

Fe(C₅H₄-CH₂-Trp-OMe)₂ 的合成、晶体结构及金属离子识别性能

刘 伟¹ 李 霞^{*1} 李银峰¹ 赵金安¹ 吴本来² 宋毛平²

(¹ 河南城建学院材料与化工学院, 平顶山 467044)

(² 郑州大学化学与分子工程学院, 郑州 450001)

摘要: 以优化的两步一锅反应法合成了生物金属有机化合物 Fe(C₅H₄-CH₂-Trp-OMe)₂ (**FcL**), 通过 NMR、HRMS 及 IR 等对其结构进行了表征, 利用 X 射线单晶衍射测定了分子结构。循环伏安法研究表明 **FcL** 在 0.00~0.90 V 电位范围内, 给出一稳定的、形态良好的氧化还原峰, 这归于化合物中 Fc/Fc⁺ 电对的氧化还原过程。电化学金属离子识别研究显示 **FcL** 在过渡金属离子 Zn²⁺ 和 Cu²⁺ 的存在下, 导致了配体 Fc/Fc⁺ 式量电位的显著阳极移动, 其 ΔE⁰ 对 Zn²⁺ 和 Cu²⁺ 分别为 342 和 335 mV, 表明了 **FcL** 对 Zn²⁺ 和 Cu²⁺ 具有良好的识别能力。

关键词: 二茂铁; 生物金属有机; 电化学; 金属离子识别

中图分类号: O614.81⁺1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2017)07-1243-06

DOI: 10.11862/CJIC.2017.127

Synthesis, Crystal Structure and Electrochemical Metal Cation Recognition Investigation of Fe(C₅H₄-CH₂-Trp-OMe)₂

LIU Wei¹ LI Xia^{*1} LI Yin-Feng¹ ZHAO Jin-An¹ WU Ben-Lai² SONG Mao-Ping²

(¹College of Materials and Chemical Engineering, Henan University of Urban Construction, Pingdingshan, Henan 467044, China)

(²College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: A simple and efficient two-steps one-pot synthetic methodology for the preparation of Fe(C₅H₄-CH₂-Trp-OMe)₂ (**FcL**) is described, and **FcL** was fully characterized by NMR spectroscopic techniques, mass spectrometry (HRMS) and IR. The crystal structure of **FcL** was determined by X-ray single crystal structure analysis. The cyclic voltammetric behavior of **FcL** showed one pair of well-defined and stable redox waves in potential range of 0.0~0.9 V at GC electrode, which attributed to the Fc/Fc⁺ redox process. Electrochemical investigations of **FcL** have demonstrated that addition of Zn²⁺ and Cu²⁺ results in large shifts of respective Fc/Fc⁺ redox couple to more positive potentials, 342 and 335 mV, respectively, and this suggests that **FcL** has good ability in recognizing of the vital Zn²⁺ and Cu²⁺. CCDC: 1534811.

Keywords: ferrocene; bioorganometallic chemistry; electrochemistry; metal cation sensing

在过去的几十年里, 鉴于生物金属有机化合物在获取非天然药物、新型生物传感器、肽仿生模型等方面具有的潜在重要价值, 使得生物金属有机化学这门将经典金属有机化学同生物学、药物学和分

子生物科技等相连接的学科, 已成为一个迅速崛起并日趋成熟的领域^[1-7]。二茂铁作为经典金属有机化合物, 因二茂铁基团在水、空气介质中具有良好的稳定性和易修饰性以及优良的电化学性质, 使其在

收稿日期: 2017-03-10。收修改稿日期: 2017-04-19。

国家自然科学基金(No.21371046, 21271157)、河南省基础与前沿技术研究计划项目(No.122300410092)和河南省科技攻关计划项目(No.122102210415)资助。

