

不对称双二茂铁脲衍生物的合成、表征及电子传递性质

李春兰 魏传晚 王 蓓 刘又年*

(中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

摘要: 以二茂铁为原料, 通过多步反应, 首先合成了对称的桥联双二茂铁脲(5), 再将其与胱胺反应, 合成了一种新的不对称桥联双二茂铁脲衍生物 $\text{MeOOC-Fc-NH-CO-NH-Fc-CO-NH-(CH}_2)_2\text{-S-S-(CH}_2)_2\text{-NH}_2$ (7)(Fc: 二茂铁)。对目标产物进行了红外、紫外、 $^1\text{H NMR}$ 和 MS 表征; 由于目标化合物 7 含有不对称的二茂铁脲这一特殊结构, 采用循环伏安(CV)方法对化合物 7 的电子迁移特性进行了研究。结果表明 2 个二茂铁之间通过脲键传递电子, 从而使 2 个二茂铁基团可以分别被氧化, 它们的氧化电位差 E_0^\ominus 为 181 mV, 它们之间的稳定常数 K_c 为 1 145。相对于对称的二茂铁脲(5) ($E_0^\ominus=140$ mV, $K_c=207$), 这种不对称结构分子中 2 个二茂铁之间电子间的相互作用增强。

关键词: 不对称双二茂铁脲; 合成; 电子迁移; 混价化合物

中图分类号: O611.4; O614.81*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)03-0375-06

Synthesis, Characterization and Electron Transfer Properties of Unsymmetrical Diferrocenyl Urine Derivative

LI Chun-Lan WEI Chuan-Wan WANG Bei LIU You-Nian*

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract: The symmetrical bridged diferrocenyl urine derivative $\text{MeOOC-Fc-NH-CO-NH-Fc-COOMe}$ (5) was formed during the synthesis of ferrocene derivatives. This symmetrical compound (5) was then reacted with cystamine, unsymmetrical ureylene bridged diferrocene derivative $\text{MeOOC-Fc-NH-CO-NH-Fc-CO-NH-(CH}_2)_2\text{-S-S-(CH}_2)_2\text{-NH}_2$ (7) was obtained. The identity of the titled compound was confirmed by IR, UV, $^1\text{H NMR}$ and MS spectra. Due to its unique unsymmetrical structure, the electron transfer properties were investigated by cyclic voltammetry. The experimental results show that electronic coupling between the two Fc groups through the ureylene bridge results in both Fc groups being individually oxidizable. The existence of intermolecular electronic communication is discussed. The separation potentials between two ferrocene groups is $E_0^\ominus=181$ mV, and the comproportionation constant $K_c=1 145$, while for the symmetrical compound of urine bridged diferrocene, its E_0^\ominus and K_c are 140 mV and 207, respectively. The extent of the electronic interaction between the two redox sites of title compound is higher than that of symmetrical compound.

Key words: unsymmetrical ureylene bridged diferrocene; synthesis; electron transfer; mixed-valence molecule

近年来, 分子电子器件的研究已成为化学、材料科学等的前沿研究领域^[1]。人们通常利用含 Fe、Cu、Ru 等过渡金属的有机结构单元为构件, 以多炔、多烯、二硫键、多联吡啶等作为桥联构建桥联混

合价双核配合物, 并对其电子迁移性能进行研究。由于这类化合物具有多样、相对稳定及其独特的电学和光学性质, 从而可以设计合成出具有电子或能量传递特性的金属有机分子棒作为分子导线、分子开

收稿日期: 2007-10-10。收修改稿日期: 2007-12-24。

国家自然科学基金资助项目(No.20676153)。

* 通讯联系人。E-mail: liuyoun@mail.csu.edu.cn

第一作者: 李春兰, 女, 26 岁, 硕士研究生, 研究方向: 生物无机化学。

关和分子整流器等分子电子器件的模型物。这类化合物在分子电子学方面具有潜在的应用前景。因此,对于该类化合物分子内电子转移过程的研究已成为这一领域的重点。如张礼仪等^[2]在研究桥联双核钌 Ru /Ru 混合价配合物的电子迁移行为方面做了很有意义的研究工作,还有很多有关桥联双核 Fe /Fe 混合价配合物及其取代物的研究也十分活跃^[3]。

