

## 半夹芯 16 电子化合物 $\text{CpCo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$ 与 乙炔基二茂铁在甲醇中的反应性

叶红德<sup>\*1</sup> 白文娟<sup>2</sup> 郑大贵<sup>1</sup> 胡久荣<sup>1</sup> 彭化南<sup>1</sup> 燕 红<sup>\*2</sup>

(<sup>1</sup> 上饶师范学院江西省普通高校应用有机化学重点实验室, 上饶师范学院化学化工学院, 上饶 334001)

(<sup>2</sup> 南京大学化学化工学院, 南京 210093)

**摘要:** 半夹芯 16 电子化合物  $\text{CpCo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$  (**1**) (Cp: cyclopentadienyl) 与过量乙炔基二茂铁 ( $\text{FcC}\equiv\text{CH}$ ) (Fc: ferrocenyl) 在甲醇中反应, 分离得到了化合物  $(\text{CHCFc})(\text{CH}=\text{CFc})(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})$  (**8**) 和 2 个乙炔基二茂铁环三聚产物 1,2,4-三二茂铁基苯和 1,3,5-三二茂铁基苯。在 **8** 中, 2 个乙炔基二茂铁分子以“头对头”方式聚合连接到  $\text{CpCo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$  分子中的 2 个 S 原子上, 导致  $\text{CpCo}$  结构单元的丢失。碳硼烷笼体 B(3) 位上的 BH 键发生活化, 该 B 原子与 1 个乙炔基二茂铁分子的乙炔基末端 C 原子连接生成 C-B 键; 同时, B(6) 位的 BH 碎片在甲醇作用下失去, 从而 *closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}$  闭式结构转变成 *nido*- $\text{C}_2\text{B}_9$  巢式结构。化合物 **8** 用单晶 X-射线衍射分析方法进行了表征。

**关键词:** 半夹芯; 碳硼烷; 乙炔基二茂铁; 甲醇; 反应性

中图分类号: O614.81<sup>2</sup>

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)08-1535-06

## Reactivity of the Half-Sandwich 16e Compound $\text{CpCo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$ with Ethynylferrocene in Methanol

YE Hong-De<sup>\*1</sup> BAI Wen-Juan<sup>2</sup> ZHENG Da-Gui<sup>1</sup> HU Jiu-Rong<sup>1</sup> PENG Hua-Nan<sup>1</sup> YAN Hong<sup>\*2</sup>

(<sup>1</sup>Key Laboratory of Applied Organic Chemistry, Higher Institutions of Jiangxi Province, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shangrao Normal University, Shangrao, Jiangxi 334001, China)

(<sup>2</sup>School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

**Abstract:** The half-sandwich 16e cobalt compound  $\text{CpCo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$  (**1**) (Cp: cyclopentadienyl) reacted with excess ethynylferrocene ( $\text{FcC}\equiv\text{CH}$ ) (Fc: ferrocenyl) in methanol to give complex **8** and two ethynylferrocene cyclotrimerization compounds: 1,2,4-triferrocenylbenzene and 1,3,5-triferrocenylbenzene. In **8**, two ethynylferrocene molecules are coupled in the head-to-head way and linked to the two sulfur atoms of the  $\text{CpCo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$  molecule, leading to loss of the  $\text{CpCo}$  unit. The BH bond at B(3) site of the carborane cage has been activated and the boron atom was connected to the terminal carbon of one alkyne to generate a C-B bond. Whereas the BH apex at the B(6) site has been lost in the presence of methanol, as a result, the *closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}$  carborane cage was converted into a *nido*- $\text{C}_2\text{B}_9$  carborane cage. The complex **8** has been characterized by single-crystal X-ray diffraction analysis. CCDC: 808991.