*通信联系人。E-mail: lixia@hncej.edu.cn

生物金属有机化合物的构筑中得到广泛应用^[8-10]。然而,以前对二茂铁生物金属有机化合物的研究工作多集中在化合物的合成、谱学表征及药理学性能方面^[11-17],仅有少量文献报道了 *N*-二茂铁基、*N*-二茂铁酰基氨基酸及缩氨酸衍生物用于阴离子或金属离子传感性能方面的研究^[18-25]。

本课题组曾报道了系列以异酞酰基为间隔基的 *N*-5-二茂铁异酞酰氨基酸甲酯金属有机化合物,研究表明其具有较好的阴离子识别性能,尤其对生命体系重要的 H_2PO_4^- 具有良好的识别能力^[26]。在此基础上,为进一步拓宽我们小组对二茂铁生物金属有机化合物研究,本文设计合成了基于 *L*-色氨酸甲酯基的二茂铁甲胺类化合物 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-Trp-OMe})_2$ (**FcL**),并研究其对生命体系中重要的金属离子 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 等的电化学识别性能,以期能对金属离子与重要氨基酸片段在生命过程中作用方式的理解有所帮助。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1,1'-双甲酰基二茂铁,*L*-色氨酸甲酯盐酸盐参考文献^[27]合成; NaBH_4 (国药集团化学试剂); 其他试剂均为分析纯或化学纯; 无水甲醇用镁处理至绝对无水; 乙腈用氯化钙处理无水并通氮气除氧。用于离子识别研究的阳离子均来源于分析纯高氯酸盐 (百灵威科技有限公司)。

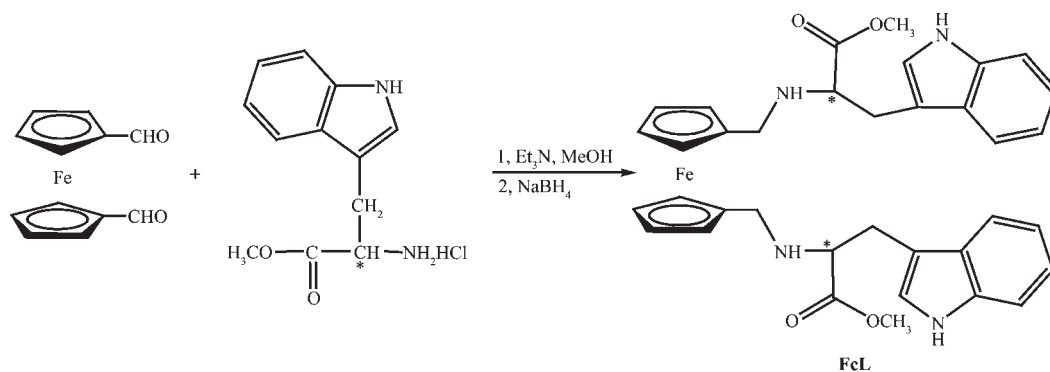
熔点在 X4 数字显微熔点仪 (温度计未校正) 测定; 其他仪器包括: Bruker Smart-APEX II CCD 型 X 射线单晶衍射仪, 德国 Bruker 公司; Bruker VECTOR22 型红外光谱仪 (KBr 压片, $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 测定), 德国 Bruker 公司; Bruker DPX-400 型超导核磁共振谱仪 (德国 Bruker 公司), TMS 为内标; CHI-

650A 型综合电化学工作站 (上海晨华仪器有限公司), 三电极体系, 工作电极为 $\Phi 3\text{ mm}$ 的玻碳电极, 辅助电极为铂丝, 参比电极为 232 型甘汞电极; Perkin Elmer 341 型旋光仪, 美国 Perkin Elmer 公司。

1.2 化合物的合成

$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-Trp-OMe})_2$ (**FcL**) 合成路线如 Scheme 1 所示。

