为亚微米级孔材料<sup>[6~10]</sup>。如何制备更大尺寸的有序孔材料, 如何实现功能化、多维交叉和复杂孔道分子筛合成, 以及如何开发出微孔级特别是纳米级和埃米级无机非金属多孔材料等, 是现今多孔材料领域的重点研究方向<sup>[11]</sup>。目前, 具有微米级孔结构的材料均由微米级的无孔粉末颗粒挤压得到, 样品在晶化过程中能自行形成微米级孔结构的材料还未见报道。

钛系化合物因其在聚酯反应、氧化反应、还原反应、偶联反应、环化反应以及光催化反应等多方面展现出的良好的催化活性, 近年来得到迅猛的发展<sup>[11~16]</sup>。上世纪 80 年代初期, 意大利 Enichem 公司的 Taramasso 等<sup>[17]</sup>首次合成出一种骨架含钛的分子筛 TS-1 (MFI 型), 由于其在有稀双氧水 (30%) 参与的多种有机物选择氧化反应中表现出优异的催化性能, 而被认为是分子筛研究领域的一个里程碑。但是, 由于 Pentasil 型拓扑结构的限制, TS-1 的孔道尺寸只有 0.55 nm 左右, 当与动力学直径大于 0.6 nm 的有机物分子反应时, 反应物分子不能扩散进入到其孔道内部。钛硅分子筛在有机物选择氧化反应中的应用受到了一定的限制, 这就需要对含钛分子筛的拓扑结构进行新的设计和合成, 以开发出可以用于有机大分子相关领域的新型分子筛。

最近, 我们在采用水热合成方法开发新型含钛磷酸盐分子筛的过程中, 得到了一种具有亚微米级孔洞的含钛微孔磷酸盐晶体材料, 并利用多种表征手段对该材料的独特形貌的形成机理进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 样品合成

称取 2.4 g  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  (CP, 中国医药集团上海化学试剂公司) 和 11.2 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (AR, 沈阳市试剂三厂) 置于 250 ml 烧杯中, 加入 54.0 g 去离子水使之溶解完全。在搅拌条件下向上述溶液中滴加 1.8 g 乙二胺 ( $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ , AR, 中国医药集团上海化学试剂公司), 搅拌 1 h, 加入 2.3 g 85% 的磷酸 (AR, 沈阳市联邦试剂厂), 连续剧烈搅拌 5 h, 得到  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 : \text{Al}(\text{NO}_3)_3 : \text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2 : \text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}$  摩尔比为 1:3:2:3:30 的凝胶。用三乙胺 (AR, 天津市科密欧化学试剂开发中心) 将上述凝胶的 pH 值调至 6.0, 搅拌 6 h 后转移到 100 ml 带聚四氟乙烯内

衬的不锈钢反应釜中, 置于烘箱中 170  $^\circ\text{C}$  条件下晶化 8 d, 所得样品记为 HAP-TAP。

### 1.2 晶化机理的考察

#### 1.2.1 结晶过程考察

按照 1.1 节的配比, 平行合成 13 份凝胶, 分别转移到 100 ml 带聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 于烘箱中 170  $^\circ\text{C}$  晶化, 晶化时间分别为 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 6, 7 和 8 d。

#### 1.2.2 无钛样品的合成及其晶化过程的考察

不加  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ , 其他成分不变, 按 1.1 节的配比配制凝胶 8 份, 置于烘箱中 170  $^\circ\text{C}$  条件下晶化, 晶化时间分别为 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 和 8 d。

#### 1.2.3 动态晶化条件下的合成及晶化过程考察

按照 1.1 节的配比和方法, 平行合成 8 份凝胶, 分别转移到 100 ml 带聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 置于转动烘箱中 170  $^\circ\text{C}$  下动态晶化, 晶化时间分别为 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 和 8 d。

