

“十一五”国家重点图书

化学与应用化学研究生教学用书

# 金属有机化学

何仁  
陶晓春 编著  
张兆国



华东理工大学出版社  
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS


“十一五”国家重点图书

化学与应用化学研究生教学用书

# 金属有机化学

何仁  
陶晓春 编著  
张兆国



 华东理工大学出版社  
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

**图书在版编目(CIP)数据**

金属有机化学/何仁等编著. —上海:华东理工大学出版社,2007.9  
(化学与应用化学研究生教学用书)  
ISBN 978-7-5628-2086-4

I. 金… II. 何… III. 金属有机化学—研究生—教材 IV. O627

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 072049 号

“十一五”国家重点图书

化学与应用化学研究生教学用书

**金属有机化学**

.....

编 著 / 何 仁 陶晓春 张兆国

责任编辑 / 徐惠娟 周永斌

责任校对 / 张 波

出版发行 / 华东理工大学出版社

地 址:上海市梅陇路 130 号(200237)

电 话:(021)64250306(营销部)

传 真:(021)64252707

网 址:www. hdlgpress. com. cn

印 刷 / 常熟华顺印刷有限公司

开 本 / 787 mm×1092 mm 1/16

印 张 / 23.75

字 数 / 529 千字

版 次 / 2007 年 9 月第 1 版

印 次 / 2007 年 9 月第 1 次

印 数 / 1—4050 册

书 号 / ISBN 978-7-5628-2086-4/O·182

定 价 / 39.80 元

(本书如有印装质量问题,请到出版社营销部调换。)

# 序

1835年,世界上首次人工合成尿素的德国著名化学家维勒在给他的老师——瑞典化学大师贝采利乌斯的信中写道:“有机化学当前足以使人发狂。它给人的印象就好像是一片充满了最神奇事物的原始热带森林;它是一片狰狞的、无边无际的、使人没法逃得出来的丛莽,也使人非常害怕走进去。”

维勒把有机化学描绘得如此富有魅力而又充满了恐怖,确实道出了有机化学刚从其他学说分离出来时的复杂与艰难。他最终在“原始森林”面前退缩了,放弃了有机化学的研究。

但这并没有使所有的人望而却步,无数的无畏者勇敢地闯进这片“原始森林”,为有机化学的发展,开辟了一条崭新的道路。自从有机化学成为一门学科以来,人们了解了分子的结构、性能,合成出各种各样有用的化工产品,这种根据一定的结构建立有机分子的手段,称为有机合成。我们今天的生活,几乎离不开有机物了。例如一百多年前,染料来自于动植物,自从发现煤焦油后,在很短的时间内合成出千百种鲜艳的产品代替了天然染料;从20世纪50年代起蓬勃发展的石油工业是把来源丰富的石油转化成众多的化工材料及产品;绝大多数药物是通过各种途径合成的有机物;我国资源丰富的中草药,长期以来用于治疗各种疾病,有机化学工作者通过提取、分离、搞清楚其有效成分,达到了更有效的利用或合成的目的;农业上广泛使用的肥料、植物生长激素、除草剂、杀虫剂、昆虫信息激素等绝大多数是人工合成的有机物;香料工业中合成香料已代替天然香料,人们还开发、合成了很多新型香料、感光材料(如彩色胶卷中所用的染料)以及液晶显示的材料等等,不胜枚举。

我国的有机化学已不再是限于少数领域,现在正在做大量有特色的工作,而且还有很多令人瞩目的新创造,尤其在金属参与的有机合成方法学、不对称催化与不对称合成以及生物活性天然产物的全合成等方面。但是作为一个发展中的有机化学大国,我们的有机化学也正在向其他的领域进军,从经典的物理有机化学到计算化学、分子识别超分子化学、化学生物学、有机材料化学乃至更广受瞩目的绿色化学和化学生物学都可以领略到前进的步伐。

华东理工大学出版社联合华东理工大学、四川大学、大连理工大学等院校开发编写“化学与应用化学”研究生教学用书之有机化学部分共有五套教材——高等有机化学、精细有机合成、现代有机合成化学、金属有机化学、绿色化学与化工。这些教材根据理工科硕士研究生的教学要求和特点编写而成,很好地体现了研究生教育是本科生教育