在盛有 1.68 g (3.3 mmol) *L*-色氨酸甲酯盐酸盐的 50 mL 圆底烧瓶中, 加入 20 mL 无水甲醇, 冰浴下滴加 1.5 mL 三乙胺, 搅拌 30 min, 室温搅拌下加入 0.73 g (3.0 mmol) 1,1'-双甲酰基二茂铁, IR 跟踪监测, 至 $1\,684\text{ cm}^{-1}$ 处 1,1'-双甲酰基二茂铁的醛羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 吸收峰消失。冷至 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 以下, 剧烈搅拌下分批加入 1.0 g NaBH_4 , 反应过夜, 减压下蒸出甲醇, 残留物中加入饱和食盐水, 以 CH_2Cl_2 $4\times 50\text{ mL}$ 萃取, 有机相以无水 Na_2SO_4 干燥过夜, 减压下蒸出溶剂, 得浅黄色固体, 用 CHCl_3 和 CH_3OH 重结晶得浅黄色块状晶体 1.67 g (产率 86%)。 **FcL**: m.p. $155\text{ }^\circ\text{C}$; $[\alpha]_D^{20} -10^\circ$ ($0.076\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, CH_3OH); HRMS Calcd. for $\text{C}_{36}\text{H}_{39}\text{FeN}_4\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 647.232 1, Found: 647.232 5; IR (KBr, cm^{-1}): 1 741, 1 437, 1 349, 1 211, 1 190, 1 124, 741; $^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): δ 1.90 (2H, d, $J=2.3\text{ Hz}$, HN^*C), 3.03 (4H, s, ArCH_2), 3.20~3.30 (4H, m, NCH_2), 3.56 (6H, s, OCH_3), 3.58 (2H, m, $^*\text{CH}$), 3.83 (4H, s, Cp-H), 3.95 (4H, s, Cp-H), 6.98 (2H, t, $J=7.2\text{ Hz}$, Ar-H), 7.05 (2H, t, $J=7.4\text{ Hz}$, Ar-H), 7.12 (2H, s, Ar-H), 7.32 (2H, d, $J=8.0\text{ Hz}$, Ar-H), 7.51 (2H, d, $J=7.8\text{ Hz}$, Ar-H), 10.85 (2H, s, NH); $^{13}\text{C NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): δ 28.67 (ArCH_2), 45.92 (NCH_2), 51.16 (OCH_3), 61.35 (HN^*C), 67.25 (Cp), 67.41 (Cp), 67.50 (Cp), 68.03 (Cp), 87.01 (Cp), 109.50 (Ar), 111.28 (Ar), 120.78 (Ar), 123.50 (Ar), 127.30 (Ar), 135.94 (Ar), 174.49 ($\text{C}=\text{O}$); ESI-MS: $[\text{M}+\text{H}]^+$: 647.1, $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 669.2。



Scheme 1 Synthesis route to the title compound

1.3 晶体培养与结构测定

用 CHCl₃ 和 CH₃OH 溶液在室温下培养化合物 **FcL** 的单晶, 数周后取尺寸为 0.41 mm×0.23 mm×0.18 mm 的浅黄色晶体置于 X 射线单晶衍射仪上, 测定温度为 293(2) K, 采用经石墨单色器单色化的 Mo K α 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)。全部数据经 Lp 校正

和吸收校正, 晶体结构解析和精修采用 SHELX-97 程序包^[28]完成。氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法修正。晶体学数据见表 1, 部分键长和键角列于表 2。CCDC:1534811。

表 1 **FcL** 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for **FcL**

Empirical formula	C ₃₆ H ₃₆ FeN ₄ O ₄	<i>F</i> (000)	676
Formula weight	644.54	θ range for data collection / (°)	2.10~ 25.00
Crystal system	Orthorhombic	Index ranges	$-7 \leq h \leq 13, -17 \leq k \leq 17, -11 \leq l \leq 11$
Space group	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2	Reflection collected	8 454
<i>a</i> / nm	1.152 6(2)	Independent reflection	2 944 (<i>R</i> _{int} =0.031 4)
<i>b</i> / nm	1.491 4(3)	Data, restraint, parameter	2 944, 0, 205
<i>c</i> / nm	0.969 24(19)	Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.000
Volume / nm ³	1.666 1(6)	Final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.034 9, <i>wR</i> ₂ =0.086 1
<i>Z</i>	2	<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ =0.046 7, <i>wR</i> ₂ =0.083 7
<i>D</i> _c / (Mg·m ⁻³)	1.285	Largest diff. peak and hole / (e ⁻ ·nm ⁻³)	317 and -278
Absorption coefficient / mm ⁻¹	0.496		