### 1.3 样品表征

电子能谱元素分析 (EDX) 在 JSM-5600 LV 型电子能谱分析仪上进行, 管电压 20 kV。热重 (TG) 和差热 (DTA) 分析采用美国 Perkin-Elmer 公司的 Pyris1 TGA & DTA-7 型热重-差热分析仪在  $\text{N}_2$  气氛下进行, 气体流速为 20 ml/min, 升温速率为 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$ 。样品经金喷镀后, 置于 KYKY-1000B 型扫描电子显微镜下进行形貌分析。粉末 X 射线衍射分析 (XRD) 在日本理学 D/max-rB 型 X 射线衍射仪上进行,  $\text{Cu K}_\alpha$  辐射源,  $\lambda = 0.15206 \text{ nm}$ , 管电压 30~40 kV, 管电流 50 mA。单晶 XRD 分析在德国 Bruker Smart CCD 型 X 射线衍射仪上进行,  $\text{Mo K}_\alpha$  辐射源,  $\lambda = 0.071073 \text{ nm}$ , 使用 SHELXTL 软件包 (6.12 版本) 直接法对晶体结构进行解析, 结构精修采用最小二乘法。

## 2 结果与讨论

### 2.1 HAP-TAP 的合成条件考察及形貌特征

除乙二胺外, 还尝试过使用吡啶、脲、三乙醇胺、 $N,N$ -二甲基甲酰胺做模板剂, 均未能得到具有 HAP-TAP 形貌特点的样品。另外, HAP-TAP 的形成成为 pH 敏感和温度敏感反应, 能得到该样品的 pH 范围为 5.5~6.5, 温度范围为 170~180  $^\circ\text{C}$ 。

由图 1 的扫描电镜照片可以看出, HAP-TAP 是由两部分晶体构成的复合材料。该材料的主体是六棱柱状的晶体, 在六棱柱的表面分布着直径在

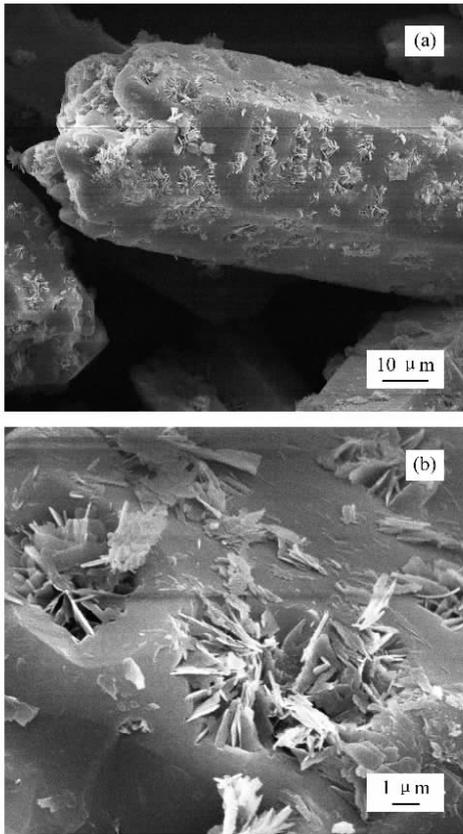


图 1 HAP-TAP 的扫描电镜照片

Fig 1 SEM photos of HAP-TAP

(a) Hexagonal prism crystal, (b) Layer crystal  
(Crystallization time : 8 d.)

0.4~0.8 μm 之间的亚微米级孔洞,孔洞内生长着一种片层状晶体.

### 2.2 HAP-TAP 的热稳定性分析

图 2 显示的是 HAP-TAP 在 N<sub>2</sub> 下的热重-差热曲线. 可以看出 样品在 200~800 °C 温度区间内的总失重大约为 15%. 200~270 °C 范围内有一个大

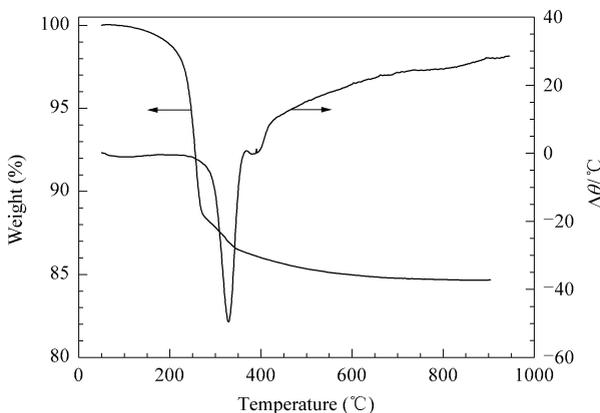


图 2 HAP-TAP 的 TG 和 DTA 曲线

Fig 2 TG and DTA curves of HAP-TAP

的失重,但是此温度范围内的差热曲线没有变化,应归属为结晶水的脱除. 差热曲线在大约 330 和 390 °C 处有一强一弱两个吸热峰,分别对应于两种不同晶体中有机胺模板剂的脱除.

