第 27 卷第 9 期
2011 年 9 月

无 机 化 学 学 报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY

Vol.27 No.9
1669-1674

含碳硼烷半夹心型钴硫 16 电子化合物与二炔烃的反应性研究

徐智伟 韩 磊 杨震洲 沈旭杰 燕 红*
(南京大学化学化工学院,南京 210093)

摘要：含双硫取代碳硼烷二齿配体的半夹心型钴 16 电子化合物 $CpCo[S_2C_2(B_{10}H_{10})]$(**Co16e**)分别与 1,4-二乙炔基苯(**L1**)、(*S*)-2,2′-二乙酰氧基-6,6′-二乙炔基-1,1′-联萘(**L2**)、2-溴-5-乙炔基噻吩(**L3**)和 2,5-二乙炔基噻吩(**L4**)反应,分别得到 18 电子单核化合物 $CpCo(S_2C_2B_{10}H_9)(H_2CCPhC\equiv CH)$ (**1**),$CpCo(S_2C_2B_{10}H_9)[H_2CC(C_{24}H_{16}O_4)C\equiv CH]$ (**2**),$CpCo(S_2C_2B_{10}H_9)[H_2CC(C_4H_2S)Br]$ (**3**),和 $CpCo(S_2C_2B_{10}H_9)[H_2CC(C_4H_2S)C\equiv CH]$ (**4**)。化合物 **1**~**4** 的结构中都发生了金属诱导 B-H 键活化并生成了新的 C-B 键。在 **Co16e** 与 **L4** 的反应中，还得到了两分子炔烃以头对头二聚插入到金属中心的 18 电子化合物 $CpCo(S_2C_2B_{10}H_9)[HC\equiv C(C_4H_2S)C=CH-CH=C(C_4H_2S)C\equiv CH]$ (**5**)。上述化合物通过 NMR、IR、MS、元素分析等方法进行表征。

关键词：钴硫 16e 化合物；二炔烃；B-H 键活化
中图分类号：O613.8+1；O614.81+2；O613.51 **文献标识码**：A **文章编号**：1001-4861(2011)09-1669-06

Reactivity of the 16e CpCo Half-sandwich Complex Containing a Chelating 1,2-Dicarba-*closo*-dodecaborane-1,2-dithiolate Ligand towards Diynes

XU Zhi-Wei HAN Lei YANG Zhen-Zhou SHEN Xu-Jie YAN Hong*
(*State Key Laboratory of Coordination Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing* 210093, *China*)

Abstract: The reactions of the 16e half-sandwich complex $CpCo[S_2C_2(B_{10}H_{10})]$ (**Co16e**) with 1,4-diethynylbenzene (**L1**), 3′,6-diethynyl-1,1′-binaphthyl-2,7′-diyl diacetate (**L2**), 2-bromo-5-ethynylthiophene (**L3**), and 2,5-diethynylthiophene (**L4**) lead to 18e mononuclear complexes $CpCo(S_2C_2B_{10}H_9)(H_2CCPhC\equiv CH)$ (**1**), $CpCo(S_2C_2B_{10}H_9)[H_2CC(C_{24}H_{16}O_4)C\equiv CH]$ (**2**), $CpCo(S_2C_2B_{10}H_9)[H_2CC(C_4H_2S)Br]$ (**3**), and $CpCo(S_2C_2B_{10}H_9)[H_2CC(C_4H_2S)C\equiv CH]$ (**4**), respectively. In all of the products the metal-induced B-H activation has occurred that leads to a new C-B bond. In the case of **L4**, $CpCo(S_2C_2B_{10}H_9)[HC\equiv C(C_4H_2S)C=CH-CH=C(C_4H_2S)C\equiv CH]$ (**5**) is generated as well, in which alkyne is twofold inserted into a Co-S bond. All these products **1**~**5** have been characterized by NMR, IR, mass spectrometry and elemental analysis.