表 2 **FcL** 的部分键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for **FcL**

C(8)-O(1)	0.119 5(3)	C(8)-O(2)	0.132 7(3)	C(9)-O(2)	0.144 0(4)
C(6)-N(2)	0.146 4(4)	C(7)-N(2)	0.144 3(3)	C(12)-N(1)	0.137 7(4)
C(13)-N(1)	0.137 2(4)				
N(2)-C(6)-C(4)	113.0(2)	N(2)-C(7)-C(8)	110.7(2)	N(2)-C(7)-C(10)	111.1(2)
O(1)-C(8)-O(2)	124.3(3)	O(1)-C(8)-C(7)	125.0(3)	O(2)-C(8)-C(7)	110.7(2)
C(11)-C(12)-N(1)	111.0(3)	N(1)-C(13)-C(14)	129.6(3)	N(1)-C(13)-C(18)	108.4(3)
C(7)-N(2)-C(6)	112.7(2)	C(8)-O(2)-C(9)	117.0(2)		

1.4 电化学测试方法

FcL 溶液浓度为 1.0 mmol·L⁻¹, 以四丁基高氯酸铵(TBAP)为支持电解质, 浓度 0.1 mol·L⁻¹, 玻碳电极在使用前先经 0.05 μm Al₂O₃ 抛光粉研磨抛光至镜面, 再依次用 0.1 mol·L⁻¹ NaOH、1:1(V/V) HNO₃、无水乙醇、二次蒸馏水超声清洗。实验在饱和氮气的无水乙腈中进行。电化学金属离子识别: 金属离子以其高氯酸盐的乙腈溶液(0.1 mol·L⁻¹)由微量进样器加入, 在扫速为 100 mV·s⁻¹ 条件下、0.00~0.90 V 电位范围内, 利用循环伏安法进行测定。

2 结果与讨论

2.1 **FcL** 的合成

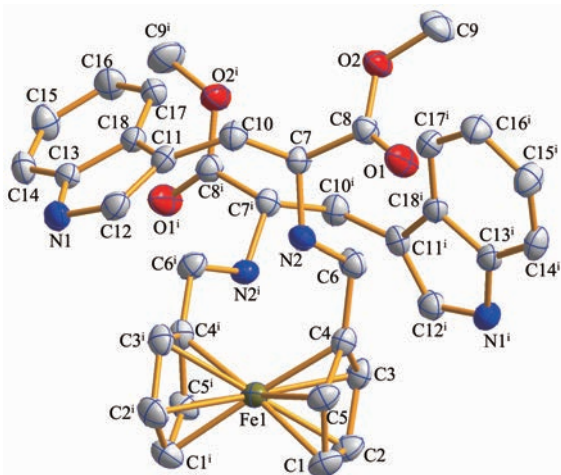
2.1.1 **FcL** 的合成

由 1,1'-双甲酰基二茂铁与易得的 *L*-色氨酸甲酯盐酸盐缩合得亚胺中间体, 再经过量的 NaBH₄ 还原, 采用两步一锅法较高收率得到了目标化合物 **FcL**, 过程减少了分离亚胺中间体造成的物料损失, 方法简单有效。制备亚胺中间体步骤中利用红外波谱技术进行反应即时跟踪, 有效避免了 TLC 检测反应进程方法中亚胺在硅胶基板上的分解造成的影响。目标分子 **FcL** 通过 NMR、HRMS、IR 及 X 射线单晶衍射等进行了系统结构表征。