### 2.3 晶化过程的考察

#### 2.3.1 晶化过程中结构及组成的变化

由图 3 中各晶化时间所得样品的 XRD 谱可以看出, HAP-TAP 在形成过程中晶体结构的变化经历了四个阶段: 晶化时间小于 2 d 为第一阶段; 晶化时间 2.5~4.5 d 为第二阶段; 晶化时间 5~7 d 为第三阶段; 大于 7 d 为第四阶段. SEM 照片显示, 在晶化过程中, 样品形貌的变化经历了与晶体结构变化一致的四个阶段.

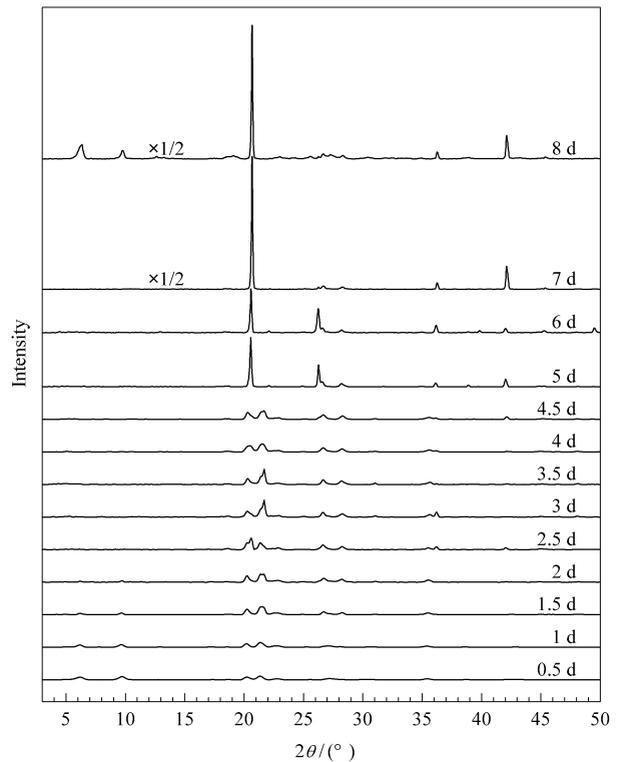


图 3 晶化时间对样品粉末 XRD 谱的影响

Fig 3 Influence of crystallization time on powder XRD patterns of the samples

在第一阶段, 样品分别在 2θ 为 6.2° 和 9.7° 处出现衍射峰, 其峰强度随着晶化时间的延长而逐渐降低, 至晶化时间超过 2 d 时消失. 电镜照片显示, 刚开始, 样品为均匀的六边形片层状晶体, 随着晶化时间的延长, 晶体不仅在尺度上减小, 外观也趋于不规整, (见图 4(a) 和 (b)). EDX 元素分析结果显示其主要组成元素为 Al, Ti, P 和 O, 其 Al:Ti:P 摩尔比为 2.2:2.8:7.