**Key words:** half-sandwich; carborane; ethynylferrocene; methanol; reactivity

收稿日期: 2012-02-15。收修改稿日期: 2012-04-28。

江西省普通高校重点实验室科技计划项目(No.GJJ11710)、江西省教育厅科技项目(No.GJJ09376;GJJ10608)、江西省教育厅青年科学基金项目(No.GJJ11232)、教育部第四批高等学校特色专业建设点资助项目(No.TS11524)、教育部博士点基金(No.20090091110015)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: yehongde@163.com, hyan1965@nju.edu.cn

## 0 引言

近年来,一类含过渡金属钨、钴、铈或铱等金属原子的单核半夹芯 16 电子碳硼烷有机金属化合物被成功制备<sup>[1-7]</sup>。这类 16 电子化合物由于金属中心电子和配位的不饱和性,2 个 M-E(E=S,Se)键具有一定的化学活性,以及碳硼烷笼子中的 B(3)/B(6)位的 B-H 键能够被活化,能与一系列供电子配体如多齿桥连配体<sup>[6-11]</sup>、多羰基金属化合物<sup>[5-6]</sup>和炔烃<sup>[12-27]</sup>反应,得到许多结构新颖的化合物。最近燕红教授课题组使用重氮化合物与  $\text{CpCo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$  反应,首次分离得到了含 Co-B 键的化合物<sup>[28]</sup>;叠氮化合物与  $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$  反应,得到了同时发生  $\text{C}(sp^3)\text{-H}$  键活化和重排反应的产物<sup>[29]</sup>。

随着我们对半夹芯 16 电子化合物  $\text{CpCo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$  与炔烃的反应进行逐步深入细致的研究,发现该类反应非常复杂,受到的影响因素很多。反应条件不同,生成的产物种类和结构有时相差很大。用甲醇做溶剂, $\text{CpCo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$ 与乙炔基二茂铁室温下反应,除了得到我们以前分离到的产物之外,还分离得到了 1 个新的化合物 **8**。本文我们对该反应体系以及化合物 **8** 的合成、生成条件和机理进行讨论。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

溶剂在氮气气氛下用金属钠(石油醚,乙醚和四氢呋喃)、镁/碘(甲醇)或者  $\text{CaH}_2$ (二氯甲烷)干燥,使

用前进行重蒸。正丁基锂( $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  环己烷溶液, Aldrich)直接使用。 $\text{CpCo}(\text{CO})\text{I}_2$ <sup>[30-31]</sup>、 $\text{CpCo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$ <sup>[2,32]</sup>和乙炔基二茂铁<sup>[33-34]</sup>按照文献制备。合成过程采用标准的 Schlenk 技术,使用 Bruker SMART Apex II 型 X-射线单晶衍射仪收集化合物 **8** 的单晶体数据。

### 1.2 化合物 8 的合成

氩气保护下将  $\text{CpCo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$ (132 mg, 0.4 mmol)和乙炔基二茂铁(252 mg, 1.2 mmol)加入到 20 mL 甲醇中。上述溶液室温下反应 48 h,之后真空抽去溶剂,粗产物经中性氧化铝柱分离,洗脱剂为  $V_{\text{石油醚}}/V_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}=1/2$ ,可得到产物 **8**。产物 **8** 用石油醚和二氯甲烷的混合溶剂进行重结晶可得到单晶。

### 1.3 晶体结构测定

选取大小尺寸合适的单晶置于 Bruker SMART Apex II 型 X-射线单晶衍射仪上进行衍射实验,用石墨单色化的  $\text{Mo } K\alpha$ ( $\lambda=0.071\ 073 \text{ nm}$ )射线,采用  $\omega$ - $2\theta$  扫描方式,收集  $2\theta$  在  $2.62^\circ\sim 56.00^\circ$  范围内的衍射数据。其衍射数据用 SAINT 程序进行还原处理,用 SADABS 程序进行数据校正。全部数据经  $L_p$  校正和吸收校正,用 SHELXL-97 程序以直接法进行晶体结构解析。化合物 **8** 的有关晶体学数据详见表 1。