2.1.2 配合物 **FcL** 的晶体结构

X 射线单晶结构分析结果表明, 化合物 **FcL** 属于正交晶系, *P*2₁2₁2 空间群, 其晶体结构如图 1 所示。从图中可以看出: 化合物不对称结构单元包含半个 **FcL** 分子, 2 个茂环平面几乎平行, 其二面角

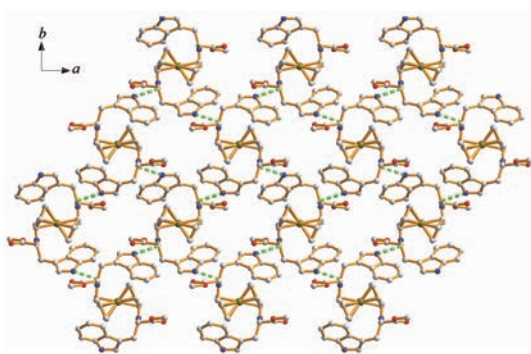
为 4.2° ，由于上下两茂环中大位阻取代基的作用，使得 2 个茂环以“错叠式”存在。C(6)-N(2)键长为 $0.146\ 4(4)$ nm，明显比亚胺化合物中 C=N 键长^[29]要长，这证实了化合物 **FcL** 为胺而非亚胺。二茂铁取代双臂中，两甲胺基 N 原子的孤对电子固体状态下趋向相反。吡啶环平面 C(11)-C(12)-N(1)-C(13)-C(14)-C(15)-C(16)-C(17)-C(18)中各原子共面，其平均偏离度为 $0.001\ 53$ nm。茂环和吡啶环通过 C10-C7-N2-C6 连接，其扭转角度为 $167.1(2)^\circ$ 。该化合物每一个结构单元通过分子间氢键(N2 \cdots N1 $0.307\ 4(3)$ nm, N2-H2A \cdots N1ⁱⁱ= 115.0° , Symmetry codes: ⁱ $-x+1/2, -y+3/2, -z$)与 4 个相邻的结构单元连接形成了二维平面结构，如图 2 所示。相邻的二维平面之间进一步通过弱分子间作用力形成三维超分子(Fig.S1)。



H atoms are omitted for clarity; Ellipsoids probability level: 30%; Symmetry codes: ⁱ $-x+1, -y+2, z$

图 1 化合物 **FcL** 的晶体结构

Fig.1 Crystal structure of compound **FcL**



Dashed lines represent hydrogen bonds

图 2 **FcL** 通过 N-H \cdots N 氢键形成二维网络结构

Fig.2 2D network structure of **FcL** formed by N-H \cdots N hydrogen bonds

2.2 电化学性质

2.2.1 **FcL** 的循环伏安行为

在饱和氮气的无水乙腈底液中，以 $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的四丁基高氯酸铵(TBAP)为支持电解质，用玻碳电极对 **FcL** 在 $0.00\sim 0.90$ V 电位范围内进行循环伏安测定，结果见图 3 和表 3。实验表明，化合物 **FcL** 在测试电位范围内，只有一对氧化还原峰，这可归属于化合物中 Fc/Fc^+ 电对的氧化还原。对比二茂铁，**FcL** 式量电位有较明显的负移，这可归于供电子基甲胺基的引入，二茂铁中心电子密度的增加，致使二茂铁中心更易氧化。保持测试液组成不变，改变电位扫描速度，进一步考察扫描速度对峰电流和峰电位的影响。由图 3 可见，随电位扫描速度的增加，**FcL** 的氧化峰与还原峰的电位差 ΔE_p 没有发生明显变化；同时，氧化峰电流与还原峰电流的比值 i_{pa}/i_{pc} 也基本为常数。根据电位差 ΔE_p 与 i_{pa}/i_{pc} 值可以判定， Fc/Fc^+ 电对发生的是准可逆过程。将数据作进一步处理，考察 i_{pa} 与 $v^{1/2}$ 的关系，可知 $i_{pa}\sim v^{1/2}$ 呈线性关系，说明 Fc/Fc^+ 电对在电极上的反应过程是受扩散控制的^[29]。