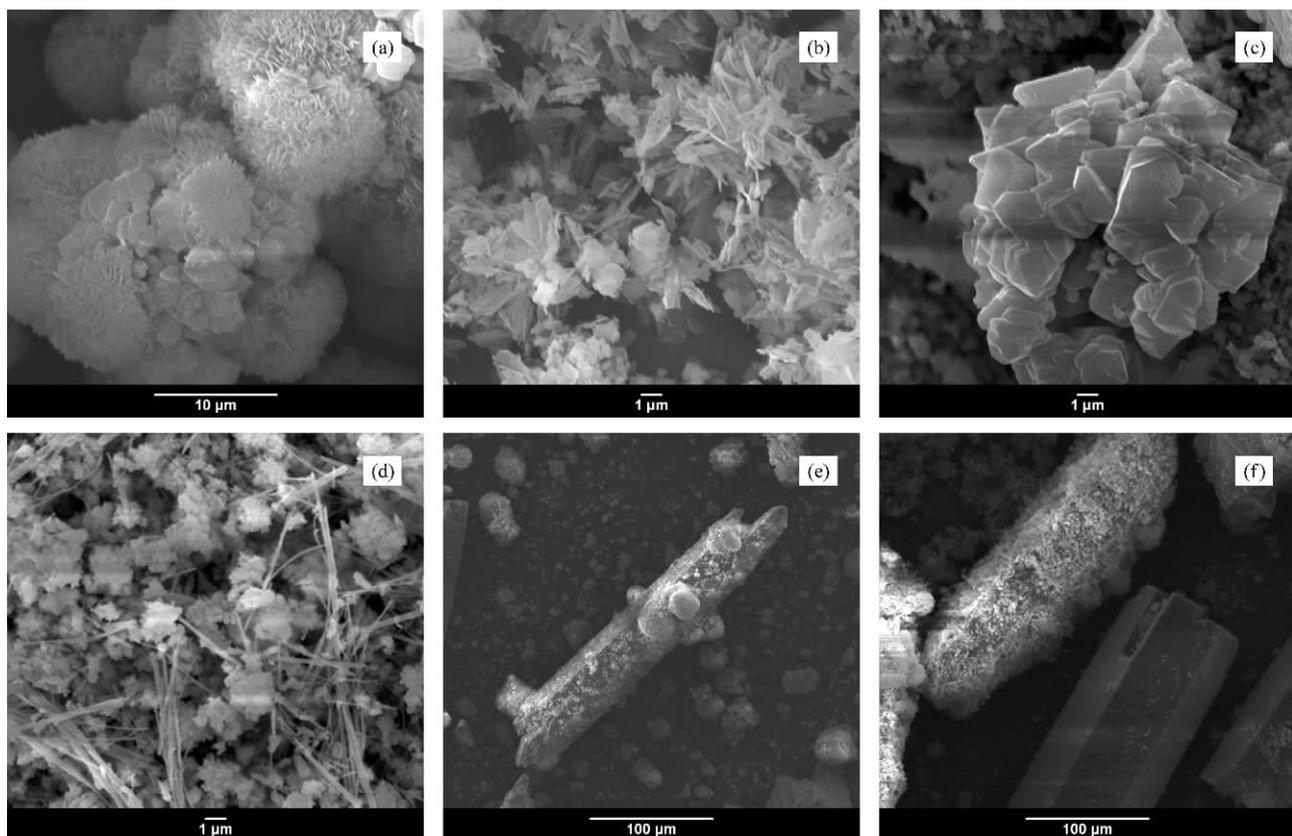


图 4 不同晶化时间的 HAP-TAP 样品的扫描电镜照片

Fig 4 SEM photos of HAP-TAP samples with crystallization time of 1 (a), 1.5 (b), 2.5 (c), 4 (d), 5 (e), and 7 d (f)

在第二阶段,样品的 XRD 谱与第一阶段相比较主要有两处差别:(1)原来在  $6.2^\circ$  和  $9.7^\circ$  处的两个衍射峰完全消失;(2)第一阶段在  $2\theta$  为  $35^\circ$  处的峰分裂成为两个衍射峰.这个阶段衍射峰在晶化时间为 3 d 时达到最强,之后随着晶化时间的延长峰强度开始下降.相应的 SEM 照片显示,样品为形貌不太规整的块状晶体,晶化时间大于 3 d 时,样品尺度开始逐渐减小(见图 4(c)和(d)).对晶化 2.5 d 的样品进行 EDX 元素分析,发现其组成元素均为 Al, Ti, P 和 O, Al:Ti:P 的摩尔比为 3.7:1.3:7.

在第三阶段, XRD 谱与第二阶段相比较主要差别也有两处:(1)原来在  $2\theta = 21^\circ$  处的两个峰消失,同时在该位置出现一个强峰;(2)原来在  $25^\circ$  处的两个弱衍射峰消失,出现一个较强峰.随着晶化时间的延长,这两处的衍射峰强度逐渐增强.此阶段样品由两种形貌的晶体组成:六棱柱状的晶体和形状不规则的块状物质.随着晶化时间的增长,六棱柱晶体在形貌的规整性和尺寸上逐渐提高,不规则块状晶体逐渐减少(图 4(e)和(f)).对晶化时间为

6 d 的样品进行了选区 EDX 元素分析,发现这两种晶体的主要组成元素均为 Al, Ti, P 和 O,其中六棱柱晶体中 Al:Ti:P 的摩尔比为 4.5:0.5:7;不规则物质中 Al:Ti:P 的摩尔比为 1.8:4.2:7.