目前,一些双金属有机化合物显示了非常强的金属间相互作用,其中一类即为含有二茂铁结构单元的化合物,如 $[M_2Fv(C_5Me_5)_2]^{m+}$ (Fv=fulvalene)^[4]。一般来说,这种具有 2 个及以上氧化还原活性位点的混价化合物,在其活性位点具有孤立电子的情况下会存在一个氧化还原过程。将不同的氧化还原活性位点通过各种基团进行连接之后,其中一个位点发生反应时将会对另外的氧化还原活性位点造成影响并使其原始电位发生迁移^[5]。因此,许多研究者通过改变该类化合物的桥联基团、桥联长度,研究其电子迁移特性。例如最近人们研究了一系列通过对称取代的二茂铁二硫化物^[6]、1,4-四氟代苯桥联双二茂铁^[7]、亚甲基桥联双二茂铁^[8]等的电子转移过程。此外,Watts 等^[9]发现,当以 CH_2 、 $-C=C-$ 、 Se^{10} 作为桥联时的二茂铁化合物,其 $E_{1/2}$ 分别为 0.19, 0.13, 0.22 V; 当双二茂铁之间桥联基加长或由非共轭基桥联时, $E_{1/2}$ 减少,表明金属-金属间相互作用减弱。Kraatz 等^[11]最近合成了一种新的以脲为桥联的对称双二茂铁化合物 (dimethyl 1,1-ureylenedi(1-ferrocene carboxylate), 研究了其电子迁移特性,结果表明该化合物的 2 个二茂铁基团分别存在两个独立的单电子转移氧化过程,其氧化还原峰之间的半波电位差为 137 mV。

目前报道的该类型混价化合物几乎都是对称体系。李朝晖等^[12]对不对称 Fe-Fe 双金属化合物 $Cp^*Fe(dppe)(C-CFc)[PF_6]_n$ ($n=0, 1$) 的光谱性质进行了研究。在本论文中,首先合成了对称的二茂铁脲,再以其为原料采用液相合成法,以苯并三唑-1-四甲基六氟磷酸酯(HBTU)为偶合剂,将对称的双二茂铁与带有二硫键的脲胺反应,合成了目标化合物 $MeOOC-Fc-NH-CO-NH-Fc-CO-NH-(CH_2)_2-S-S-(CH_2)_2-NH_2$, 该物质为不对称的以脲为桥联的双二茂铁衍生物。在该化合物分子中,2 个二茂铁上的取代基不同,二茂铁之间也通过脲键连接传递电子。与 Kraatz 等报道的对称双二茂铁脲相比,不对称双二茂铁脲

的氧化峰电位差更大,即在 2 个氧化还原位点之间的电子相互作用更强。此外,由于二硫键的引入,有望将其组装成 SAMs, 研究其表面电化学行为。这种不对称桥联混价化合物作为分子电子器件将具有广阔的应用前景。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

主要试剂: 二茂铁 (湘中化学试剂开发中心, A.R.), 叔丁醇 (天津科密欧化学试剂厂开发中心, A.R.); 叠氮化钠 (长沙安泰精细化工实业有限公司, A.R.); 氯甲酸乙酯 (湖南师大化学试剂厂, A.R.); 柱层析硅胶 (青岛海洋化工厂, 30~50 μm , A.R.); 脲胺 (上海生工生物工程技术有限公司, A.R.); 苯并三唑-1-四甲基六氟磷酸酯 (HBTU) (苏州昊帆生物科技有限公司, A.R.); 二氯甲烷经氢化钙干燥, 其他有机试剂均为分析纯试剂。所用水均为二次蒸馏水。

主要仪器: AVATAR360 傅里叶变换红外光谱仪 (美国 Nicolet 公司), INOVA-400 核磁共振仪 (美国 Varian 公司), MAT95XP 高分辨质谱仪 (美国菲尼根公司), CHI-660B 电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司), UV-2450 紫外-可见吸收光谱仪 (日本岛津公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 化合物表征

红外谱图 (FTIR): AVATAR360 型傅里叶变换红外光谱仪, 波数测量范围为 4 000~500 cm^{-1} , 测试温度为 23 \pm 。

紫外 (UV-Vis): SHIMADZU UV-2450。本实验中采用溶剂为乙醇, 测试温度为 23 \pm 。

核磁共振氢谱 (1H NMR): INOVA-400 型核磁共振仪, 共振频率 400 MHz, 内标为 TMS, $CDCl_3$ 为溶剂, 测试温度 300 K。