的有机衔接、拓展和提升。并且,这些教材反映了现代有机化学的全貌和发展趋势,对系统地提高我国高等理工科院校研究生教材的质量大有益处。

是以序。

中国工程院院士

杨锦宗

# 前 言

本书是“十一·五”国家重点图书规划中的“化学与应用化学”研究生教学用书。由华东理工大学出版社邀请大连理工大学何仁教授、华东理工大学陶晓春教授、上海交通大学张兆国教授编著,全书分为12章。其中,第1,2,4,8,9,12章由何仁教授撰写;第3,6,7章由陶晓春教授撰写;第5,11章由张兆国教授撰写;第10章由三位作者合著;全书最后由何仁教授统稿。

本书分为三大部分:

## 1. 金属有机化学基础

由于金属有机化学还是一门新兴学科,在我国只有少数高等学校将它列入本科教学计划。所以,书中的第1~8章介绍了金属有机化学中的基本概念、基本理论和基本知识并力图联系本科的化学知识来进行论述。这不仅为了弥补部分学生知识局限,也为随后内容打下了基础。

第1章除阐述了一些基本概念外,还介绍了金属有机化学的发展史。从中可以看到,自金属有机化学概念提出后的100多年间,首先进行了基础研究,随后金属有机化合物作为有机合成试剂也取得了辉煌成果。20世纪30年代后,金属有机化合物,特别是过渡金属有机化合物,开始从化学计量反应中的试剂发展成为催化反应中的催化剂,形成了配位催化学科并很快建立了庞大的配位催化工业,它又推动了金属有机化学发展。

第2章总结了一些金属有机化学的研究方法及作者多年从事该领域研究的心得,包括获取高纯惰性气体、Schlenk设备、Schlenk技术、金属有机化合物的分析鉴定等。

第3章介绍了晶体场理论、分子轨道理论并将它们应用到金属有机化学中,将抽象的量子化学与金属有机化学结合,也使得金属有机化学建立在现代理论基础之上。

第4章将较成熟、内容丰富的非过渡金属有机化合物归纳成一章。虽然传统内容较多,但它是金属有机化学的基础。它与过渡金属有机化学结合又产生了新的学科发展生长点。

第5章是过渡金属有机化学基础,其中内容是目前最活跃的领域之一。本章从分子轨道理论出发介绍了过渡金属有机化合物的结构,采用以点带面的方法归纳了过渡金属有机化合物的制法。用过渡金属有机化合物的基元反应来说明它们的化学性质,为后面讨论配位催化机理做了准备。

第6~8章分别介绍了以羰基、卡宾和茂为配体的三类重要过渡金属有机化合物的结构,合成方法以及化学性质,并在第7章简述了最新诺贝尔化学奖获得者的研究工作,反映

了学科前沿的新动态。

### 2. 金属有机化学与配位催化工业

配位催化多用过渡金属有机化合物作催化剂。以金属有机化学为基础,配位催化已成为当今实现有机合成化学及其工业绿色化的重要手段和发展方向。第9章汇集了重要的配位催化及其工业发展的情况。

### 3. 金属有机化学的前沿

第10~12章的内容是当前金属有机化学和配位催化化学的前沿。第10章通过三个较成熟的不对称催化反应介绍了该领域的发展状况;第11章集中阐述了配位催化交叉偶联反应,它们是高选择性的现代有机合成方法;第12章介绍了金属有机化学、配位催化与其他学科结合而产生的学科新增长点。这三章按专论形式撰写,引用了较多的新文献和实例,希望提高读者综合文献和使用文献的能力。在这部分还引用了本书作者有关的一些工作,希望用亲身经历来引证如何从事本学科的研究工作。

本书在每章后面还附有一些习题,以帮助读者理解该章的重点内容。

本书虽然是研究生教材,但经教师选择也可作为高年级本科生教材,还可供从事金属有机化学和配位催化的研究者参考。

本书部分内容已在大连理工大学、华东理工大学、上海交通大学相关专业的本科生、研究生课程中试讲过,但还很不成熟。作者希望通过出版此书能得到各方面的批评、帮助,也希望通过今后教学实践摸索经验,不断完善。