在第四阶段,样品的 XRD 谱在  $2\theta = 6.2^\circ$  和  $9.7^\circ$  处出现两个强峰,同时在  $2\theta = 15^\circ$  处出现两个弱峰.如图 1 所示,样品主要由两种晶体构成:一种是形貌规则、表面具有微米级孔洞的六棱柱晶体,另一种是生长在上述孔洞内的片层状晶体.由于在第三阶段六棱柱晶体已经形成,因此推测 XRD 谱上新出现的峰由孔洞内的片层状晶体所产生.选区 EDX 元素分析结果显示,六棱柱晶体的主要组成元素均为 Al, P 和 O,其中 Al:P 的摩尔比为 5:7;片层状晶体中的主要组成元素为 Al, Ti, P 和 O,其中 Al:Ti:P 的摩尔比为 3.6:0.9:7.图 5 是晶化过程中各样品的 IR 谱.由于晶化时间为 0.5 d 的样品结晶度不是很好,因此 IR 的吸收峰比较弱.尽管随着晶化时间的延长,各吸收峰在峰强度上有所变化,但位置没有较大变化,各吸收峰可大致归属如下:900~

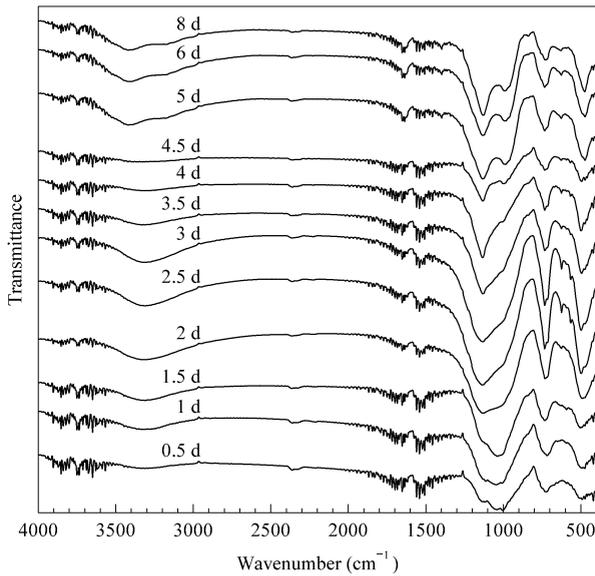


图 5 不同晶化时间 HAP-TAP 样品的 IR 谱

Fig 5 IR spectra of HAP-TAP samples with different crystallization time

1 250 和 750  $\text{cm}^{-1}$  为 T-O (T = Al, Ti 和 P)四面体的反对称伸缩振动和对称伸缩振动；500  $\text{cm}^{-1}$  为 T-O 键的弯曲振动；1 500  $\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{CH}_2$  和  $\text{NH}_2$  基团的弯曲振动；3 300  $\text{cm}^{-1}$  左右为 O-H, C-H 或 N-H 的伸缩振动峰。随着晶化时间的延长, IR 谱中最显著的变化是 900 ~ 1 250  $\text{cm}^{-1}$  处的 T-O 四面体的伸缩振动峰分裂为两个峰, 应该是由于 HAP-TAP 中两种晶体骨架结构中磷氧四面体、钛氧四面体以及铝氧四面体连接方式的不同引起的。随着晶化时间的延长, 两种晶体的结晶度升高, IR 谱中两个峰越来越尖锐, 分裂也越来越明显。

### 2.3.2 六棱柱晶体的单晶表征数据

从晶化时间为 6 d 的样品中挑选出晶形完好的六棱柱晶体做单晶 XRD 分析, 基本晶体学数据见表 1。由表 1 可以看出, 这是一种新型包含微孔结构

表 1 六棱柱形晶体 HAP 基本结构数据

Table 1 Structure data of HAP hexagonal prism crystal

Empirical formula	$\text{C}_6\text{H}_{33}\text{Al}_5\text{N}_6\text{O}_{30.5}\text{P}_7$
Formula weight	1029.07
Wavelength	0.071073 nm
Crystal system	Monoclinic
Space group	$C 2/c$
Unit cell dimension	$a = 2.6832(16) \text{ nm}, \alpha = 90^\circ$ $b = 1.5735(9) \text{ nm}, \beta = 101.748(10)^\circ$ $c = 1.5882(9) \text{ nm}, \gamma = 90^\circ$
Volume	$6.565(6) \text{ nm}^3$
Z	8
Calculated density	$2.082 \text{ mg/m}^3$