CCDC:808991。

## 2 结果与讨论

### 2.1 化合物 8 的结构

化合物 **8** 的分子结构如图 1 所示,部分键长和

表 1 化合物 **8** 的晶体和结构精修数据

Table 1 Crystal and structure refinement data for complex **8**

|                       |                                                             |                                                       |                   |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------|
| Empirical formula     | $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{B}_9\text{Fe}_2\text{S}_2$ | $Z$                                                   | 2                 |
| Crystal size / mm     | $0.28\times 0.24\times 0.20$                                | $D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$               | 1.473             |
| Formula weight        | 615.61                                                      | Absorp. coeff. / $\text{mm}^{-1}$                     | 1.214             |
| Temperature / K       | 291(2)                                                      | $F(000)$                                              | 630               |
| Crystal system        | Triclinic                                                   | $\theta$ range / $(^\circ)$                           | $1.96\sim 26.00$  |
| Space group           | $P\bar{1}$                                                  | Reflns collected ( $R_{\text{int}}$ )                 | 7 613 (0.030 3)   |
| $a$ / nm              | 0.829 84(14)                                                | Indep. reflns                                         | 5 344             |
| $b$ / nm              | 1.056 14(18)                                                | Refns obs. ( $I \geq 2\sigma(I)$ )                    | 4 027             |
| $c$ / nm              | 1.633 5(3)                                                  | Data / restr. / paras                                 | 5 344 / 0 / 352   |
| $\alpha$ / $(^\circ)$ | 85.089(2)                                                   | GOF                                                   | 1.054             |
| $\beta$ / $(^\circ)$  | 80.286(2)                                                   | $R_1 / wR_2$ ( $I \geq 2\sigma(I)$ )                  | 0.0567 / 0.1278   |
| $\gamma$ / $(^\circ)$ | 80.129(2)                                                   | $R_1 / wR_2$ (all data)                               | 0.070 9 / 0.131 8 |
| $V$ / $\text{nm}^3$   | 1.387 8(4)                                                  | Larg. Peak / hole / $(\text{e} \cdot \text{nm}^{-3})$ | 411 / -579        |

表 2 化合物 8 的部分键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles ( $^\circ$ ) for the complex 8

|                |            |                 |            |                |            |
|----------------|------------|-----------------|------------|----------------|------------|
| C(1)-C(2)      | 0.158 8(6) | C(1)-S(1)       | 0.177 9(4) | C(2)-S(2)      | 0.177 3(4) |
| C(3)-S(1)      | 0.169 4(4) | C(3)-C(4)       | 0.151 1(6) | C(3)-C(7)      | 0.142 5(6) |
| C(4)-C(5)      | 0.151 7(6) | C(5)-C(6)       | 0.132 6(6) | C(6)-C(17)     | 0.146 1(6) |
| C(6)-S(2)      | 0.176 8(4) | B(3)-C(1)       | 0.170 6(6) | B(3)-C(2)      | 0.174 0(6) |
| B(3)-C(4)      | 0.159 7(6) |                 |            |                |            |
| C(1)-C(2)-S(2) | 118.7(3)   | C(2)-C(1)-S(1)  | 116.5(3)   | C(1)-S(1)-C(3) | 98.8(2)    |
| S(1)-C(3)-C(4) | 116.4(3)   | C(4)-C(3)-C(7)  | 123.4(4)   | C(2)-S(2)-C(6) | 105.62(19) |
| C(6)-C(5)-C(4) | 125.8(4)   | C(5)-C(6)-C(17) | 121.4(4)   |                |            |