质谱: MAT95XP 高分辨质谱仪, 采用电喷雾离子源 (ESI), 正离子模式, 离子扫描范围: 50~1 000 (m/z)。

1.2.2 电化学实验

电化学实验在 CHI660B 电化学工作站完成。工作电极为玻碳电极, 对电极为铂电极, 参比电极为 $Ag/AgCl$ ($3.0 mol \cdot L^{-1}$ KCl) 电极。测试温度为 23 \pm 。

将化合物 7 配成 20 $mmol \cdot L^{-1}$ 的无水乙醇溶液, 加入 0.1 $mol \cdot L^{-1}$ 的高氯酸钠溶液作为支持电解质, 混合均匀, 静置 15 min 后进行 CV 及 DPV 测试。测定前电解池通入 10 min 氮气除氧, 扫描速度

50 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 扫描范围 100~1 100 mV 。

1.3 合成路线

首先, 以二茂铁为原料, 按文献^[13]的方法制备二

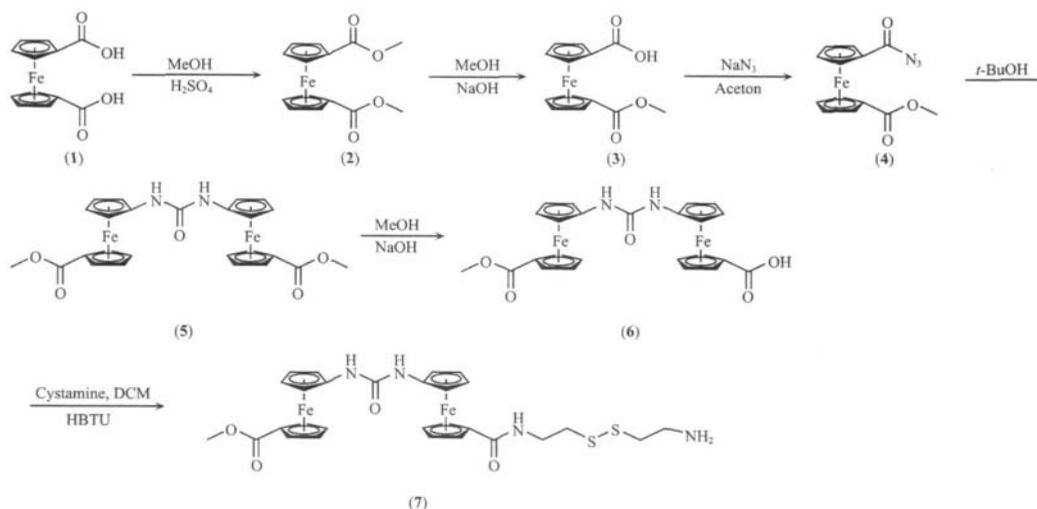


图1 化合物7的合成路线

Fig.1 Synthesis of compound 7

1.4 MeOOC-Fc-NH-CO-NH-Fc-COOMe (5)的合成

以二茂铁二甲酸为原料, 采用 Rapić 等^[14]方法合成了 1-甲酸甲酯-1-叠氮羰基二茂铁 (4), 产率为 67.5%, 再以其为原料, 根据以下方法合成对称的双二茂铁脲。

量取 50 mL 叔丁醇于圆底烧瓶中, 搅拌, 加热至 80 $^{\circ}\text{C}$, 加入 784 mg (2.5 mmol) 4, 回流温度下反应 3 h。反应完毕后取出溶液, 蒸干, 得红棕色固体。用 $V_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} : V_{\text{EtOAc}} : V_{\text{Hexane}} = 4 : 1 : 8$ 溶剂为淋洗液过层析柱; 旋蒸干燥, 得橘红色固体 (5) 232 mg, 产率为 34.1%, 其红外和核磁共振数据如下: FTIR (KBr 压片, cm^{-1}): 3 086, 1 082, 890 (C-H, Fc), 1 699 (C=O, NH-CO-NH, 酯基), 1 557 (N-H 的面内变形振动), 3 377 (N-H)。¹H NMR (CDCl_3 , ppm): 4.70 (s, 2H, H-2 和 H-5, Fc), 4.58 (s, 2H, H-2 和 H-5, Fc), 4.42 (s, 2H, H-3 和 H-4, Fc), 3.98 (s, 2H, H-3 和 H-4, Fc), 3.68 (s, 3H, Me), 7.70 (bs, 2H, NH)。其红外和核磁共振数据与文献^[11]所报道的一致。