的二维磷酸铝晶体材料(记为 HAP), 其分子式为  $\text{Al}_5(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_7(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10})_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 。如图 6 所示, 阴离子型的二维骨架由磷氧四面体和铝氧四面体构成, 层间距为 0.4 nm, 乙二胺和水分子位于层间, 每层骨架上包含直径为 0.35 nm 的微孔。

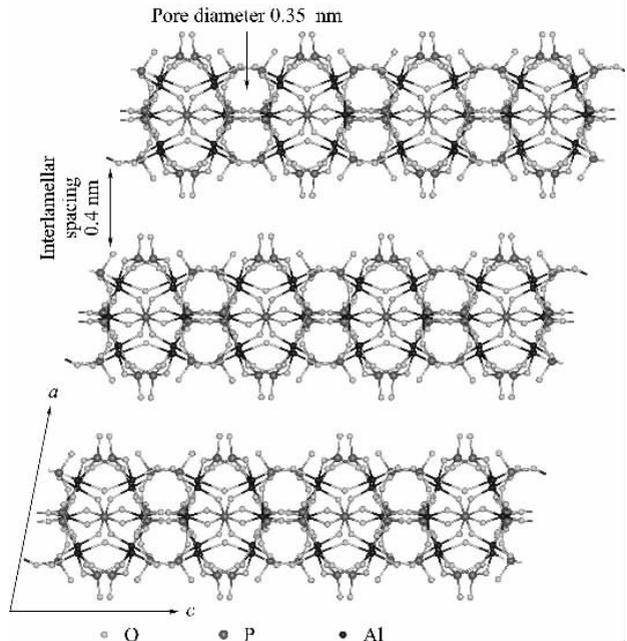


图 6 六棱柱形 HAP 晶体沿 b 轴方向球棍结构示意图

Fig 6 Ball and stick representation of the structure of HAP crystal along the b axis (the red, blue, and green represent O, Al, and P, respectively)

### 2.3.3 形成机理

由上述实验结果可以推测 HAP-TAP 的形成机理可能如图 7 所示。刚开始晶化时, 首先结晶出来的是形貌规整的六边形片层状晶体。随着晶化时间的延长, 该晶体逐渐溶解, 表现在 XRD 谱上为衍射峰强度逐渐降低, 也表现在形貌上为晶体外观趋于不规整和尺度减小。当晶化时间超过 2 d 时, 体系中各离子浓度达到某一特定值, 一种有不规则块状外观的晶体开始形成, 这种晶体的形成又加速了片层晶体的溶解, 使之迅速溶解完全。块状晶体的结晶度随着晶化时间的延长而逐渐增大, 并在 3.5 d 时达到最大值, 之后就又开始溶解。因此这一时期内样品的 XRD 衍射峰出现先增强后减弱的趋势。当溶解到一定程度时, 体系各离子的浓度又达到另一特定值, 具有规整形貌的六棱柱晶体开始结晶出来。六棱柱晶体的结晶同样也加速了块状晶体的溶解, 六棱柱晶体开始大量生成。根据 EDX 分析结果, 晶化时间小于 8 d 时, 样品中的六棱柱晶体表面

是富含钛的,而单晶测试结果显示六棱柱晶体结构组成中没有钛,说明只有晶体表面的一些铝元素被钛元素替代进入骨架.随着晶化时间的延长,六棱柱晶体表面发生溶解-结晶平衡反应.由于整个晶化体系处于静态条件下,溶解下来的 Ti, Al 和 P 离子并没有及时得到扩散,而在晶体表面的局部区域内达到形成另一种包含着 Ti 和 Al 的磷酸盐片层状晶体所要求的浓度,于是六棱柱晶体表面原来的溶解-结晶平衡被打破,溶解下来的 Ti 结晶到了新形

成的片层状晶体中,于是晶体表面开始出现溶蚀孔洞,新生成的片层状晶体生长在这些洞内.随着晶化的不断进行,当体系最终达到平衡时,六棱柱晶体表面原来富含钛的位置出现了微米级的孔洞,原来位于六棱柱晶体表面的钛进入到生长在孔洞内的片层状晶体中.EDX 分析结果表明,此时,六棱柱晶体未被溶蚀的光滑表面上没有钛的存在.这也解释了为什么溶蚀作用没有优先发生在表面能比较高的六棱柱的棱上.