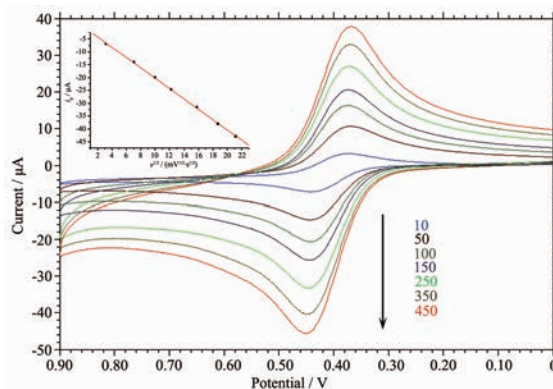


图 3 **FcL** 在乙腈溶液中不同扫速下的循环伏安行为及 i_{pa} 和 $v^{1/2}$ 之间的线性关系

Fig.3 CVs of **FcL** in CH_3CN at different scan rate and the relation between i_{pa} and $v^{1/2}$

2.2.2 **FcL** 对金属离子的电化学响应

FcL 中具有多 N 原子的结构特点，并且配位能力较强的甲胺基团距二茂铁中心较近，可以预见 **FcL** 与金属离子发生配位时，由于所配位的金属离子将会与带正电荷的处于氧化态的二茂铁中心产生空间的斥力作用，使得二茂铁中心的氧化变得困难，从而引起二茂铁中心氧化还原式量电位的阳极移动^[30]。为此，选择 $0.0\sim 0.9$ V 的电位范围，在 $100\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的电位扫描速度下，考察了 **FcL** 在乙腈溶液

表 3 FcL 和二茂铁的电化学数据

Table 3 Electrochemical parameters of FcL and ferrocene (1.0 mmol·L⁻¹)

Compound	E_{pa} / mV	E_{pc} / mV	ΔE_p / mV	E^0 / mV	i_{pa}/i_{pc}
ferrocene	482	401	81	441	1.04
FcL	447	375	72	411	1.19

$$E_p=(E_{pa}-E_{pc}), E^0=(E_{pa}+E_{pc})/2.$$

中对金属离子的电化学响应情况。

在 **FcL** 中逐渐加入过渡金属离子 Cu²⁺、Zn²⁺、Mn²⁺、Co²⁺、Ni²⁺和 Cd²⁺后,循环伏安变化表现为双峰行为(随金属离子的加入及量的增加,原配体二茂铁氧化还原中心的氧化还原峰逐渐消减,伴随在更高电位的新峰出现与逐渐增长)。从图 4 可以看到:当加入 Cu²⁺、Zn²⁺、Mn²⁺离子时,对化合物 **FcL** 的氧化还原峰电位产生明显的影响,加入 2 倍物质的量的

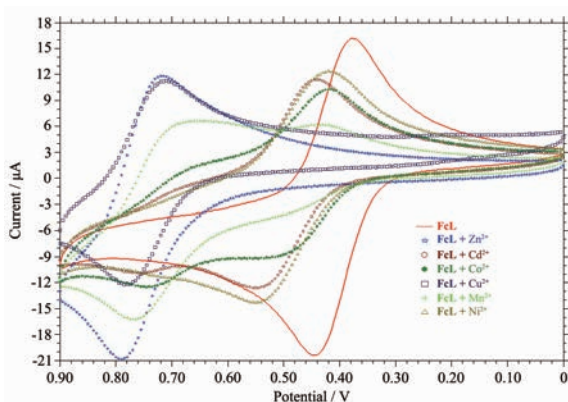


图 4 向 **FcL** 乙腈溶液中加入 2.0 倍物质的量的测试金属离子时的循环伏安行为

Fig.4 CVs of **FcL** upon addition of 2.0 times the amount of substance of selected metal cation in CH₃CN

