

稀土金属有机配合物化学 60 年

钱长涛* 王春红 陈耀峰*

(中国科学院上海有机化学研究所 金属有机国家重点实验室 上海 200032)

摘要 60 年来稀土金属有机配合物化学取得重要发展. 辅助配体从环戊二烯基, 五甲基环戊二烯基, 茚基发展到各种非茂配体, 如双酚, β -二亚胺, 胍基, 脒基等. 配合物的种类从简单的三茂稀土配合物发展到各种形式的二茂稀土配合物和单茂稀土配合物. 非茂配体的应用不仅拓展了稀土金属有机配合物的结构种类, 还极大推动稀土金属有机配合物在分子和有机合成中的应用. 稀土金属有机配合物可有效催化烯烃均聚与共聚, 共轭双烯烃以及极性单体的选择性聚合. 稀土金属有机配合物还能催化氢化, 氢胺化和膦氢化等重要有机反应. 本文对稀土金属有机配合物化学过去 60 年的发展进行综述.

关键词 稀土金属有机配合物; 镧系金属配合物; 配体设计; 合成; 催化

Sixty Years of the Chemistry of Rare-earth Organometallic Complexes

Qian, Changtao* Wang, Chunhong Chen, Yaofeng*

(State Key Laboratory of Organometallic Chemistry, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032)

Abstract Rare-earth elements include scandium, yttrium and fifteen lanthanides. Since Wilkinson and Birmingham reported the first example of rare-earth organometallic complex, the chemistry of rare-earth organometallic complexes has had a great advance during the past sixty years. A variety of Cp containing rare-earth metal complexes, including mono-Cp, bis-Cp, and tri-Cp complexes, have been synthesized. Variation of the size of substituent on Cp ring, introducing the nitrogen or oxygen containing pendant arm to Cp ring or using ansa bis-Cp ligands make the synthesis and stabilization of these three types of rare-earth metal Cp complexes available. The Cp related ligands, such as indenyl and fluorenyl, also have been applied for the rare-earth organometallic complexes. From 1990's, there was a tendency to explore the rare-earth organometallic complexes with ancillary ligands beyond Cp and its derivatives in order to search for more efficient rare-earth metal catalysts. Non-Cp ligands, such as biphenolates, β -diketimines, amidinates, guanidinates, etc. have been introduced into the chemistry of rare-earth organometallic complexes, and a larger number of non-Cp rare-earth organometallic complexes have been synthesized and characterized. The application of non-cyclopentadienyl ligands not only resulted in the rare-earth organometallic complexes with new structural features, but also the catalysts with high activity and high selectivity for the polymer synthesis and organic synthesis. The rare-earth organometallic complexes catalyze homo- and co-polymerization of olefins as well as specific polymerization of dienes and polar monomers. The discovery of the catalytic system composed of the neutral rare-earth metal dialkyls/borate enables to synthesize some interesting polymers which are difficult to be prepared by using other catalytic system. The rare-earth organometallic complexes are also able to catalyze some important organic reactions, such as hydroamination, hydrophosphinylation, and hydroalkoxylation, etc. Different from the late-transition metal catalyzed organic reactions, most of the rare-earth metal catalyzed ones do not involve oxidative addition and reductive elimination steps. The review describes some important developments of the chemistry of rare-earth organometallic complexes in the past sixty years.

Keywords rare-earth organometallic complex; lanthanocene; ligand design; synthesis; catalysis

1 引言

稀土金属包括钪、钇及镧系金属共 17 种元素. 稀土的“命名”是一种历史误会, 由于它的氧化物很晚才被发现而造成的. 许多稀土元素在地壳中的储量如钴、铅一样丰富, 最少储量的重稀土元素铽也比银、汞及贵金属来得普通^[1]. 中国更是具有得天独厚的丰富稀土资源, “稀土”不稀是国宝. 稀土金属在元素周期表中排在 IIIB 族, 其中镧系金属具有 f 壳层, 大部分稀土元素在其配合物中通常为三价氧化态. 稀土金属有机配合物的性