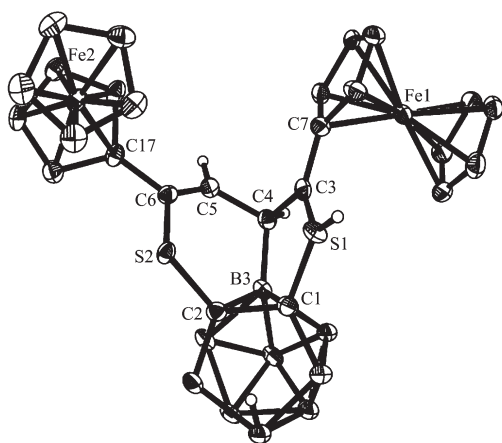


图 1 化合物 8 的分子结构

Fig.1 Molecular structure of complex 8 with ellipsoid at 30% probability leve

键角数据列于表 2。

X-射线衍射分析显示 2 个炔烃分子以“头对头”的方式连接成键(C(4)-C(5)),另外 2 个炔基碳原子分别与  $\text{CpCo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$  (1) 分子中的 2 个硫原子连接成键(C(3)-S(1))和(C(6)-S(2)),分子 1 中的  $\text{CpCo}$  则以碎片的形式离去。B(3)位的 B-H 键发生了活化,该 B 原子与炔烃分子中的 1 个炔基末端碳原子相连生成 1 个 C(4)-B(3)键。由于新生成了 2 个 C-S 键和 1 个 C-B 键,化合物 8 同时含有 1 个五元环 S(1)C(3)C(4)B(3)C(1)和 1 个六元环 S(2)C(6)C(5)C(4)B(3)C(2),这 2 个环通过共用 C(4)-B(3)键稠合在一起,二面角为  $102.4^\circ$ 。五元环 S(1)C(3)C(4)B(3)C(1)接近平面,而六元环 S(2)C(6)C(5)C(4)B(3)C(2)折叠的多一些,在以 S(2)⋯C(4)为矢量的二面角是  $146.7^\circ$ 。C(3)-C(4)键和 C(4)-C(5)键的键长分别为 0.151 1(6) nm 和 0.151 7(6) nm,都在 C-C 单键范围内;C(5)-C(6)键的键长为 0.132 6(6) nm,属于 C=C 双键<sup>[19]</sup>。C(4)原子采取  $sp^3$  杂化,而 C(3)原子采取  $sp^2$  杂化,这导致 C(4)C

(3)S(1)C(7)(包括 Fe 中的  $\text{C}_5\text{H}_4$  环)共平面,因此 S(1)C(3)(0.169 4 nm)键长和 C(3)C(7)(0.142 5 nm)键长明显缩短。由于巢式 *nido*- $\text{C}_2\text{B}_9$  碳硼烷笼体带 1 个单位负电荷,而整个分子要维持电荷平衡,所以一个质子与 S(1)原子相连。这种连接方式在我们以前合成的碳硼烷衍生物中还是首次出现。

化合物 8 的形成,涉及到金属诱导的 B-H 键活化<sup>[20]</sup>, $\text{CpCo}$  单元的丢失<sup>[26]</sup>,炔烃分子偶联<sup>[21]</sup>以及 *closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}$  闭式碳硼烷笼体的降解<sup>[27]</sup>等反应。从单个反应而言,这些反应都是已知的,但是在 8 的生成过程中,这些反应都是同时发生在 1 个产物分子上。尤其值得注意的是,2 个炔烃分子与 *nido*- $\text{C}_2\text{B}_9$  笼体的 2 个 S 原子的连接方式也是首次出现。

## 2.2 $\text{CpCo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$ 与乙炔基二茂铁的反应体系

$\text{CpCo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$  与乙炔基二茂铁的反应体系是一个很有意思的反应体系。反应条件不同,生成的产物有所不同,有时产物种类和结构相差很大。例如,室温下  $\text{CpCo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$  (1) 与乙炔基二茂铁在二氯甲烷中反应,生成产物 2,3 以及 2 个乙炔基二茂铁环三聚产物 1,2,4-三二茂铁基苯<sup>[19]</sup>和 1,3,5-三二茂铁基苯(Scheme 1)。由于二茂铁基的体积较大,乙炔基二茂铁环三聚的资料不是很多<sup>[35]</sup>。三个有效的催化剂是  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ <sup>[36-37]</sup>,  $\text{TaCl}_5$ <sup>[38]</sup> 和二茂钴<sup>[39]</sup>。由于这两种异构体的极性非常相近,很难用一般的色谱方法(柱色谱或者 TLC)彻底分开。通过向溶解了两种异构体混合物的甲苯溶液中渗透扩散气态的甲醇蒸气,可以获得纯的 1,3,5-三二茂铁基苯晶体<sup>[38]</sup>。我们经过对产物进行仔细分离和光谱检测,不仅合成得到了 1,2,4-三二茂铁基苯,同时也得到了 1,3,5-三二茂铁基苯。参照相关文献<sup>[39]</sup>,我们用  $^1\text{H}$  NMR 积分方法可确认这两种异构体的相对含量大概为 10:1,再一次说明了 1 催化乙炔基二茂铁环三聚具有区域