Cu²⁺和 Zn²⁺可使原配体氧化还原峰完全消失,在高电位处出现的新峰得到完全的发展,这说明化合物 **FcL** 与 Cu²⁺、Zn²⁺离子发生了较强配位作用;而当加入 Co²⁺、Ni²⁺和 Cd²⁺离子时,虽然对应于 Fc/Fc⁺ 电对的循环伏安曲线也发生了明显的改变,但即便加入 5 倍物质的量的金属离子,对应双峰现象依然存在,实验表明延长测试时间亦可使高电位的新峰得以增长,推测这可能由于配体与该类金属离子作用相对较弱,或者对应于配位过程动力学的慢组装过程^[31]。

FcL 与各测试金属离子作用时,其二茂铁中心式量电位 E^0 的变化情况如表 4 所示。由于 Co²⁺、Ni²⁺和 Cd²⁺离子与 **FcL** 作用所产生新峰并不能够得到很好的发展,所以 E^0 的具体值从 CV 曲线中并不能够准确给出。对 Mn²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺离子式量电位变化值分别为 309、335 和 342 mV, ΔE^0 值大小顺序为: Mn²⁺<Cu²⁺<Zn²⁺, 这可以从金属离子半径变化顺序 (Mn²⁺<Cu²⁺<Zn²⁺) 来解释,因为较大的金属离子半径往往会给出较大的式量电位位移^[32]。从表中可以看出加入 Mn²⁺、Cu²⁺和 Zn²⁺后其式量电位变化值较为接近,这说明 **FcL** 与这几种金属离子配位后形成的配合模式相似,同时也说明配体与金属离子的配位稳定常数 K_{red} 均较大。

表 4 **FcL** 与各测试金属离子在以 0.1 mol·L⁻¹ 的四丁基高氯酸铵为支持电解质下的电化学响应

Table 4 Electrochemical response for **FcL** vs selected metal cations in acetonitrile in 0.1 mol·L⁻¹ tetrabutylammonium perchlorate

Receptor	ΔE^0 / mV					
	Mn ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺
FcL	309	—	—	335	342	—

$$E^0=E^0(\text{receptor+cation})-E^0(\text{free receptor}).$$

另外由公式 $\Delta E^0 = E_{HC}^0 - E_H^0 = [RT/(nF)] \ln (K_{red}/K_{ox})$ ^[30]可计算出 K_{red}/K_{ox} 值,即处于还原状态下配体与处于氧化状态下配体与金属离子间配位常数的比值。分别代入式量电位变化值,可以得到对 Mn²⁺、Cu²⁺和 Zn²⁺其 K_{red}/K_{ox} 值分别为 1.66×10^5 、 4.57×10^5 和 6.01×10^5 ,表明还原状态下的化合物 **FcL** 与这些过渡金属离子形成配合物的能力比它的氧化形式要

强。此外,这也表明调控化合物 **FcL** 二茂铁中心氧化还原状态可实现对这些过渡金属离子结合的开关控制,这对发展新型氧化还原型分子开关器件有着重要意义。

3 结 论

采用先缩合后还原的一锅反应法,以较高收率

得到了生物金属有机化合物 **FcL**。电化学金属离子识别性能研究表明, 该化合物对金属离子 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 具有较好的识别性能, 表现为二茂铁中心式量电位的阳极移动, 尤其对生命重要的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} , 其 ΔE^0 值分别达 335 和 342 mV, 这对于认识生命体中重要的氨基酸与微量金属离子间的作用机制有着潜在意义; 此外, **FcL** 对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 配位过程其 $K_{\text{red}}/K_{\text{ox}}$ 值在 $\sim 10^5$, 表明 **FcL** 在构筑新的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 氧化还原型分子开关器件中也有着重要价值。