质既不同于 d 族过渡金属有机配合物, 更有别于主族金属有机配合物. 稀土金属离子半径大、配位数高, 更有利于底物的配位和活化. 4f 轨道由于受到极强的屏蔽作用不参与成键, d 族的 18 电子规则在稀土金属有机化学中不适用, 也不易发生 d 族过渡金属有机配合物化学中常见的氧化加成和还原消除反应. 稀土元素虽属于副族元素, 但稀土-碳 σ 键、稀土-氮 σ 键却具有较强的离子性, 有好的反应活性. 稀土离子属于硬 Lewis 酸, 易于和含 N、O 原子的硬碱配体配位, 表现出强的亲氧

* E-mail: qianct@sioc.ac.cn; yaofchen@mail.sioc.ac.cn

Received June 3, 2014; published July 7, 2014.

性,而与有机膦、烯烃及一氧化碳等软碱配位作用弱。

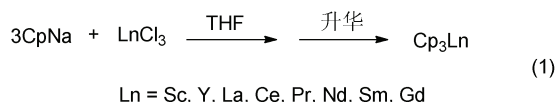
自从1954年Wilkinson等首次报道三茂稀土金属有机配合物以来,稀土金属有机化学经历了20世纪60~70年代鲜为人知,80年代方兴未艾和90年代的蓬勃发展阶段。本文对稀土金属有机配合物化学过去60年的发展进行综述^[2,3],全文分两大部分:茂稀土金属有机配合物化学和非茂稀土金属有机配合物化学。对于二价稀土金属配合物化学,Evans教授已做很好的综述^[3d],所以在本文中就不再专门叙述。

2 茂稀土金属有机配合物化学

在稀土金属有机配合物中,环戊二烯基及其衍生物是应用最早和最为广泛的支撑配体。从1954年开始到现在,人们已经合成了许多茂稀土金属有机配合物。它们大致可分为三类:三茂稀土金属配合物 Cp_3Ln (Cp =环戊二烯基及其衍生物),二茂稀土金属有机配合物 Cp_2LnX 和单茂稀土金属有机配合物 $\text{CpLn}(\text{X})(\text{Y})$ 。

2.1 三茂稀土金属有机配合物

1954年,Wilkinson等^[4,5]报道通过稀土氯化物与茂钠在THF中反应获得三茂稀土金属有机配合物[式(1)],首次实现了稀土金属有机配合物的合成。它们的固态结构是多聚体,聚合物的结构依赖于稀土离子的尺寸和环戊二烯基上的取代基大小。例如 Cp_3La ^[6a]和 Cp_3Nd ^[6b]是多聚体,其中每一个金属离子和三个 η^5 的 Cp^- 配体以及一个 $\eta^2:\eta^2$ 的桥联 Cp 配体配位,而在小离子半径的镧三茂配合物中,镧离子和桥联 Cp 配体采用 $\eta^1:\eta^1$ 模式配位^[7]。增加配体的位阻,配合物则为四聚体结构,如 $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_3\text{La}$ ^[8a]和 $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_3\text{Nd}$ ^[8b]。其中每一个金属离子和三个 $(\text{MeC}_5\text{H}_4)^-$ 配体以 η^5 配位,和第四个桥联 $(\text{MeC}_5\text{H}_4)^-$ 配体以 η^1 配位。进一步增大茂环上取代基的体积或采用取代基的杂原子(O, N)和稀土离子的分子内配位,人们成功合成得到单体形式的三茂稀土配合物,如 $(\text{tBu-C}_5\text{H}_4)_3\text{La}$ ^[9], $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3]\text{Sm}$ ^[10], $(\text{Me}_5\text{C}_5)_3\text{Sm}$ ^[11], $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)_3\text{La}$ ^[12] 和 $(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)_3\text{La}$ ^[13]。以多聚体形式存在的三茂稀土金属配合物容易与Lewis碱,如THF, Py, CH_3CN , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ 和 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC}$ 等配位并破坏桥联结构而生成单体形式的稀土三茂配合物 $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}(\text{THF})$, $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}(\text{NCCH}_3)_2$ ^[14] 和 $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}(\text{NCCH}_2\text{CH}_3)_2$ ^[15]等。



三茂稀土配合物结构简单,反应活性较低,较长时间里人们忽视了对它们反应性能的研究。直到1987年钱长涛等发现 $\text{Cp}_3\text{Ln}/\text{NaH}$ 双组分体系是优良的还原剂和有效的催化剂^[16]。在温和条件下能顺利还原烯烃,且对多烯烃还原有良好的区域选择性^[17,18],有效还原有机