选择性<sup>[19]</sup>。最近我们用  $\text{CpCo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$  与二茂铁炔酮反应, 只分离到了一种二茂铁炔酮环三聚产物 1,3,5-三二茂铁甲酰基苯<sup>[25]</sup>。

$\text{CpCo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$  与乙炔基二茂铁在甲苯中加热回流反应, 除了生成产物 **2,3** 和 2 个环三聚产物外, 还生成产物 **4**<sup>[27]</sup>(Scheme 2)。**4** 可以看做是乙炔基二茂铁分子加成到  $\text{CpCo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$  分子中的一个 C-S 键上, 共用一个 Co-C 键形成稠合的 2 个三元环, 但是没有发生 B-H 键活化。

从 Scheme 1 和 Scheme 2 可以看出, 该反应体系在二氯甲烷或甲苯等非质子溶剂中, 产物中的闭式 *closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}$  碳硼烷笼体保留完整, 没有被降解。当溶剂换成甲醇时, 生成含有巢式 *nido*- $\text{C}_2\text{B}_9$  碳硼烷笼体产物的几率大大增加<sup>[5-6,19,26-27]</sup>。例如, 室温下  $\text{CpCo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$  与乙炔基二茂铁在甲醇中反应, 除了生成化合物 **2,3** 和 2 个乙炔基二茂铁环三聚产物外, 还生成产物 **5,6,7**<sup>[27]</sup> 和产物 **8**(Scheme 3)。**6,7,8** 都是含有巢式 *nido*- $\text{C}_2\text{B}_9$  碳硼烷笼体的化合物。**8** 的结

构非常新颖, 可以看着是 2 个乙炔基二茂铁分子先以“头对头”方式聚合再加成到  $\text{CpCo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$  分子中的 2 个 S 原子上同时失去  $\text{CoCp}$  碎片和 B(6) 位 BH 顶点的化合物。显然, 生成含有巢式 *nido*- $\text{C}_2\text{B}_9$  碳硼烷笼体的产物 **6,7,8** 与使用质子溶剂甲醇直接相关的。因为闭式 *closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}$  碳硼烷笼体与 2 个碳原子相连的 B(3)/B(6) 位上的 BH 顶点显示一定的酸性, 在碱性环境或质子溶剂中很容易失去<sup>[40-41]</sup>。

为了更系统地研究该反应体系, 我们改变了反应条件。室温时在硅胶和潮湿共同存在下,  $\text{CpCo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$  与乙炔基二茂铁在甲醇中反应, 除了分离得到用甲醇做溶剂的全部产物外, 还分离得到了产物 **9**<sup>[27]</sup>(Scheme 4)。在 **9** 的生成过程中, 硅胶起着酸<sup>[42-43]</sup>或金属<sup>[44]</sup>的作用, 在潮湿存在下最终将炔基转化为酰基。**6,7,8** 和 **9** 的结构各有特点, 但是都有一个共同特点, 即都含有一个巢式 *nido*- $\text{C}_2\text{B}_9$  碳硼烷笼体。