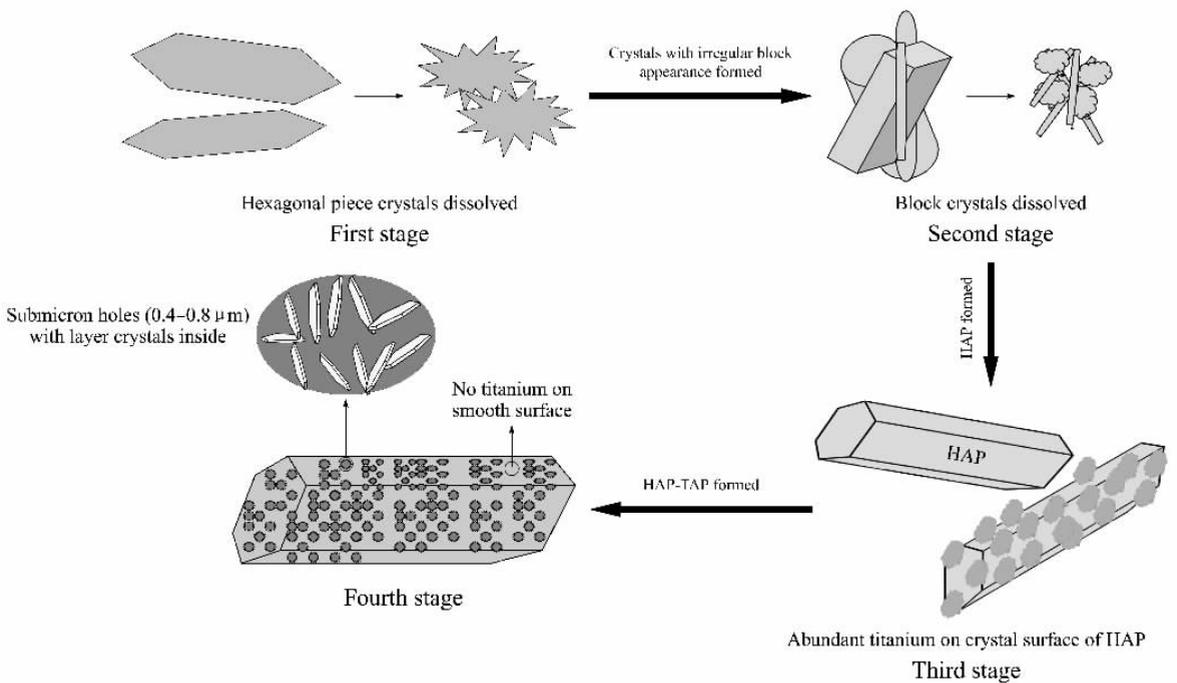


图 7 HAP-TAP 的晶化机理示意图

Fig 7 The scheme of crystallization mechanism of HAP-TAP

2.3.4 关于晶化机理的两个对比实验

上述机理的建立基于实验中的两点事实:溶液中有钛离子存在,即晶化过程需要钛离子的参与和静态晶化,液相体系离子浓度分布不均匀.为了验证机理的正确性,我们设计了两个对比实验:(1)无钛样品的合成,即保持其它条件不变,将硫酸钛从原料中去掉,结果得到的是无定形物质;(2)动态晶化条件下的合成,即将合成 HAP-TAP 所配制的凝胶放到转动烘箱中晶化,保持晶化过程中体系各离子浓度均匀.晶化时间为 1~8 d 得到的样品均为同一种碎小的晶体,晶体的表面形貌和 XRD 谱见图 8 和 9.