杂原子氧化物^[19]以及催化芳烃卤化物与乙烯基卤化物还原脱卤^[20],有效催化末端烯烃异构化生成内烯烃,对含硫底物催化剂也不失活^[21,22]。1991年Evans等首次成功合成了含有大位阻五甲基环戊二烯基配体的三茂稀土配合物 $(\text{C}_5\text{Me}_5)_3\text{Sm}$ 。立体位阻拥挤的 $(\text{C}_5\text{Me}_5)_3\text{Sm}$ 易发生 $\pi-\sigma$ 重排,生成的 $\text{Sm}-\text{C}$ σ 键易发生对不饱和小分子,如CO, PhCN 和 PhNCO 等的加成反应,以及催化乙烯聚合(图1)^[23~26]。它还能进行立体位阻诱导的还原反应^[27],在还原反应中金属离子价态不变,配体五甲基环戊二烯发生偶联给出电子。

周锡庚等发现立体位阻较小的三茂稀土配合物与一些不饱和小分子同样能发生加成反应。如三茂钇 (Cp_3Y) 与二苯基乙烯酮、二苯甲酮、碳化二亚胺等在甲苯中顺利进行加成反应,继而进行氢迁移、异构化或脱质子反应。在茂稀土金属配合物的茂环上成功引入中性、单阴离子或者双阴离子的侧链,实现了茂环官能团化^[28~30]。其反应的关键一步仍是 Cp_3Y 首先发生 $\pi-\sigma$ 重排,然后小分子插入 $\text{Y}-\text{C}$ σ 键(图2)。

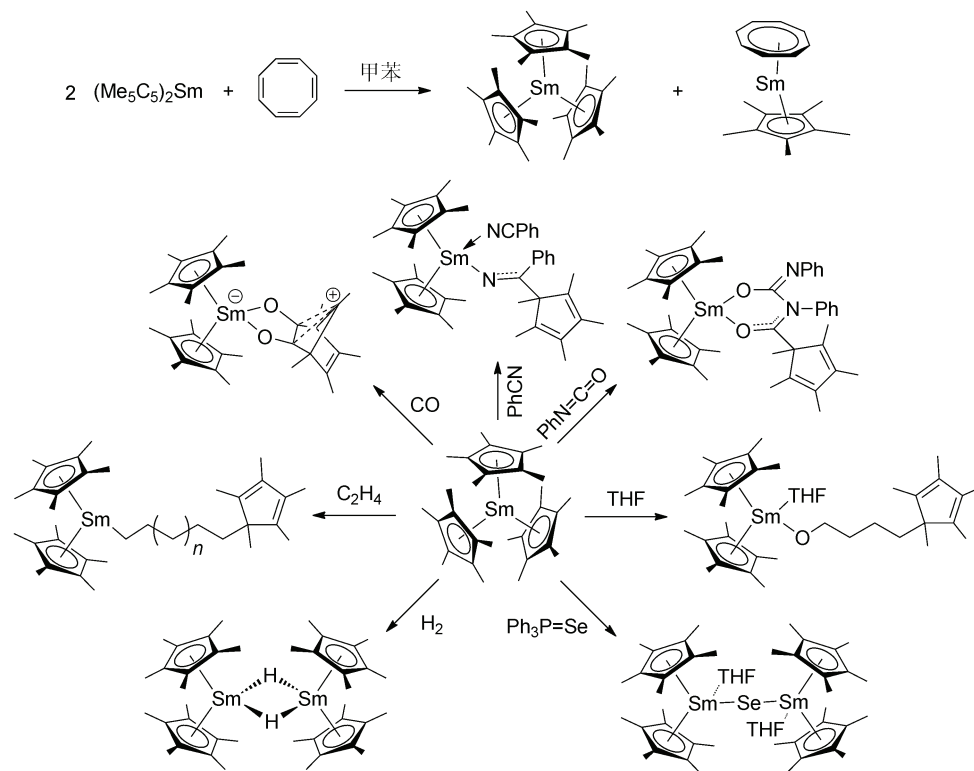
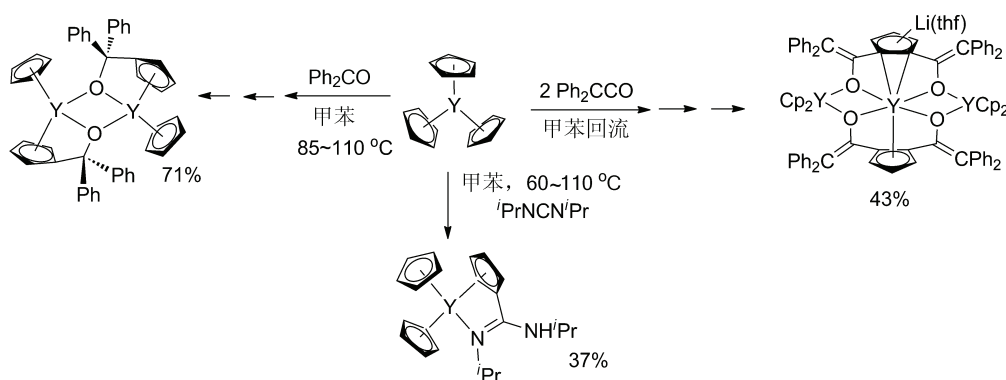
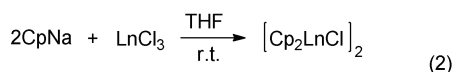
2.2 二茂稀土金属有机配合物