1.5 MeOOC-Fc-NH-CO-NH-Fc-CO-NH-(CH₂)₂-S-S-(CH₂)₂-NH₂ (7)的合成

1.5.1 MeOOC-Fc-NH-CO-NH-Fc-COOH (6)的合成

量取 70 mL CH_3OH 于三口烧瓶中, 70 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌并回流, 称取 232 mg (0.43 mmol) 化合物 5 并加入

茂铁二甲酸。然后, 按图 1 所示的合成路线, 合成不对称双二茂铁脲胺化合物。

反应器, 滴加 0.5 mL 的 1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液, 维持回流温度反应 24 h, TLC 监视反应进程。反应完后蒸干, 再加入水溶解, 同时加入 20 mL CH_2Cl_2 充分震荡后分液, 取水相, 油相再用蒸馏水洗 2~3 次。将所得水溶液转移至烧杯中, 维持 0 $^{\circ}\text{C}$, 搅拌下慢慢滴加 1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液调 pH 值至 1~2, 有橘红色沉淀生成, 抽滤, 将滤饼在空气中自然干燥即得棕色固体 (6) 110 mg, 产率为 48.7%。

1.5.2 MeOOC-Fc-NH-CO-NH-Fc-CO-NH-(CH₂)₂-S-S-(CH₂)₂-NH₂ (7)的合成

根据文献^[15], 合成步骤如下: 将 110 mg (0.20 mmol) 化合物 6 溶于 30 mL 无水 CH_2Cl_2 中, 在 0 $^{\circ}\text{C}$ 下加入 0.55 mmol Et_3N , 再加入 95 mg (0.25 mmol) HBTU, 反应 1 h, 用 TLC 监控反应进程。加入 49 mg (0.32 mmol) 胱胺, 继续反应 1 h。最后移入室温下反应 24 h。反应结束后, 用水洗, 取油相蒸干。用 $V_{\text{Hexane}} : V_{\text{EtOAc}} = 1 : 1$ 溶剂为淋洗液过层析柱; 旋蒸干燥, 得橘红色固体 54 mg, 产率为 39.2%。其红外、紫外、核磁共振和质谱数据如下: FTIR (KBr 压片, cm^{-1}): 3 093, 1 092, 880 (C-H, Fc), 1 708 (C=O, NH-CO-NH, 酯基), 1 557 (N-H 的面内变形振动), 3 329 (N-H), 2 924 (C-C 单键伸缩振动谱), 1 369 (C-N 伸缩振动谱), 488 (S-S)。UV: 453 nm。摩尔吸光系数 $\epsilon = 1.501 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。¹H NMR (CDCl_3 , ppm): 5.14 (s, 4H, H-2 和 H-5, Fc), 4.71 (s, 4H, H-3 和 H-4, Fc), 4.87 (s, 2H,

H-2 和 H-5 , Fc), 4.43 (s, 2H, H-3 和 H-4 , Fc), 4.11 (s, 2H, H-2 和 H-5 , Fc), 4.21 (s, 2H, H-3 和 H-4 , Fc), 7.49(s, 2H, NH₂), 7.62(s, 2H, NH), 8.14(s,H, NH), 3.68(s, 3H, OCH₃), 2.05(s, 4H, CH₂), 2.32(s, 4H, CH₂). ESI-MS [M +1]⁺ 实验值: 665.06 (17), 计算值 (C₂₈H₃₂O₄N₄S₂Fe₂): 664.10.