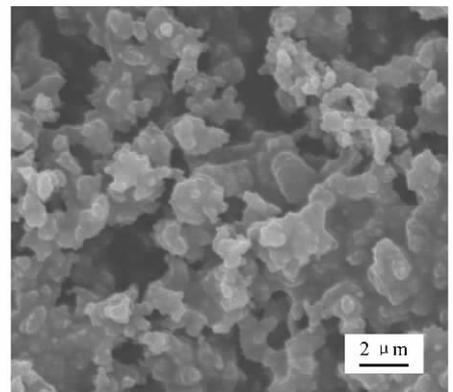


图 8 转动晶化条件下所得样品的电镜照片

Fig 8 SEM photo of the sample prepared under rotating hydrothermal crystallization conditions

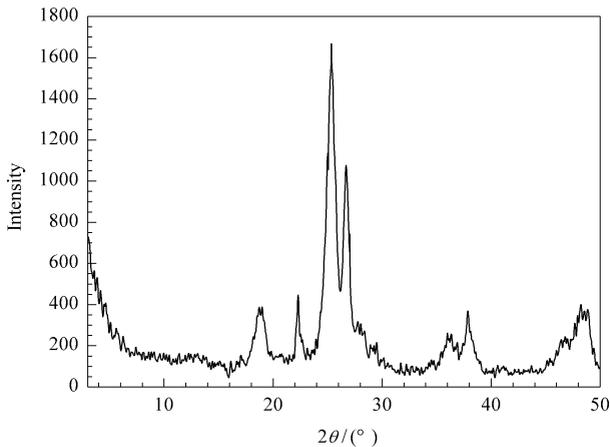


图 9 转动晶化条件下所得样品的 XRD 谱

Fig 9 Powder XRD pattern of the sample prepared under rotating hydrothermal crystallization conditions

### 3 结论

成功地制备出一种具有亚微米级孔洞的含钛微孔磷酸盐晶体材料,并对其晶化机理进行了考察. 该材料由两种晶体复合构成,一种是表面包含亚微米级孔洞的六棱柱形晶体,是具有二维空旷阴离子性骨架结构的磷酸铝;另一种是生长在六棱柱晶体表面孔洞内呈片层状的磷酸钛铝晶体. 这种特殊的形貌,使 HAP-TAP 具有了“亚微米级孔洞-微孔”二维复合传质通道,加上洞内片状晶体上适宜的  $Ti$  活性位,使其在作为催化剂方面具有了广阔的应用前景.

### 参 考 文 献

1 Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, Vartuli J C, Beck J S. *Nature*, 1992, **359**(6397): 710

- 2 Bagshaw S A, Prouzet E, Pinnavaia T J. *Science*, 1995, **269**(1): 1242
- 3 Ryoo R, Ko C H, Park I S. *Chem Commun*, 1999, (15): 1413
- 4 Miyazawa K, Inagaki S. *Chem Commun*, 2000, (21): 2121
- 5 Yoshitake H, Sugihara T, Tatsumi T. *Chem Mater*, 2002, **14**(3): 1023
- 6 徐如人, 庞文琴. 无机合成与制备化学. 北京: 高等教育出版社(Xu R R, Pang W Q. *Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry*. Beijing: Higher Education Press), 2001. 415
- 7 陈诵英, 孙予罕, 丁云杰, 周仁贤, 罗孟飞. 吸附与催化. 郑州: 河南科学技术出版社(Chen S Y, Sun Y H, Ding Y J, Zhou R X, Lou M F. *Adsorption and Catalysis*. Zhengzhou: Henan Sci Technol Press), 2001. 35
- 8 Li G Q, Govind R. *Ind Eng Chem Res*, 1994, **33**(4): 755
- 9 Jordan E J, Irwin J L. US 5 258 121. 1993
- 10 许晋源, 沈红梅. 燃料化学学报(Xu J Y, Shen H M. *J Fuel Chem Technol*), 1993, **21**(4): 425
- 11 Lu L D L, Johnson R A, Finn M G, Sharpless, K B. *J Org Chem*, 1984, **49**(4): 728
- 12 Colletti S L, Halterman R L. *Tetrahedron Lett*, 1992, **33**(8): 1005
- 13 Halterman R L, Ramsey T M. *Organometallics*, 1993, **12**(8): 2879
- 14 Bolm C, Schlingloff G. *Chem Commun*, 1995, (12): 1247
- 15 Kagan H B, Rebiere F, Samuel O. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem*, 1992, **58**(1-4): 89
- 16 Wang B, Feng X M, Cui X, Liu H, Jiang Y Z. *Chem Commun*, 2000, (17): 1605
- 17 Taramasso M, Perego G, Notari B. US 4 410 501. 1981

(Ed YHM)