2.2.1 二茂稀土金属氯化物

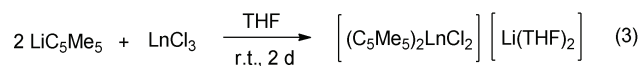
二茂稀土金属有机配合物 Cp_2LnX 含有轴向 $\text{Ln}-\text{X}$ σ 键,当X为C, N或H时 $\text{Ln}-\text{X}$ 键能对许多不饱和键进行加成反应,所以 Cp_2LnX 的反应化学非常丰富。二茂稀土氯化物是含 $\text{Ln}-\text{C}$, $\text{Ln}-\text{N}$ 和 $\text{Ln}-\text{H}$ σ 键配合物的母体,Dubeck等^[31]在1963年报道了 Cp_2LnCl 的合成[式(2)]。有别于 Cp_3Ln 的多聚结构, Cp_2LnCl 是氯桥联的二聚体。

采用简单的茂配体合成大离子半径轻稀土的二茂氯化物未获成功,如何稳定二茂轻稀土氯化物是早期稀土金属有机化学研究的重要课题之一。策略之一是增加配体的位阻,在配位空间上满足稀土离子的配位需求。在这方面,Evans等采用大位阻配体-五甲基环戊二烯基 $(\text{C}_5\text{Me}_5)^-$ 实现了包括轻稀土的全系列二(五甲基环戊二烯基)稀土氯化物的合成[式(3)]^[32~37]。这些含五甲基环戊二烯基的稀土氯化物可溶于非极性溶剂,有利于进一步合成高反应活性的不含溶剂配位的稀土金属有机配合物。而Lappert等则采用含两个大位阻 Me_3Si 取代基的环戊二烯基做配体成功地稳定了La, Ce, Pr, Nd的二茂氯化物^[38]。

几乎在 $(\text{C}_5\text{Me}_5)^-$ 被引入稀土金属有机化学的同时,Tsutsui和钱长涛等采用桥联双环戊二烯基做配体,通过降低环戊二烯基的运动度,成功地稳定了轻稀土氯化物,所采用的配体要比五甲基环戊二烯容易合成^[39~41]。钱长涛等进而又发展出含杂原子的桥联茂配体^[42~47],提高了它们的反应性能和用于高选择性合成手性稀土金属有机配合物。硅原子桥联双茂配体 $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2]^{2-}$ 和 $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2(\text{C}_5\text{H}_3^t\text{Bu})]^{2-}$ 虽然也能稳定轻稀土离子,但得不到中性配合物^[48,49]。

图1 $(C_5Me_5)_3Sm$ 的反应化学Figure 1 Reactivity of $(C_5Me_5)_3Sm$ 图2 Cp_3Y 与不饱和小分子的反应Figure 2 Reactions of Cp_3Y with unsaturated substrates