通过比较以上 2 个反应体系 (Scheme 3 和

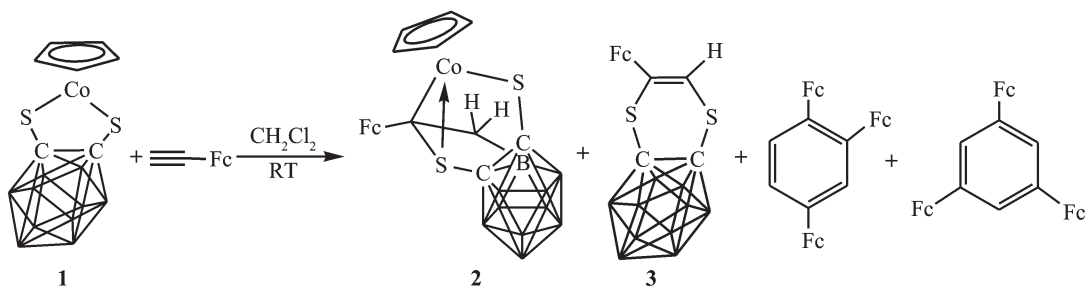
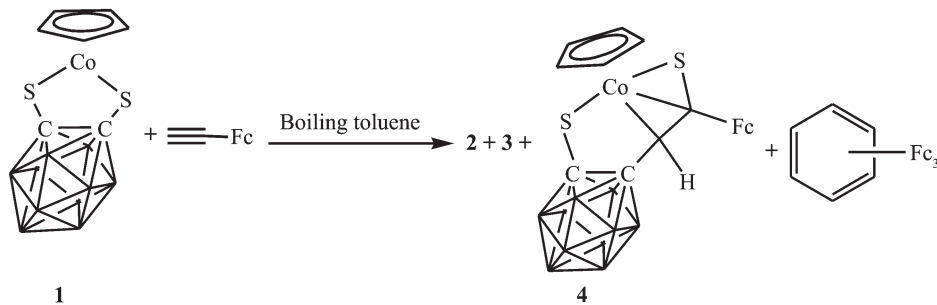
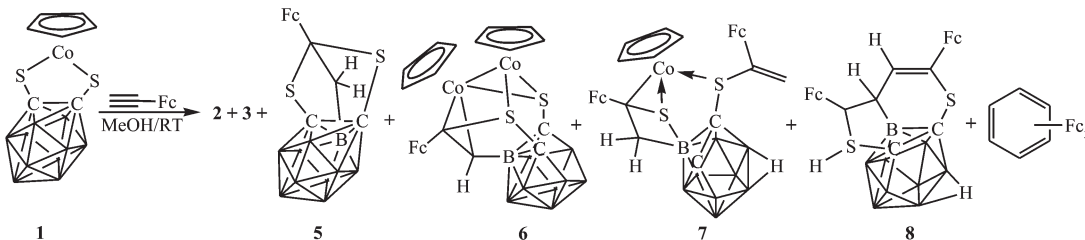


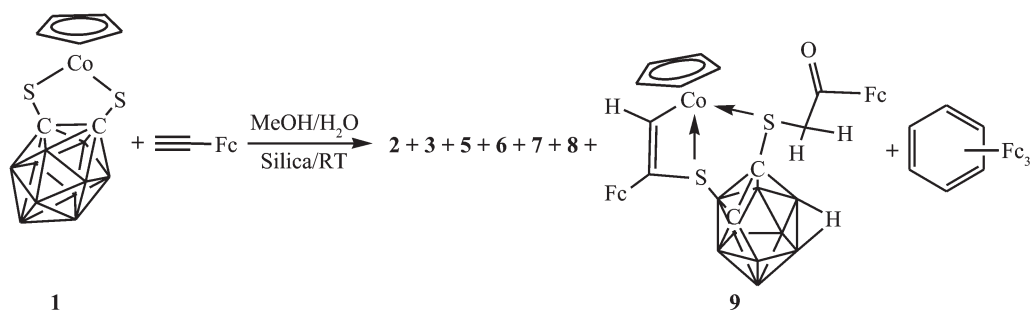
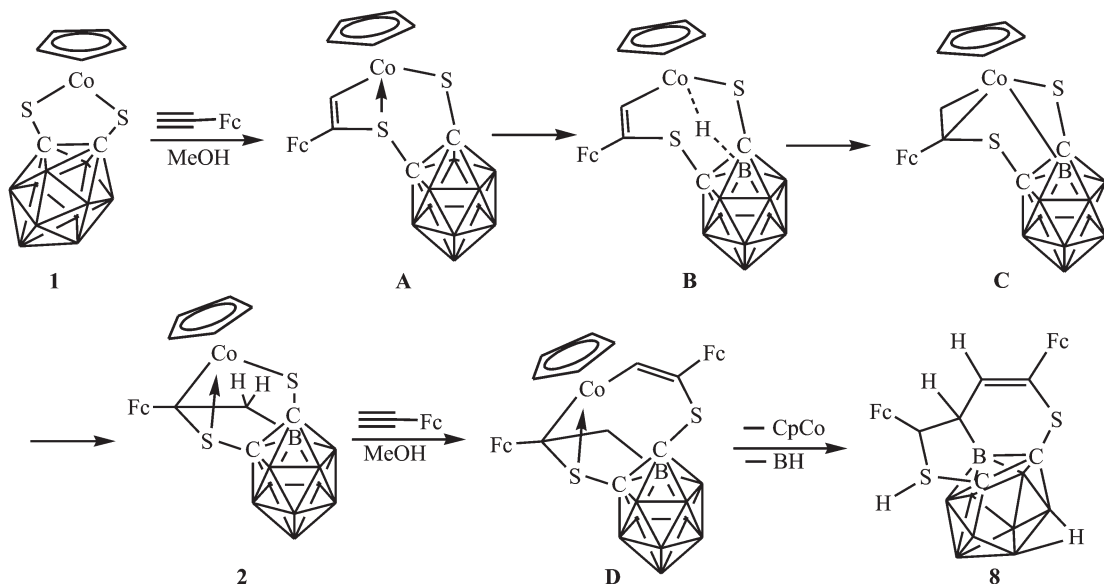
Fig.1 Reaction of compound **1** with ethynylferrocene in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at room temperature