2 结果与讨论

2.1 化合物的表征

2.1.1 目标化合物的红外光谱

测定了目标化合物在 4000~500 cm⁻¹ 范围内的 IR 谱(KBr 压片)。由谱图可知: 3329 cm⁻¹ 附近出现 1 个很宽的单峰, 这归属于 2 个二茂铁之间 N-H 的伸缩振动吸收; 1557 cm⁻¹ 附近显示 N-H 面内弯曲振动吸收, 为一般胺类二茂铁衍生物具有的共同特征吸收峰。1708 cm⁻¹ 附近出现酯基中 C=O 的伸缩振动吸收峰; 1300~1050 cm⁻¹ 之间出现 C-O-C 的伸缩振动吸收峰。2925~2852 cm⁻¹ 之间出现较强的甲基和亚甲基的 C-H 伸缩振动吸收。1369 cm⁻¹ 附近出现较弱的 C-N 伸缩振动吸收峰。-S-S-的吸收峰在 500~400 cm⁻¹ 之间出现。3093 cm⁻¹ 处出现茂环 C-H 伸缩振动吸收, 1092 cm⁻¹ 及 880 cm⁻¹ 附近出现单环取代二茂铁的特征吸收峰。

2.1.2 目标化合物的紫外吸收光谱

紫外吸收光谱测试以乙醇为溶剂, 试样浓度为 1 × 10⁻⁵ mol · L⁻¹, 谱图见图 2。由图可知, 最高吸收峰在 453 nm 处, 其吸光度(A)为 1.501, 可指认为二茂铁中茂环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 这种较高强度的吸收是由于分子中具有较大共轭体系的缘故^[16]。

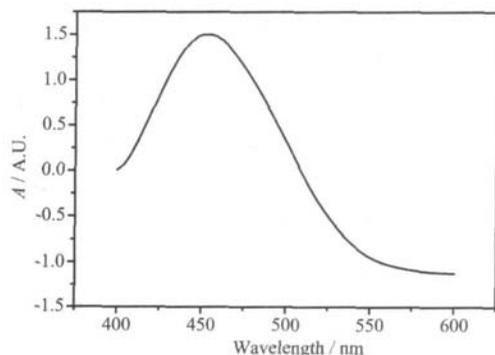


图2 化合物7的紫外吸收光谱

Fig.2 UV absorption spectrum of compound 7

2.1.3 目标化合物的核磁共振氢谱

二茂铁基团上的质子化学位移一般在 4~5 ppm 之间, 目标化合物在化学位移 4.11~5.14 ppm 之间

出现 4 个茂环的 16 个质子峰。7.49 ppm 可指认为酰胺末端氨基上的 2 个质子峰, 化学位移为 7.62 ppm 的单峰可指认为 2 个二茂铁基团之间的亚氨基上的质子峰, 而化学位移为 8.14 ppm 的单峰可指认为二茂铁与酰胺所结合酰氨基上氨基的质子峰, 化学位移为 3.68 ppm 的单峰可指认为二茂铁上酯基的 3 个质子峰。亚甲基的化学位移一般在 2~4 ppm 之间出现。

2.2 电子迁移特性

对合成产物 7 的电化学性能进行了循环伏安、微分脉冲伏安测试。溶液中被测物浓度为 20 mmol · L⁻¹, 测试前电解池通氮气除氧 10 min。测试结果如图 3 及图 4 所示。