$Ln = Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb \text{ and } Lu$



含氧桥联双茂稀土氯化物含有分子内配位键, 在有机溶剂中具有良好的溶解性能, 它与 NaH 组成的双组分体系是良好的还原剂(图3)^[50-52]。

钱长涛等率先将 2-甲氧乙基和 N,N -二甲胺基乙基取代的环戊二烯基和茚基配体引入稀土金属有机化学领域^[53,54], 实现了离子半径最大的二茂镧氯化物的合

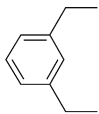
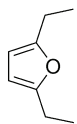
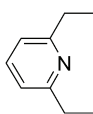
成, 以及合成了二茂稀土金属羰基钴离子对配合物(图4)^[55,56]。配体上的杂原子 O, N 与稀土金属离子的分子内配位大大提高了茂稀土金属有机配合物的稳定性, $(MeOCH_2CH_2C_5H_4)_2LnCl$ 与水反应生成相应的氢氧化物, 而 $Ln-C \pi$ 键不断裂。2-乙基硫乙基环戊二烯基稀土金属配合物中的配位硫原子可以被空气选择性氧化生成硫酮, 而 $Ln-C \pi$ 键也不变化^[57]。双(2-甲氧乙基茚基)稀土氯化物(包括半径最大的镧)也可以方便地合成得到^[58], 茚基的引入使配合物产生了手性, 相应的二茚基配合物存在对映和非对映立体异构体, 以及构象异构体。他们还合成了 N,N -二甲胺基乙基侧链的茚基二价稀土配合物^[59]。

配体侧链杂原子分子内配位作用导致配合物化学性质改变的另一例证是王绍武等发现含氮侧链茚基稀土金属胺化物在甲苯回流条件下发生 Ln—N 键均裂, 通过自由基反应实现中心金属离子从 Yb³⁺ 到 Yb²⁺ 的还

原. 该反应可以扩展到其它含杂原子侧链的 π 配体(图 5) [60~63]. 这一发现不仅为研究杂原子的配位诱导还原反应提供重要借鉴, 而且也为合成低价稀土配合物提供了一个新方法.

表 1 [C₅H₄XC₃H₄]LnCl 中不同桥链 X 对稳定轻稀土离子的影响

Table 1 Effect of the bridging unit on the stability of [C₅H₄XC₃H₄]LnCl

桥联 X	稳定轻稀土种类	文献
$-(CH_2)_3-$	La, Pr, Nd	[39~41]
$-(CH_2)_5-$	Sm	[42]
	La, Pr, Nd	[43]
$-(CH_2CH_2OCH_2CH_2)-$	Nd	[44, 47]
	La, Pr, Nd	[45]
$-(CH_2CH_2NCH_2CH_2)-$ Me	Nd	[46a]
	La, Pr, Nd	[46b]