Key words: 16e cobalt complex; diyne; B-H activation

不饱和的含双硫取代碳硼烷二齿配体的半夹心型 16 电子过渡金属配合物 $Cp^{\#}M(E_2C_2B_{10}H_{10})\}$ ($Cp^{\#}$=Cp、Cp^*；M=Co、Rh、Ir；E=S、Se)，{(*p*-cymene)M$(S_2C_2B_{10}H_{10})$}(M=Ru、Os)，具有缺电子的活性金属中心、有反应性的 M-S 键和可活化的 B-H 键,因此,以此类化合物为起始原料合成 18 电子化合物被化学工作者广泛研究[1-13]。

这些 16 电子化合物可作为合成含有 M-M 键的多核簇合物的前体[1-2];也可在 Lewis 碱配体的作用下,制备单核[3-5]、双核[4a,6]、及多核[7]配合物。单炔烃与不饱和 16 电子配合物的反应性也受到了广泛关注[8-13],二者的反应可生成单分子炔烃配体简单插入

收稿日期:2011-03-16。收修改稿日期:2011-04-15。
国家自然科学基金(No.20925104,No.21021062),江苏省自然科学基金(No.BK2010052)及教育部博士点基金(No.20090091110015)资助项目。
*通讯联系人。E-mail:hyan1965@nju.edu.cn

M-S 键的配合物、两分子炔烃二聚插入 M-S 键的配合物、B(3)/B(6)位 B-H 键活化形成 M-B 键或者形成 C-B 键的配合物。然而,在以往的研究中,不饱和 16 电子配合物与二炔烃的反应性的研究尚处空白。

通过对前人的工作总结发现,二炔烃配体可与不含碳硼烷的过渡金属配合物(Mn[14],U[15],Pt[16],Au[17],Ru[18-19])反应,形成双核配合物。从单晶结构上看,如果桥连配体的炔基的端碳直接与金属配位,则生成的双核配合物可呈近似线型[14-18];如果炔基在金属诱导作用下发生加氢反应形成烯基,则双核配合物呈非线型[19]。鉴于不饱和 16 电子配合物和二炔烃都具有良好的反应性,我们在本文中报道 $CpCo[S_2C_2(B_{10}H_{10})]$(**Co16e**)与二炔烃配体 **L1**,**L2**,**L4** 的反应,以期得到二炔烃配体桥联金属中心的双核配合物。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

正丁基锂 (2.0 mol·L^{-1} 的环已烷溶液,Aldrich),升华硫(化学纯,上海凌峰化学试剂公司),2,5-二溴噻吩(J&K),1,4-二乙炔基苯(Aldrich),Binol(Aldrich),柱层层析硅胶(100~200 目,200~300 目,试剂级,青岛海洋化工厂分厂),直接由试剂公司购买未作进一步纯化。溶剂:Et_2O,THF,60~90 ℃石油醚,在氮气气氛下回流,加入钠丝并用二苯甲酮做指示剂,回流溶剂致墨兰色;CH_2Cl_2 加入氢化钙在氮气下回流。所有反应应用标准 Schlenk 技术,并在氩气(BOC 级 Ar)气氛下操作(使用前,氩气均由分子筛与变色硅胶一次性除水,钾钠合金二次性除水和少量的氧气)。

元素 C,H 含量测定在 Perkin-Elmer 240C 和 elementar vario EL Ⅲ元素分析仪上进行。质谱 EI-MS 由 Micromass GC-TOF(70 eV)质谱仪测量。核磁共振谱由 Bruker AM-500 型核磁共振仪 (500 MHz)测定,氘代氯仿($CDCl_3$)为溶剂,^{1}H NMR: 23 ℃,TMS 作为内标($CHCl_3$ δ ^{1}H=7.24);^{13}C NMR:25 ℃,$CHCl_3$/$CDCl_3$ 作为内标 (δ ^{13}C=77.0);^{11}B NMR:23 ℃,Et_2O-BF_3 作为内标(δ ^{11}B=0)。红外光谱(IR)以固体 KBr 压片方法,使用 Vector-22 Bruker 型红外光谱仪(400~4 000 cm^{-1})测定。

1.2 配合物 $CpCo[S_2C_2(B_{10}H_{10})]$及二炔烃配体的合成

半夹心型 16e 化合物 $CpCo[S_2C_2(B_{10}H_{10})]$[3,20],(*S*)-2,2′-二乙酰氧基-6,6′-二乙炔基-1,1′-联萘[21],2-溴-5-乙炔基噻吩[22],2,5-二乙炔基噻吩[22],按照文献方法合成。