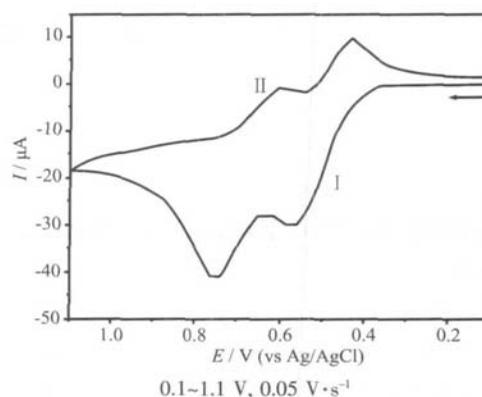


图3 化合物7的循环伏安图

Fig.3 Cyclic voltammogram of compound 7

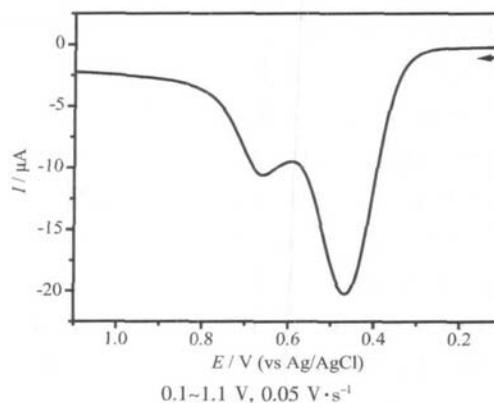


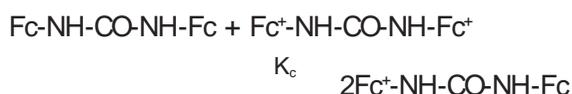
图4 化合物7的微分脉冲伏安图

Fig.4 Differential pulse voltammogram of compound 7

由图 3 可知, 目标化合物的 2 个二茂铁(Fc-NH-CO-NH-Fc)中心呈现可逆的氧化还原特性。曲线中的氧化还原峰即表示氧化还原电位, 当电位逐渐升高到 571 mV(vs Ag/AgCl)时, 化合物被氧化, 分子中一端带正电荷, 一端不带电荷。即其中的 1 个 Fc 被氧化成 Fc⁺, 形成一种混合价态的化合物 Fc-NH-

CO-NH-Fc⁺, 电荷通过脞键由一端传到另一端, 当氧化电位为 752 mV(vs Ag/AgCl)时, 该化合物进一步氧化形成 2 价化合物 Fc⁺-NH-CO-NH-Fc⁺。从图 4 的微分脉冲伏安图中, 可以看到 2 个分别独立的峰, 两峰之间的氧化电位差为 181 mV, 相对于对称双二茂铁脞, 其 E[⊖]增大。

对于该类同核混价双金属化合物, Robbin 等^[17]根据它们的导电性将其分为三类, 即: 类: 两端的金属端基之间没有电子的相互作用 (碳链不具有导电性, 是绝缘的), E[⊖]较小, 从循环伏安曲线上只能观察到 1 个峰。类: 介于 类和 类之间。类: 两端的金属端基之间有很强的电子相互作用 (桥联基团是导体), E[⊖]值较大, 如 600~700 mV。循环伏安曲线有 2 个(或更多)分得较开的峰, 对此, 王尧宇等^[18]对该类化合物在导电材料方面的应用进行了探讨, 认为第 类混合价化合物中电子在不同价态间转移需要极高的能量, 因而, 固态时这类化合物通常是绝缘体; 但对于第 类和第 类混合价化合物而言, 电子在价间的转移变得越来越容易, 故可从中筛选出一些性能优异的导电材料和超导材料。目标化合物 7 属于第 类化合物, 脞键具有良好的导电性作用。E[⊖]可有效地表征金属-金属间作用的强弱, 度量桥配体迁移电子的能力。此外, 通过 E[⊖]可计算出混价配合物的稳定性。对于反应:



其稳定常数 K_c 可由热力学公式 $G = -RT \ln K_c = -nF E^{\ominus}$ 导出。25 °C 下, $\ln K_c = 16.9 E^{\ominus}$, 得 K_c = 1 145。K_c 越大, 表明在这种混价化合物的分子中, 2 个电活性中心之间电子的相互作用程度越大, 混价化合物越稳定^[19]。与对称双二茂铁脞相比, 该不对称双二茂铁脞的稳定常数 K_c 值大于对称双二茂铁脞(K_c = 207) 的值, 说明不对称双二茂铁的 2 个氧化还原位点之间的电子相互作用增强, 化合物的稳定性亦得到提高。

同时, 由图 4 可知化合物的半波电位分别为: E_{1/2}^{ox} = 486 mV, E_{1/2}^{ox} = 704 mV; E_{1/2}^{red} = 677 mV, E_{1/2}^{red} = 480 mV(vs Ag/AgCl)。与 Kraatz 等的对称双二茂铁脞^[11]相比, 该不对称双二茂铁脞的半波电位正于对称双二茂铁脞的半波电位(422 ± 5, 559 ± 5 mV), 说明不对称双二茂铁脞的还原能力较对称双二茂铁脞弱, 这主要是因为脞胺的取代破坏了对称双二茂铁脞的对称性, 影响了环戊二烯电子的高度离域, 使