由于作者水平有限、缺乏经验,书中的不足与不当之处很难避免,敬请读者批评指正。

编者

2007年6月

## 内 容 提 要

本书共分 12 章,主要介绍了金属有机化学中的基本概念、基本理论和基本知识,并且详细介绍了不同类型金属有机化合物尤其是过渡金属有机化合物的结构,性质和特征反应,以及合成这些化合物的特殊方法,技术和设备等。还重点介绍了过渡金属配位催化和当前金属有机化学的前沿内容。本书可作为应用化学、有机化学等专业的研究生及本科高年级学生教学用书,也可作为专业技术人员的参考用书。



“十一五”国家重点图书·化学与应用化学丛书·

化学与应用化学研究生教学用书——系列书目

书 名	主 编
《高等无机化学》	穆 劲 康诗钊
《高等无机合成》	宁桂玲
《高等配位化学》	朱龙观
《高等有机化学》	荣国斌 袁履冰
《现代有机合成化学》	谢如刚
《精细有机合成》	王利民 邹 刚
《金属有机化学》	何 仁 陶晓春 张兆国
《绿色化学与化工》	胡常伟
《分析分离化学》	张文清
《波谱分析》	林贤福
《现代仪器分析方法》	杜一平
《量子化学》	陈光巨 黄元河
《统计热力学》	李浩然

# 目 录

<b>第 1 章 绪论</b> .....	1
1.1 前言 .....	1
1.2 金属有机化合物定义及范围 .....	1
1.3 金属有机化学的发展史 .....	2
1.4 金属有机化合物的命名法 .....	6
1.5 金属有机化合物的分类 .....	7
习题.....	7
<b>第 2 章 金属有机化学的研究方法</b> .....	8
2.1 金属有机化合物的特性 .....	8
2.2 处理空气中敏感物质的基本思想 .....	8
2.3 高纯惰性气体系统 .....	9
2.3.1 惰性气体的种类 .....	9
2.3.2 惰性气体脱氧 .....	9
2.3.3 惰性气体脱水 .....	10
2.3.4 惰性气体脱氮 .....	11
2.3.5 高纯惰性气体系统装置 .....	12
2.4 处理空气中敏感物质的玻璃仪器及操作技术 .....	13
2.4.1 高纯惰性气体导入口 .....	13
2.4.2 获取脱氧、脱水的有机溶剂.....	13
2.4.3 高纯惰性气体气氛中进行反应的仪器 .....	14
2.4.4 转移对空气敏感的液体 .....	15
2.4.5 转移对空气敏感的固体 .....	15
2.4.6 过滤 .....	17
2.4.7 Schlenk 型玻璃贮存仪器.....	17
2.5 金属有机化合物的分析与鉴定 .....	18
2.5.1 熔点测定 .....	18
2.5.2 红外光谱(IR) .....	18
2.5.3 可见-紫外光谱(UV) .....	23

2.5.4 顺磁共振谱(ESR) .....	23
2.5.5 核磁共振谱(NMR) .....	23
2.5.6 X射线与中子射线单晶分析 .....	28
参考文献 .....	28
习题 .....	29
<b>第3章 金属有机化学理论基础</b> .....	<b>30</b>
3.1 原子结构与轨道 .....	30
3.1.1 波函数 $\varphi$ .....	30
3.1.2 四个主量子数 .....	31
3.2 过渡金属配合物的晶体场理论 .....	32
3.2.1 晶体场中d轨道能级的分裂 .....	33
3.2.2 晶体场理论的应用 .....	36
3.3 分子轨道理论 .....	39
3.3.1 分子轨道的形成 .....	39
3.3.2 常见配体的分子轨道能级和结构 .....	41
3.3.3 过渡金属配合物的分子轨道 .....	43
3.4 $\pi$ -烯烃金属配合物 .....	47
3.4.1 链状烯烃-金属 $\pi$ 键 .....	47
3.4.2 环状多烯 $\pi$ -金属配合物 .....	51
参考文献 .....	54
习题 .....	54
<b>第4章 非过渡金属有机化合物</b> .....	<b>55</b>
4.1 非过渡金属有机化合物的通用制法 .....	55
4.1.1 金属与卤代烃反应 .....	55
4.1.2 非过渡金属与卤代烃反应的热力学 .....	59
4.1.3 用非过渡金属有机化合物对金属的烃基化反应 .....	59
4.1.4 亲核置换反应 .....	60
4.1.5 由重氮化合物制备 .....	62
4.1.6 金属有机化合物对不饱和烃的加成反应 .....	63
4.1.7 由金属化反应制备 .....	66
4.1.8 通过亲电取代反应合成芳香族金属有机化合物 .....	67
4.2 非过渡金属有机化合物的化学性质 .....	68
4.2.1 非过渡金属有机化合物与极性不饱和化合物加成 .....	68
4.2.2 非过渡金属有机化合物与碳-碳不饱和键的加成 .....	76