1.3 化合物 1~5 的合成

实验均是在 Schlenk 无水无氧标准技术下操作。在常温且氩气保护下,将 0.2 mmol 的二炔烃配体加到 $CpCo[S_2C_2(B_{10}H_{10})]$ (132.0 mg,0.4 mmol)的 20 mL CH_2Cl_2 的红色溶液中,室温搅拌反应 12 h 后,经真空除去溶剂,以石油醚-CH_2Cl_2 作为展开剂,经硅胶柱(200~300 目)分离,分别得到配合物 **1**~**5**。

1,green solid;(67.6 mg,74%)。^{1}H NMR($CDCl_3$):δ 1.94(d,*J*=16 Hz,1H,B-CH_2),2.27(d,*J*=16 Hz,1H,B-CH_2),3.19(s,1H,C≡CH),4.48(s,5H,Cp),7.42(2H,C_6H_4),7.50(2H,C_6H_4)。^{11}B NMR($CDCl_3$):δ 0.5(1B),−0.4(1B),−6.0(7B),−11.5(1B)。EI-MS(70 eV):*m*/*z* 456(M$^+$,5%)。IR(KBr):ν(cm^{-1}) 2 585(B-H)。Anal. Calcd. for $C_{17}H_{21}B_{10}S_2Co$:C,44.72;H,4.63。 Found:C,44.52;H,4.54%。

2,purple solid;(101.8 mg,68%)。^{1}H NMR($CDCl_3$):1.88(s,3H,CH_3-C=O),1.90(s,3H,CH_3-C=O),2.02(d,*J*=16 Hz,1H,B-CH_2),2.37 (d,*J*=16 Hz,1H,B-CH_2),3.16(s,1H,C≡CH),4.50(s,5H,Cp),7.12,7.35,7.45,7.95,8.14 (10H,naphalene ring)。^{11}B NMR($CDCl_3$):δ 1.0(1B),−11.2(8B),−16.4(1B)。EI-MS(70 eV):*m*/*z* 749(M$^+$,8%)。IR(KBr):ν(cm^{-1}) 2 580(B-H)。Anal. Calcd. for $C_{35}H_{33}B_{10}O_4S_2Co$:C,56.14 ;H,4.44。Found:C,55.89;H,4.29%。

3,blue solid;(78.6 mg,76%)。^{1}H NMR($CDCl_3$):δ 1.84(d,*J*=16 Hz,1H,B-CH_2),2.34(d,*J*=16 Hz,1H,B-CH_2),4.70(s,5H,Cp),6.66(d,*J*=4 Hz,1H,CH,thiophene),6.82(d,*J*=4 Hz,1H,CH,thiophene)。^{11}B NMR($CDCl_3$):δ 2.3(1B),−5.3(1B),−8.2(6B),−14.2(2B)。EI-MS(70 eV):*m*/*z* 517(M$^+$,7%)。IR(KBr):ν(cm^{-1}) 2 580(B-H)。Anal. Calcd. for $C_{13}H_{18}B_{10}BrS_3Co$:C,30.17;H,3.51。Found:C,30.01;H,3.63%。