Scheme 2 Reaction of compound **1** with ethynylferrocene in boiling toluene



Scheme 3 Reaction of compound **1** with ethynylferrocene in methanol

Scheme 4 Reaction of compound **1** with ethynylferrocene in methanol in the presence of silica and moistureScheme 5 Proposed mechanism for the compound **8**

Scheme 4),我们认为化合物 **8** 的生成与使用质子溶剂甲醇密切相关,但是硅胶和潮湿的存在并不是生成 **8** 的必然条件。

### 2.3 化合物 **8** 的生成机理

为了研究化合物 **8** 的可能生成机理,同时参照我们以前的相关工作<sup>[9]</sup>,我们把产物 **2** 在甲醇中与过量的乙炔基二茂铁反应,结果分离到了化合物 **8**。这说明化合物 **8** 是经过中间体 **2** 转化而来的。据此,我们推测化合物 **8** 的可能生成机理如下(Scheme 5)。首先,在甲醇中 **1** 与乙炔基二茂铁反应,经过一系列分子内重排,生成中间体化合物 **2**。**2** 通过断裂 1 个 Co-S 键接受 1 个乙炔基二茂铁分子,转变成中间体 D;D 再失去  $\text{CpCo}$  结构单元和 B(6)位的 BH 顶点,最终生成产物 **8**。

## 3 结 论

无论在非质子溶剂(二氯甲烷或甲苯)还是在质子溶剂(甲醇)中,半夹芯 16 电子化合物  $\text{CpCo}$

$(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$  (**1**)均能催化乙炔基二茂铁环三聚同时得到 2 个环三聚产物 1,2,4-三二茂铁基苯和 1,3,5-三二茂铁基苯。**1** 与乙炔基二茂铁在二氯甲烷或沸腾的甲苯中反应分离得到化合物的闭式  $\text{closo-C}_2\text{B}_{10}$  碳硼烷笼体均没有被降解;在质子溶剂甲醇中反应分离得到含有巢式  $\text{nido-C}_2\text{B}_9$  碳硼烷笼体的产物。反应体系中使用甲醇做溶剂是生成化合物 **8** 的直接原因,而硅胶和潮湿的存在不是生成 **8** 的必要条件。

### 参考文献:

- [1] Herberhold M, Yan H, Milius W, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**,**38**:3689-3691
- [2] Kim D H, Ko J, Park K, et al. *Organometallics*, **1999**,**18**: 2738-2740
- [3] Jin G X. *Coord. Chem. Rev.*, **2004**,**248**:587-602
- [4] Hou X F, Wang X C, Jin G X. *J. Organomet. Chem.*, **2004**, **689**:2228-2235
- [5] Meng X, Wang F, Jin G X. *Coord. Chem. Rev.*, **2010**,**254**:



- 1260-1272
- [6] Liu S, Han Y F, Jin G X. *Chem. Soc. Rev.*, **2007**,**36**:1543-1560
- [7] Liu S, Wang G L, Jin G X. *Dalton Trans.*, **2008**:425-432
- [8] Wang J Q, Ren C X, Jin G X. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**:3274-3282
- [9] Wang J Q, Ren C X, Jin G X. *Chem. Commun.*, **2005**:4738-4740
- [10] Zhang J S, Liu S, Wang G L, et al. *Organometallics*, **2008**,**27**:1112-1118
- [11] Wang G L, Lin Y J, Blaque O, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**,**47**:2940-2942
- [12] Herberhold M, Yan H, Milius W, et al. *Chem. Eur. J.*, **2002**,**8**:388-395
- [13] Herberhold M, Yan H, Milius W, et al. *Chem. Eur. J.*, **2000**,**6**:3026-3232
- [14] Herberhold M, Yan H, Milius W, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2000**,**604**:170-177
- [15] Herberhold M, Yan H, Milius W, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2001**,**623**:149-152
- [16] Herberhold M, Yan H, Milius W, et al. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**,**626**:1627-1633
- [17] Herberhold M, Yan H, Milius W, et al. *Organometallics*, **2000**,**19**:4289-4294
- [18] Herberhold M, Yan H, Milius W, et al. *Dalton Trans.*, **2001**:1782-1789
- [19] Xu B H, Peng X Q, Li Y Z, et al. *Chem. Eur. J.*, **2008**,**14**:9347-9356
- [20] Xu B H, Tao J C, Li Y Z, et al. *Organometallics*, **2008**,**27**:334-340
- [21] Xu B H, Wu D H, Li Y Z, et al. *Organometallics*, **2007**,**26**:4344-4349
- [22] Wu D H, Wu C H, Li Y Z, et al. *Dalton Trans.*, **2009**:285-290
- [23] Li Y G, Jiang Q B, Li Y Z, et al. *Inorg. Chem.*, **2010**,**49**:4-6
- [24] Li Y G, Jiang Q B, Zhang X L, et al. *Inorg. Chem.*, **2010**,**49**:3911-3917
- [25] YE Hong-De(叶红德), JIANG Qi-Bai(蒋其柏), XIE Ming-Shi(解铭时), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, 2011, 27(8):1601-1606
- [26] Ye H D, Bai W J, Xie M S, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**:2763-2768
- [27] Bai W J, Liu G F, Guoyiqibayi G, et al. *Organometallics*, **2011**,**30**:5188-5195
- [28] Liu G F, Hu J R, Wen J L, et al. *Inorg. Chem.*, **2011**,**50**:4187-4194
- [29] Zhong W, Xie M S, Jiang Q B, et al. *Chem. Comm.*, **2012**,**48**:2152-2154
- [30] King R B. *Inorg. Chem.*, **1966**,**5**:82-87
- [31] Frith S A, Spencer J L. *Inorg. Synth.*, **1990**,**28**:273-280
- [32] Won J H, Kim D H, Kim B Y, et al. *Organometallics*, **2002**,**21**:1443-1453
- [33] Wurst K, Elsner O, Schottenberger H. *Synlett.*, **1995**:833-834
- [34] Rosenblum M, Brawn N, Papenmeier J, et al. *J. Organomet. Chem.*, **1966**,**6**:173-180
- [35] Dufková L, Císařová I, tepníka P, et al. *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**:2882-2887
- [36] Schlg K, Soukup H. *Tetrahedron Lett.*, **1967**,**8**:1181-1184
- [37] Rosenblum M, Brawn N, King B. *Tetrahedron Lett.*, **1967**,**8**:4421-4425
- [38] Štěpnička P, Cisarova I, Sedláček J, et al. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1997**,**62**:1577-1584
- [39] Fiorentini S, Floris B, Galloni P, et al. *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**:1726-1732
- [40] Bregadze V I. *Chem. Rev.*, **1992**,**92**:209-223
- [41] Wang J Q, Herberhold M, Jin G X. *Organometallics*, **2006**,**25**:3508-3514
- [42] Kaufman D, Kupper R, Neal T. *J. Org. Chem.*, **1979**,**17**:3076-3077
- [43] Allen A D, Angelini G, Paradisi C, et al. *Tetrahedron Lett.*, **1989**,**11**:1315-1318
- [44] Casado R, Contel M, Laguna M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**39**:11925-11935