得该化合物的正离子比对称双二茂铁正离子更难形成, 所以不对称双二茂铁脞相对较难失去电子, 以致 2 个二茂铁基团在不同的电位下 (E[⊖] = 181 mV) 被氧化或还原 (E[⊖] = 168 mV), 循环伏安峰为分辨良好的近可逆双峰。可以设想, 通过修饰这种不对称的化合物中二茂铁上的取代基, 可以改变其电子迁移特性, 从而为实现分子内电子迁移的有效调控提供了一种方便、简捷的方法; 另外, 这种不对称的分子更容易组装成分子器件。

3 结 论

(1) 合成了一种目前尚未报道的新的不对称双核混价化合物 MeOOC-Fc-NH-CO-NH-Fc-CO-NH-(CH₂)₂-S-S-(CH₂)₂-NH₂。对这种化合物进行了红外、紫外、¹H NMR 和 MS 表征, 所有特征峰均出现。

(2) 通过对 MeOOC-Fc-NH-CO-NH-Fc-CO-NH-(CH₂)₂-S-S-(CH₂)₂-NH₂ 在溶液中的电化学性质的研究, 得知目标化合物中 2 个二茂铁之间通过脞键迁移电子, 从而使 2 个二茂铁基团可以分别被氧化, 它们之间的稳定常数 K_c 为 1 145, 相对于其对称的二茂铁脞化合物 K_c = 207, 这种不对称结构的混价化合物中 2 个二茂铁之间电子间的相互作用增强, 这种不对称化合物也较对称化合物稳定。

(3) 通过改变对称桥联二茂铁化合物上 1 个二茂铁的取代基团, 可得到相应的不对称化合物, 从而改变了原对称化合物的电子迁移特性, 利用这一特性, 可以更方便地对其分子间的电子迁移特性进行调控和组装成分子电子器件, 实现氧化还原开关效应。目前, 我们正将其组装成 SAMs, 研究其表面电化学行为。

参考文献:

- [1] ZHU Dao-Ben(朱道本), WANG Fo-Song(王佛松). *Organic Solid*(有机固体). Beijing: Science Press, 2000.
- [2] ZHANG Li-Yi(张礼仪), ZHU Yue-Mei(诸月梅), SHI Lin-Xi(施林熙), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(Wuji Huaxue Xuebao), 2006, 22(8): 1453~1466
- [3] Dong T Y, Schei C C, Hsu T L, et al. *Inorg. Chem.*, 1991, 30: 2457~2462
- [4] Tolbert L M, Zhao X, Ding Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117: 12891~12892
- [5] Demadis K D, Hartshorn C M, Meyer T J. *Chem. Rev.*, 2001, 101: 2655~2686

- [6] Gibson V C, Long N J, Long R J, et al. *Organometallics*, 2004, 23:957-967
- [7] Deck P A, Lane M J, Montgomery J L, et al. *Organometallics*, 2000, 19:1013-1024
- [8] Kay K Y, Kim L H, Oh I C. *Tetrahedron Lett.*, 2000, 41:1397-1400
- [9] Gorton J E, Lentzer H L, Watts W E. *Tetrahedron*, 1971, 27: 4353-4360
- [10] Vanda C L, Bechgard K, Cowan D O. *J. Org. Chem.*, 1976, 41:2700-2704
- [11] Mahmoud K, Long Y T, Schatte G. *J. Organomet. Chem.*, 2004, 689:2250-2255
- [12] LI Zhao-Hui(李朝晖), Beatty A M, Fehlner T P. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, 2004, 20(9):1061-1066
- [13] Barišić L, Cakic M, Mahmoud K, et al. *Chem. Eur. J.*, 2006, 12(19):4965-4980
- [14] Barišić L, Rapić V, Pritzkow H. *J. Organomet. Chem.*, 2003, 682:131-142
- [15] Han S Y, Kim Y A. *Tetrahedron*, 2004, 60:2447-2467
- [16] NING Yong-Cheng(宁永成). *Structural Identification of Organic Compounds and Organic Spectroscopy(有机化合物和有机波谱的结构鉴定)*. Beijing: Science Press, 2000.
- [17] Robin M B, Day P. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1967: 247-283
- [18] WANG Yao-Yu(王尧宇), SHI Qian(时茜), SHI Qi-Zhen(史启祯), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, 1999, 15(5):557-565
- [19] Paul F, Lapinte C. *Coord. Chem. Rev.*, 1998, 178-180:431-509