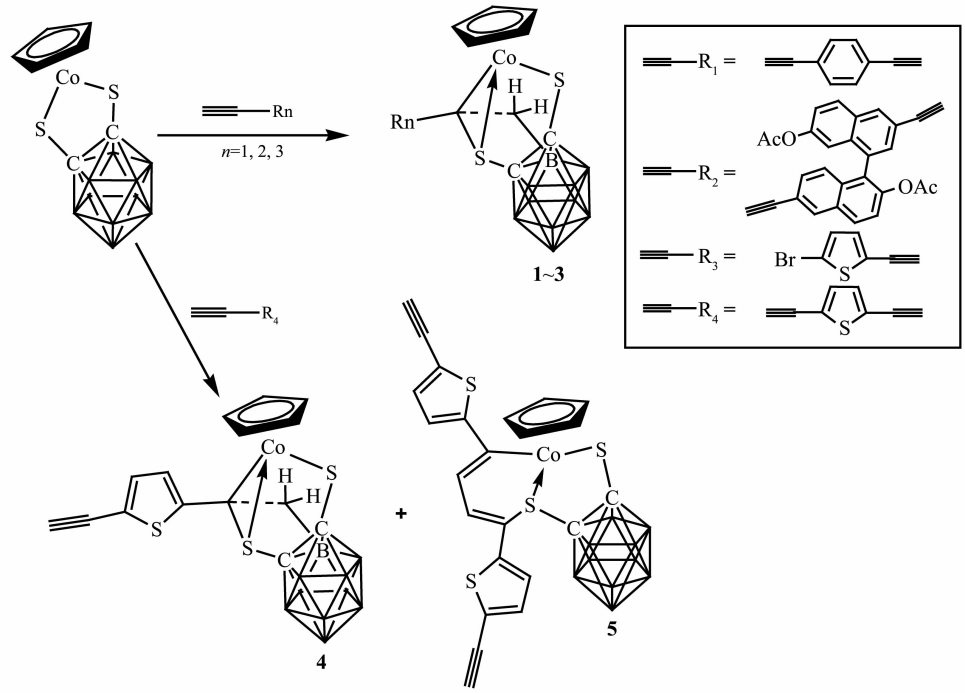
4,green solid;(35.1 mg,38%)。^{1}H NMR($CDCl_3$):δ 1.86(d,*J*=16 Hz,1H,B-CH_2),2.35(d,*J*=16 Hz,1H,B-CH_2),3.50(s,1H,C≡CH),4.68(s,5H,Cp),6.76(d,*J*=4 Hz,1H,CH,thiophene),7.02(d,*J*=4 Hz,1H,CH,thiophene)。^{11}B NMR($CDCl_3$):δ 2.0(1B),−7.3(2B),−7.9(3B),−8.6(1B),−9.6(1B),−13.7(2B)。EI-MS(70 eV):*m*/*z* 462(M$^+$,13%)。IR(KBr):ν(cm^{-1}) 2 589(B-H)。Anal. Calcd. for $C_{15}H_{19}B_{10}S_3Co$:C,38.95;H,4.14。Found:C,

38.73;H,4.20%。

5,orange solid;(34.5 mg,29%) ^{1}H NMR($CDCl_3$):δ 3.41(s,1H,C≡CH),3.47(s,1H,C≡CH),5.08(s,5H,Cp),6.38(d,J=8 Hz,1H,CH=CH),6.98(d,J=4 Hz,1H,thiophene),7.12(d,J=4 Hz,1H,thiophene),7.23(d,J=4 Hz,1H,thiophene),7.29 (d,J=4 Hz,1H,thiophene),7.38(d,J=8 Hz,1H,CH=CH)。^{11}B NMR($CDCl_3$):δ −2.6(2B),−3.0(2B),−4.1(4B),−7.8(1B),−10.1(1B)。EI-MS(70eV):m/z 595(M^+,10%)。IR(KBr):ν(cm^{-1}) 2 570(B-H)。Anal. Calcd. for $C_{23}H_{23}B_{10}S_4Co$:C,46.45;H,3.90。Found:C,46.24;H,3.77%。