4.2.3 非过渡金属有机化合物的偶联反应 .....	78
4.2.4 非过渡金属有机氢化物的还原作用 .....	80
4.2.5 非过渡金属有机化合物的缩合与配合反应 .....	82
4.3 非过渡金属有机化合物的应用 .....	84
4.3.1 锂有机化合物 .....	84
4.3.2 镁有机化合物 .....	85
4.3.3 硼烷的反应 .....	85
4.3.4 铝有机化合物 .....	86
4.3.5 铊有机化合物 .....	88
4.3.6 有机硅化合物及有机硅高分子 .....	89
4.3.7 三烷基氯合锡 .....	94
参考文献 .....	96
习题 .....	97
<b>第5章 过渡金属有机化学基础 .....</b>	<b>99</b>
5.1 中心金属的轨道杂化及配合物的几何构型 .....	99
5.1.1 中心金属的氧化态 .....	99
5.1.2 中心金属的d电子数、配位数及几何构型 .....	99
5.1.3 配体的种类及电子数 .....	101
5.2 有效原子序数规则(18电子规则) .....	102
5.3 过渡金属有机配合物的合成 .....	104
5.3.1 钪有机配合物 .....	105
5.3.2 镍有机配合物 .....	106
5.3.3 钇有机配合物 .....	107
5.3.4 铈有机配合物 .....	109
5.4 过渡金属有机配合物的化学性质 .....	110
5.4.1 过渡金属有机配合物的配体置换反应 .....	110
5.4.2 氧化加成与还原消除反应 .....	113
5.4.3 插入和脱出(反插入)反应 .....	120
5.4.4 过渡金属有机配合物配体上的反应 .....	123
参考文献 .....	126
习题 .....	127
<b>第6章 过渡金属羰基配合物及原子簇合物 .....</b>	<b>129</b>
6.1 过渡金属羰基配合物及羰基簇合物 .....	129
6.1.1 单核过渡金属羰基配合物的合成 .....	129

6.1.2 过渡金属羰基簇合物的合成 .....	130
6.2 过渡金属羰基配合物及羰基簇合物的反应 .....	131
6.2.1 单核过渡金属羰基配合物的反应 .....	131
6.2.2 过渡金属羰基簇合物的反应 .....	132
6.3 过渡金属羰基配合物及羰基簇合物的价键与构型 .....	133
6.3.1 过渡金属羰基配合物的化学键 .....	133
6.3.2 过渡金属羰基配合物及羰基簇合物的结构 .....	133
6.4 原子簇合物的结构理论与 Wade 规则 .....	135
6.4.1 硼烷及杂硼烷的结构理论 .....	135
6.4.2 过渡金属羰基簇合物的 Wade 规则 .....	139
参考文献 .....	140
习题 .....	141
<b>第7章 过渡金属卡宾和卡拜配合物 .....</b>	<b>142</b>
7.1 过渡金属卡宾配合物的结构与类型 .....	142
7.2 过渡金属卡宾配合物的制法 .....	144
7.2.1 由过渡金属-碳单键转化法 .....	144
7.2.2 卡宾前体法 .....	147
7.2.3 过渡金属卡宾转化法 .....	148
7.3 过渡金属卡宾配合物的化学性质 .....	148
7.3.1 Fischer 卡宾的化学性质 .....	149
7.3.2 Schrock 卡宾的化学性质 .....	152
7.4 Schrock 卡宾配合物在有机合成中的应用 .....	153
7.4.1 烯烃的交互置换反应 .....	153
7.4.2 烯烃的环丙烷化反应 .....	162
7.4.3 Tebbe - Petasis 试剂 .....	163
7.5 Fischer 卡宾配合物在有机合成中的应用 .....	165
7.6 过渡金属卡拜配合物 .....	167
7.6.1 过渡金属卡拜的制法 .....	167
7.6.2 过渡金属卡拜配合物的化学性质 .....	168
参考文献 .....	169
习题 .....	171
<b>第8章 茂金属配合物 .....</b>	<b>172</b>
8.1 茂金属配合物的制法 .....	172
8.1.1 用非过渡金属有机化合物对过渡金属盐烃化 .....	172