Supporting information is available at <http://www.wjhx.cn>

参考文献:

- [1] Moriuchi T, Nomoto A, Yoshida K, et al. *J. Organomet. Chem.*, **1999**, **589**:50-58
- [2] Metzler-Nolte N. *Angew. Chem.*, **2001**, **113**:1072-1076
- [3] Fish R H, Jaouen G. *Organometallics*, **2003**, **22**:2166-2177
- [4] Itoh T, Shirakami S, Ishida N, et al. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2000**, **10**:1657-1659
- [5] Moriuchi T, Nomoto A, Yoshida K, et al. *Organometallics*, **2001**, **20**:1008-1013
- [6] Plenio H, Aberle C. *Organometallics*, **1997**, **16**:5950-5957
- [7] Sheehy M J, Gallagher J F, Yamashita M, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2004**, **689**:1511-1520
- [8] Kealy T J, Pauson P L. *Nature*, **1951**, **168**:1039-1040
- [9] van Staveren D R, Metzler-Nolte N. *Chem. Rev.*, **2004**, **104**:5931-5986
- [10] Sun B, Ou Z P, Meng D Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2014**, **53**:8600-8609
- [11] Corry A J, Goel A, Alley S R, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2007**, **692**:1405-1410
- [12] Xu Y M, Kraatz H B. *Tetrahedron Lett.*, **2001**, **42**:2601-2603
- [13] ZHU Jia-Li (朱佳丽), ZHANG Xiu-Feng (张秀凤), FANG Yuan-Yuan (房媛媛), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (无机化学学报)*, **2013**, **29**(1):199-205
- [14] Ikhile M I, Ngila J C. *Chinese J. Inorg. Chem. (无机化学学报)*, **2015**, **31**(10):2079-2088
- [15] ZHANG Xin (张鑫), QIN Yan-Zhi (秦言智), XIAO Fei (肖飞), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (无机化学学报)*, **2012**, **28**(5):1015-1018
- [16] Moriuchi T, Nomoto A, Yoshida K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**:68-75
- [17] Maricic S, Frejd T. *J. Org. Chem.*, **2002**, **67**:7600-7606
- [18] Gallagher J F, Kenny P T M, Sheehy M J. *Inorg. Chem. Commun.*, **1999**, **2**:200-202
- [19] Huang H, Mu L J, He J Q, et al. *J. Org. Chem.*, **2003**, **68**:7605-7611
- [20] HAN Qian-Wei (韩前伟), ZHU Xiao-Qing (朱晓晴), HU Xu-Bo (胡旭波), et al. *Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报)*, **2002**, **23**(11):2076-2079
- [21] Goel A, Brennan N, Brady N, et al. *Biosens. Bioelectro.*, **2007**, **22**:2047-2050
- [22] Fang Y, Zhou Y, Rui Q Q, et al. *Organometallics*, **2015**, **34**:2962-2970
- [23] Romero T, Orenes R A, Tárraga A, et al. *Organometallics*, **2013**, **32**:5740-5753
- [24] Li C T, Cao Q Y, Li J J, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2016**, **449**:31-37
- [25] Manivannan R, Elango K P. *J. Organomet. Chem.*, **2015**, **799-800**:99-107
- [26] Liu W, Zheng H J, Du L Z, et al. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2010**, **636**:236-241
- [27] Wang M C, Hou X H, Chi C X, et al. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2006**, **17**:2126-2132
- [28] Sheldrick G M. *SHELX-97, Program for the Solution and the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [29] Liu W, Li X, Li Z Y, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**, **10**:1485-1488
- [30] Beer P D, Gale P A, Chen G Z. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**:1897-1910
- [31] Miller S R, Gustowski D A, Chen Z H, et al. *Anal. Chem.*, **1988**, **60**:2021-2024
- [32] Reynes O, Maillard F, Moutet J C, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2001**, **637-639**:356-363