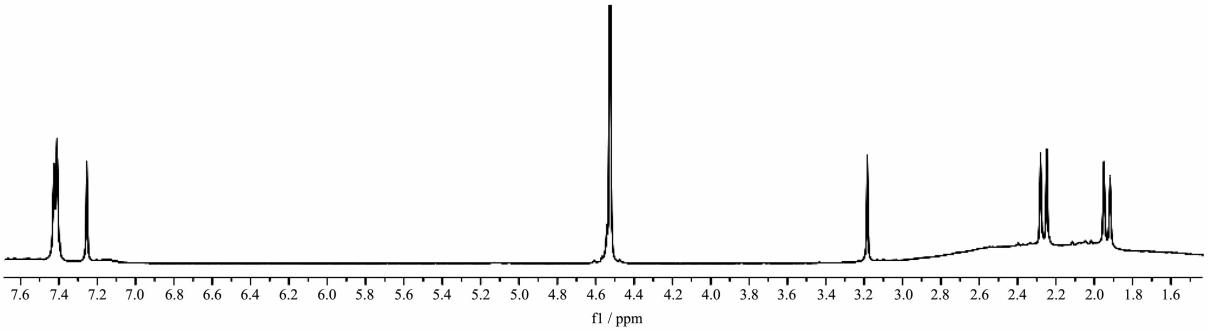
2　结果与讨论

化合物**Co16e** 与二炔烃配体 **L1** 在室温条件下反应(Scheme 1)生成产率 74%的配合物 **1**。虽然未得到 **1** 的单晶结构,但是对照以往相关的工作[10-12],可以通过 NMR 对其结构进行确认。从 ^{1}H NMR 数据来看 (Scheme 2),1.94 ppm 和 2.27 ppm 是 B-CH_2 单元中的 2 个氢的化学位移, 具有 16 Hz 的偶合常数, 是此类化合物的典型特征[10a];3.19 ppm 的单峰对应的是配体中未发生反应的炔基上的氢;4.48 ppm 的单峰对应 Cp 基团上的氢; 较低场的 7.42 ppm 和 7.50 ppm 表明配体中 Ph 基团的存在。^{13}C NMR 数据(Table 1)表明,B-CH_2 上的碳的化学位移在 33.69 ppm,碳谱信号呈宽峰;二炔烃配体未发生反应的炔基上的碳的化学位移在 78.21 ppm 和 78.24 ppm;83.27 ppm 处的信号峰对应配体中同时与 Co 和 S 相连的碳;Cp 基团上的 5 个碳的化学位



图示 1　不饱和配合物 **Co16e** 与配体 **L1**、**L2**、**L3**、**L4** 的反应

Scheme 1　Reactions of **Co16e** with **L1**, **L2**, **L3**, **L4**



图示 2　配合物 **1** 的 ^{1}H NMR 谱图(出于视觉考虑,Cp 的信号峰被压缩,下同)

Scheme 2　^{1}H NMR spectrum of complex **1**

表 1 配合物 1、2、3、4、5 的 ^{13}C NMR 数据

Table 1 ^{13}C NMR data of complex 1, 2, 3, 4, 5

	$C_2B_{10}H_{10}$	Cp	Thiophene, ph or nalphene	B-CH_2	Co-C-S	Others
1	94.93, 97.91	86.11	119.89, 124.62, 132.78, 153.59	33.69	83.27	78.21 (C≡CH), 78.24 (C≡CH)
2	94.83, 97.85	86.35	119.64, 122.35, 122.73, 123.15, 123.29, 123.43, 126.03, 126.08, 126.99, 129.29, 129.65, 131.03, 131.38, 131.55, 132.33, 132.40, 132.89, 147.02, 147.65, 150.23	33.67	86.14	20.51 (CH_3 in Ac), 78.07 (C≡CH), 83.44 (C≡CH), 169.04 (CH_3-C=O), 169.15 (CH_3-C=O)
3	94.45, 96.35	86.27	110.30, 120.85, 129.95, 158.29	34.57	85.64	
4	94.61, 98.11	86.59	120.97, 122.06, 126.71, 133.67	34.82	86.05	82.85 (C≡CH), 89.16 (C≡CH)
5	94.86, 100.46	86.65	121.06, 122.12, 124.15, 127.07, 128.46, 133.10, 133.93, 134.17			82.33 (C≡CH), 83.33 (C≡CH), 83.61 (C≡CH), 86.65 (C≡CH), 105.20 (CH=C-S), 124.90 (CH=C-S), 138.90 (Co-C=CH), 160.05 (Co-C=CH)

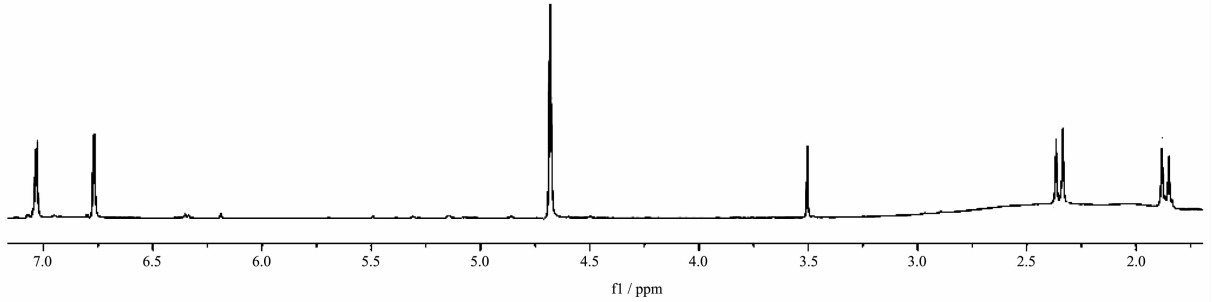
移在 86.11 ppm；碳硼烷上的 2 个碳分别在 94.93 ppm 和 97.91 ppm；119.89 ppm、124.62 ppm、132.78 ppm 和 153.59 ppm 则对应配体中 Ph 基团的碳。通过 2D ^{13}C/^{1}H HETCOR 实验对上述数据进行了确认。^{11}B NMR 数显示，在正方向的化学位移 0.5 ppm 处有峰，是典型的 B-CH_2 结构单元。对照 Co16e 与苯乙炔反应的产物的 NMR 数据[12a]，可以断定配合物 **1** 的结构。EI-MS 中 456 处的峰对应分子离子峰，对化合物结构进行了进一步确证。