8.1.2	二茂金属衍生物 .....	174
8.1.3	含羰基的单茂金属配合物 .....	175
8.1.4	含其他配体的茂金属配合物 .....	176
8.1.5	类茂金属配合物 .....	177
8.1.6	茂金属离子 .....	178
8.1.7	桥联茂金属配合物 .....	178
8.1.8	双茂金属配合物 .....	178
8.1.9	低价茂金属配合物 .....	179
8.2	茂金属配合物的结构 .....	179
8.2.1	二茂铁结构 .....	179
8.2.2	与铁同周期的茂金属配合物 .....	180
8.2.3	低价二茂金属配合物 .....	181
8.2.4	四茂钛化合物 .....	181
8.2.5	茂金属羰基化合物 .....	182
8.3	茂金属配合物的催化作用 .....	182
8.3.1	催化烯烃聚合 .....	182
8.3.2	茂金属配合物催化脱烯丙基 .....	183
8.3.3	茂金属配合物催化羰基化合物的反应 .....	183
8.3.4	催化烯烃环氧化及脱氧反应 .....	184
8.4	茂金属配合物在有机合成中的应用 .....	185
8.4.1	茂金属氮卡宾配合物 .....	185
8.4.2	低价茂金属与亚胺的加成物 .....	186
8.4.3	低价茂金属环己烯配合物的反应 .....	187
8.4.4	低价茂金属配合物与炔烃的反应 .....	187
8.4.5	低价茂金属配合物参与二烯的闭环反应 .....	188
8.4.6	低价茂金属配合物参与合成四元环衍生物的反应 .....	189
8.5	茂金属高分子 .....	190
8.5.1	用于加成聚合的茂金属单体 .....	190
8.5.2	用于缩聚的茂金属单体 .....	191
8.5.3	金属有机化合物的聚合反应 .....	191
8.6	茂金属超分子化合物 .....	192
8.6.1	金属有机超分子化合物中分子间作用力的类型 .....	192
8.6.2	通过 Lewis 酸-碱作用形成的金属有机超分子化合物 .....	192
8.6.3	通过副键形成金属有机超分子化合物 .....	192
8.6.4	通过氢键自组装成超分子 .....	193
8.6.5	通过正负离子自组装成超分子化合物 .....	194

8.6.6 通过 $\pi$ -配位自组装成超分子	194
参考文献	194
习题	195
<b>第9章 过渡金属有机配合物对小分子的活化</b>	197
9.1 氢分子的活化及催化加氢	197
9.1.1 氢分子催化活化	197
9.1.2 过渡金属分子氢配合物	198
9.1.3 过渡金属有机配合物催化碳-碳双键加氢反应	199
9.1.4 过渡金属有机配合物催化碳-氧双键加氢反应	202
9.1.5 过渡金属有机配合物催化氮-氧双键加氢反应	204
9.2 分子氧的催化活化及选择性氧化	206
9.2.1 氧分子的催化活化	206
9.2.2 过渡金属有机配合物催化分子氧对烯烃的环氧化反应	207
9.2.3 Waker 法氧化反应	209
9.2.4 烯丙位氧化	211
9.2.5 炔类氧化	212
9.2.6 Baeyer - Villiger 氧化	214
9.3 一氧化碳的活化及羰基合成	214
9.3.1 氢甲酰化反应	214
9.3.2 羰基化反应	219
9.3.3 烯烃与一氧化碳共聚合	223
9.4 烯烃的催化聚合	224
9.4.1 茂金属有机配合物催化烯烃高聚合	224
9.4.2 后过渡金属有机配合物催化烯烃高聚合	228
9.4.3 烯烃的齐聚合反应	229
9.4.4 共轭二烯烃的调聚合反应	236
参考文献	241
习题	244
<b>第10章 不对称催化概论</b>	246
10.1 不对称催化	246
10.1.1 不对称催化定义	246
10.1.2 不对称催化工业	246
10.1.3 手性催化剂	248
10.2 手性配体	249