配合物 **1** 的生成机理已较为成熟[10a]，先是一分子炔烃配体的炔基插入 Co-S 键，导致 Co-S 键断裂，破坏 **Co16e** 的刚性，使得金属中心可以靠近碳硼烷上的 B(3)/B(6)位置，从而活化 B-H 键，生成 Co-H-B 键。桥连的氢原子选择性迁移到炔基的末端形成烯键，同时生成 Co-B 键。在 Co-B 键断裂后，新生成的端烯 C 原子与该 B 原子相连，形成了化合物 **1** 结构中的 C-B 键。

在该反应中，所期待生成的二炔烃配体桥联的双核产物没有生成。通过改变反应条件，从室温到 110 ℃甲苯回流的条件下，尝试各种投料比，预计的双核产物均没有观察到。在过去的工作中[12a]，**Co16e** 与苯乙炔反应还得到炔烃二聚插入 Co-S 键类型的化合物，在此反应中也未曾得到。

室温条件下，化合物 **Co16e** 分别与配体 **L2**、**L3** 及 **L4** 反应，均得到与配合物 **1** 结构类似的具有 B-CH_2 结构的产物，配合物 **2**、**3** 和 **4**。3 个配合物的 ^{1}H NMR 数据中，在高场处都有 2 个偶合常数为 16 Hz 的二重峰，表明 B-CH_2 结构的存在。其他基团的氢的化学位移也都可一一指认。各个化合物的 ^{13}C NMR 数据具有可比性，相对应的官能团的化学位移相差不大。^{11}B NMR 数据中，正方向的化学位移均有信号，对应 B-CH_2 结构单元。通过以上数据可以断定配合物 **2**、**3**、**4** 的结构和配合物 **1** 的结构类似。在 **Co16e** 分别与 **L2**、**L4** 的反应中，亦没有观察到配体桥联的双核钴化合物的生成。

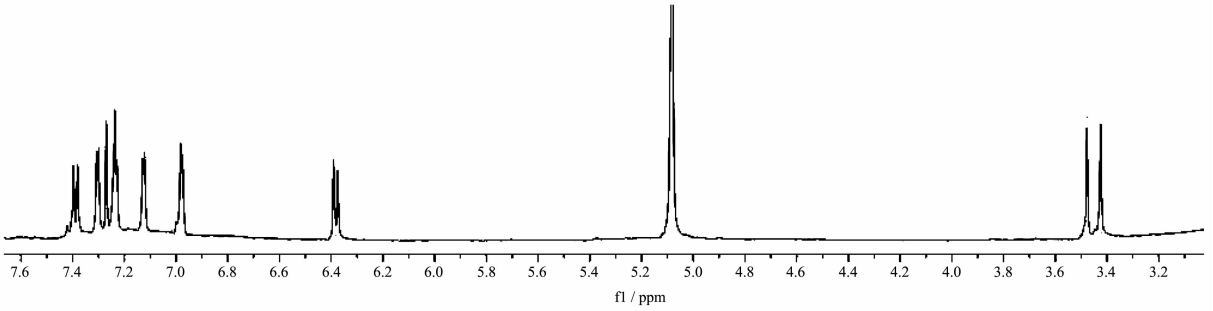
比较 **Co16e** 与单炔烃配体 **L3** 和二炔烃配体



图示 3 配合物 **4** 的 ^{1}H NMR 谱图

Scheme 3 ^{1}H NMR spectrum of complex **4**

L4 的反应产物，二者都生成了含有 B-CH_2 结构的产物,但是除此之外,**Co16e** 与 **L4** 的反应还生成了炔烃二聚插入 Co-S 键的类型的产物，该类型产物在 **Co16e** 与苯乙炔的反应中也曾得到[12a]。炔烃二聚偶联插入 Co-S 键,使得 **Co16e** 中的 Co-S 键由共价键变为配位键，并形成相对稳定的六元环结构,该六元环中的 2 个氢的化学位移分别为 6.38 ppm 和 7.38 ppm,偶合常数为 8 Hz(Scheme 4);结构中 2 个噻吩环上的 4 个氢的化学位移分别为,6.98 ppm、7.12 ppm、7.23 ppm、7.29 ppm,偶合常数为 4 Hz;此外,3.41 ppm 和 3.47 ppm 的 2 个单峰对应的是 2 个未发生反应的炔基上的氢,Cp 基团的 5 个氢的化学位移在 5.08 ppm。^{13}C NMR 数据中,124.09 ppm 和 138.90 ppm 分别为 B=CH-CH=单元中的 2 个碳的化学位移，临近金属中心的季碳以及与硫相连的季碳的化学位移分别为 160.5 ppm 和 105.20 ppm。由此，我们可以判断配合物 **5** 的结构如 Scheme 1 所示。



图示 4　配合物 **5** 的 ^{1}H NMR 谱图

Scheme 4　^{1}H NMR spectrum of complex **5**

以前的报道[10-12]显示,炔烃与 **Co16e** 反应除了能得到炔烃头对头二聚插入 Co-S 键的产物外,还有另外三种炔烃二聚插入 Co-S 键的产物。这类化合物是炔烃环三聚的中间体,过量的炔烃与其进一步反应可以得到环三聚产物。但是在 **Co16e** 与过量的二炔烃配体 **L4** 的反应中没有观察到其他 3 种类型的产物及炔烃环三聚产物的生成。通过改变反应温度,在氯仿或甲苯中回流,也都没有得到炔烃环三聚产物,表明该类中间体产物的稳定性,阻止了催化产物的进一步形成。此类反应通常认为是 **Co16e** 作为环三聚反应的催化剂,对单体的选择性及对炔烃二聚类型的选择性研究尚未深入,与炔烃相连基团的电子效应可作为一定的判断依据。

在 **Co16e** 与二炔烃配体 **L1**、**L2** 及 **L4** 的反应中,都没有生成双核化合物,可能是由于二炔烃配体的一个端炔基发生反应生成了单核配合物后,配体的电荷分布发生变化,导致不能继续与 **Co16e** 发生反应进一步生成双核配合物。

3　结　论

半夹心型 16 电子化合物 CpCo[$S_2C_2(B_{10}H_{10})$] (**Co16e**) 与二炔烃配体反应得到两种结构的单核化合物，分别为金属诱导 B-H 键活化并生成了新的 C-B 键的产物和炔烃二聚插入 Co-S 键的产物。这类反应中没有观察到二炔烃配体桥联金属中心的双核化合物的生成,推断是由于电子效应的影响。

参考文献:

[1] (a)Lu S X, Jin G X, Eibl S, et al. *Organometallics*, **2002**,**21**: 2533-2535

(b)Yu X Y, Jin G X, Hu N H, et al. *Organometallics*, **2002**, **21**:5540-5548

(c)Wang J Q, Cai S Y, Jin G X, et al. *Chem. Eur. J.*, **2005**, **11**:7342-7350

[2] (a)Cai S Y, Jin G X. *Organometallics*, **2005**,**24**:4226-4231

(b)Cai S Y, Wang J Q, Jin G X. *Organometallics*, **2005**,**24**: 5280-5286

(c)Jin G X, Wang J Q, Zhang C, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**,**44**:259-262

(d)Jin G X. *Coord. Chem. Rev.*, **2004**,**248**:587-602

(e)Meng X, Wang F, Jin G X. *Coord. Chem. Rev.*, **2010**,**254**: 1260-1272

[3] Won J H, Kim D H, Kim B Y, et al. *Organometallics*, **2002**, **21**:1443-1453

[4] (a)Herberhold M, Yan H, Milius W, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2000**,**598**:142-149

(b)Herberhold M, JinG X, Yan H, et al. *J. Organomet. Chem.*, **1999**,**587**:252-257