10.2.1 手性配体的不对称性 .....	249
10.2.2 含手性碳的膦配体 .....	250
10.3 不对称加氢 .....	256
10.3.1 碳-碳双键的不对称加氢 .....	256
10.3.2 碳-氧双键的不对称加氢 .....	263
10.3.3 碳-氮双键的不对称加氢 .....	267
10.4 不对称氧化 .....	268
10.4.1 官能团化烯烃不对称环氧化反应 .....	268
10.4.2 $\alpha, \beta$ -不饱和酮的不对称环氧化 .....	272
10.4.3 非官能团化烯烃不对称环氧化 .....	272
10.4.4 Katsuki 对催化剂的改进 .....	274
10.4.5 Kharasch 型不对称氧化 .....	275
10.4.6 Wacker 型不对称氧化环化 .....	276
10.4.7 外消旋仲醇不对称动力学拆分 .....	278
10.5 不对称环丙烷化反应 .....	279
10.5.1 手性铜配合物催化不对称环丙烷化反应 .....	280
10.5.2 手性铑配合物催化不对称环丙烷化反应 .....	283
参考文献 .....	286
习题 .....	290
<b>第 11 章 过渡金属有机配合物催化的交叉偶联反应 .....</b>	<b>291</b>
11.1 Kumada 偶联反应 .....	291
11.1.1 Kumada 偶联反应催化剂 .....	291
11.1.2 Kumada 偶联反应底物 .....	292
11.1.3 Kumada 偶联反应的选择性 .....	292
11.1.4 Kumada 偶联反应机理 .....	294
11.2 Suzuki 偶联反应 .....	294
11.2.1 Suzuki 偶联反应催化剂 .....	294
11.2.2 Suzuki 偶联反应底物 .....	298
11.2.3 Suzuki 偶联反应的选择性 .....	299
11.2.4 Suzuki 偶联反应机理 .....	300
11.3 Stille 偶联反应 .....	300
11.3.1 Stille 偶联反应催化剂 .....	300
11.3.2 Stille 偶联反应底物 .....	301
11.3.3 Stille 偶联反应选择性 .....	302
11.4 Negishi 偶联反应 .....	303



11.4.1 Negishi 偶联反应的添加剂 .....	303
11.4.2 Negishi 偶联反应底物 .....	304
11.4.3 Negishi 偶联反应的选择性 .....	306
11.4.4 Negishi 偶联反应机理 .....	306
11.5 Heck 反应 .....	306
11.5.1 Heck 反应催化剂 .....	307
11.5.2 Heck 反应的底物 .....	308
11.5.3 Heck 反应的选择性 .....	311
11.5.4 Heck 反应机理 .....	314
11.6 Sonogashira 偶联反应 .....	314
11.6.1 Sonogashira 偶联反应催化剂 .....	314
11.6.2 Sonogashira 偶联反应机理 .....	315
11.7 交叉偶联反应总结 .....	316
11.7.1 二价过渡金属有机配合物还原方式 .....	316
11.7.2 各种交叉偶联反应的特点及适用范围 .....	317
11.7.3 其他偶联反应 .....	317
参考文献 .....	317
习题 .....	321
<b>第 12 章 金属有机化学与配位催化的新发展 .....</b>	<b>322</b>
12.1 两相体系中的配位催化 .....	322
12.1.1 全氟烃/有机两相中的氢甲酰化反应 .....	322
12.1.2 可溶性高分子催化剂 .....	324
12.2 离子液体中的配位催化 .....	325
12.2.1 离子液体的结构及类型 .....	325
12.2.2 离子液体的物理性质 .....	326
12.2.3 离子液体的化学性质 .....	329
12.2.4 离子液体中的配位催化反应 .....	330
12.3 超临界条件下的配位催化 .....	335
12.3.1 超临界状态 .....	335
12.3.2 超临界 CO <sub>2</sub> 的物理特性 .....	335
12.3.3 超临界状态下的化学热力学 .....	338
12.3.4 超临界状态下的化学动力学 .....	338
12.3.5 在超临界流体中合成金属有机化合物 .....	338
12.3.6 超临界条件下的催化反应 .....	339
12.4 酶催化概论 .....	346