[5] HAN Ying-Feng(韩英锋), JIN Guo-Xin(金国新). *Chinese J.*

Inorg. Chem.(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2008**,**24**:843-847

[6] (a)Wang X, Liu S, Weng L H, et al. *Chem. Eur. J.*, **2007**,**13**: 188-195

(b)Liu S, Wang G L, Jin G X. *Dalton Trans.*, **2008**,**4**:425-432

(c)Xiao X O, Jin G X. *Dalton Trans.*, **2009**,**42**:9298-9303

[7] (a)Wang G L, Lin Y J, Blacque O, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**, **47**:2940-2942

(b)Xiao X O, Lin Y J, Jin G X. *Dalton Trans.*, **2008**,**19**:2615-2619

[8] (a)Kim D H, Ko J, Park K, et al. *Organometallics*, **1999**,**18**: 2738-2740

(b)Bae J Y, Lee Y J, Kim S J, et al. *Organometallics*, **2000**, **19**:1514-1521

[9] (a)Herberhold M, Yan H, Milius W, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**,**38**:3689-3691

(b)Herberhold M, Yan H, Milius W, et al. *Organometallics*, **2000**,**19**:4289-4294

(c)Herberhold M, Yan H, Milius W, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2001**,**623**:149-152

[10](a)Herberhold M, Yan H, Milius W, et al. *Chem. Eur. J.*, **2000**,**6**:3026-3032

(b)Herberhold M, Yan H, Milius W, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2000**,**604**:170-177

(c)Herberhold M, Yan H, Milius W, et al. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**,**626**:1627-1633

(d)Herberhold M, Yan H, Milius W, et al. *Dalton Trans.*, **2001**,**11**:1782-1789

(e)Herberhold M, Yan H, Milius W, et al. *Chem. Eur. J.*, **2002**,**8**:388-395

[11](a)Wu D H, Ji C, Li Y Z, et al. *Organometallics*, **2007**,**26**: 1560-1562

(b)Wu D H, Wu C H, Li Y Z, et al. *Dalton Trans.*, **2009**,**2**: 285-290

(c)Li Y G, Jiang Q B, Zhang X L, et al. *Inorg. Chem.*, **2010**, **49**:3911-3917

(d)Li Y G, Jiang Q B, Li Y Z, et al. *Inorg. Chem.*, **2010**,**49**: 4-6

(e)Li Y G, Ye H D, Guoyiqibayi G, et al. *Sci. China Chem.*, **2010**,**53**:2129-2138

[12](a)Xu B H, Wu D H, Li Y Z, et al. *Organometallics*, **2007**, **26**:4344-4349

(b)Xu B H, Peng X Q, Li Y Z, et al. *Chem. Eur. J.*, **2008**, **14**:9347-9356

(c)Xu B H, Tao J C, Li Y Z, et al. *Organometallics*, **2008**, **27**:334-340

[13]GULINSA Guoyiqibayi(古林莎·果依其巴依), ZHANG Rui (张锐), YAN Hong(燕红). *Chinese J. Inorg. Chem.*(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2010**,**26**:733-743

[14]Kolobova N E, Zhvanko O S, Ivanov L L, et al. *J. Organomet. Chem.*, **1986**,**302**:235-242

[15]Newell B S, Rappe A K, Shores M P. *Inorg. Chem.*, **2010**, **49**:1595-1606

[16]Keller J M, Schanze K S. *Organometallics*, **2009**,**28**:4210-4216

[17]Vergara E, Cerrada E, Casini A, et al. *Organometallics*, **2010**,**29**:2596-2603

[18]Gao L B, Kan J, Fan Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**,**46**:5651-5664

[19]Wu X H, Jin S, Liang J H, et al. *Organometallics*, **2009**,**28**: 2450-2459

[20]King R B. *Inorg. Chem.*, **1966**,**5**:82-87

[21](a)Pu L. *Chem. Rev.*, **1998**,**98**:2405-2494

(b)Zou X W, Zhang S W, Cheng Y X, et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**,**106**:821-827

(c)Zhang S W, Liu Y, Huang H, et al. *Synlett.*, **2008**,**6**:853-856

[22](a)Neenan T X, Whitesides G M. *J. Org. Chem.*, **1988**,**53**: 2489-2496

(b)Schanze K S, Silverman E E, Zhao X M. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**:18451-18459