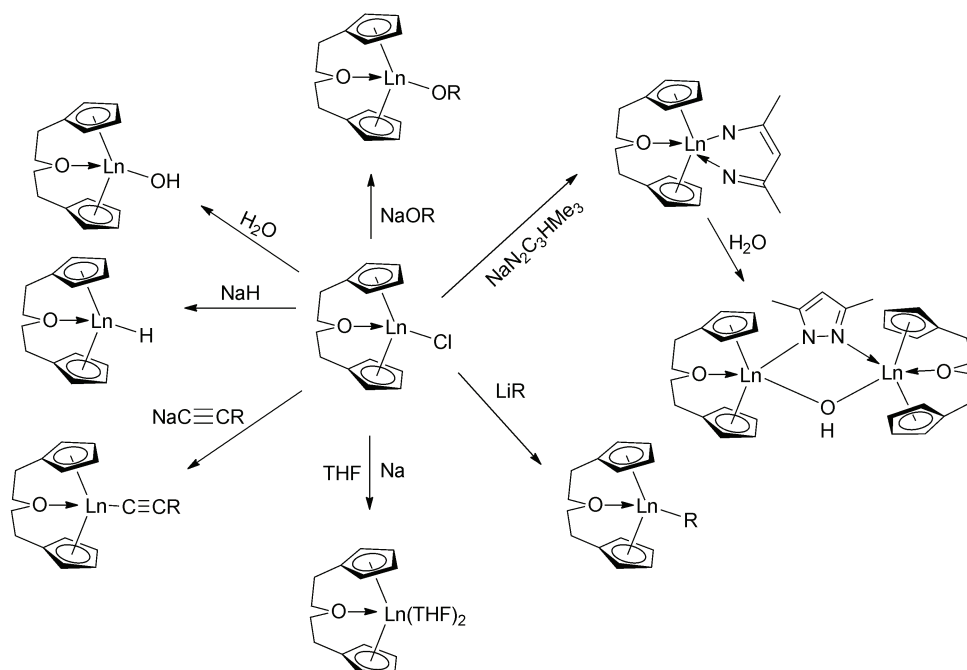


图 3 [(C₅H₄)CH₂CH₂OCH₂CH₂(C₅H₄)]LnCl 的反应化学

Figure 3 Reactivity of [(C₅H₄)CH₂CH₂OCH₂CH₂(C₅H₄)]LnCl

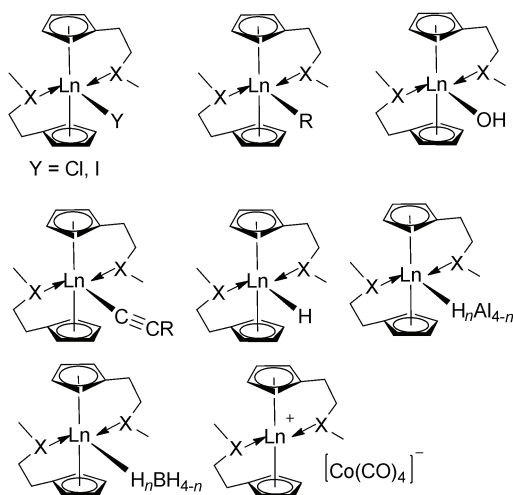


图4 含配位侧链的二茂稀土金属有机配合物

Figure 4 Rare-earth metal complexes of cyclopentadienyl ligands bearing pendant arms

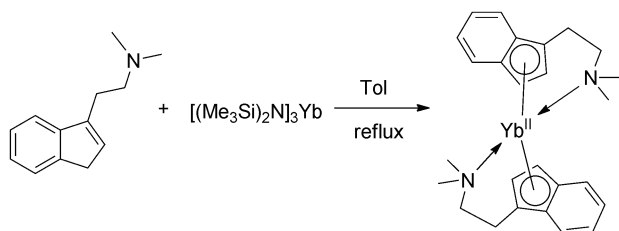


图5 配位侧链导致的还原反应

Figure 5 Reductive reaction induced by the pendant arm

2.2.2 二茂稀土金属烷基和胺基配合物

含 Ln—C 和 Ln—N σ 单键的配合物十分活泼, 能进行小分子插入反应和催化众多有应用价值的有机反应. 这类配合物通常采用 Cp_2LnCl 或 $\text{Cp}_2\text{LnCl}\cdot\text{THF}$ 在 THF 中与相应的格氏试剂或有机锂试剂的复分解反应制备. Tsutsui 等^[64]通过 Cp_2LnCl 与 MeLi 反应首次合成得到二茂稀土金属甲基配合物, 据称合成得到的是溶剂游离的单体. 但众多的二茂稀土甲基配合物是先合成烷基铝稳定的二茂稀土甲基配合物, 然后加入 Lewis 碱, 如吡啶攫取烷基铝得到二聚体^[65], 如图 6 所示.

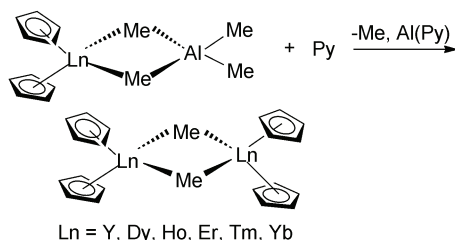
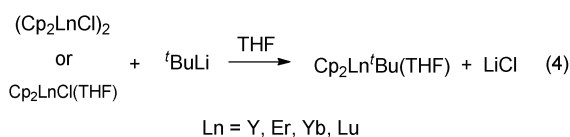


图6 二茂稀土甲基配合物的合成

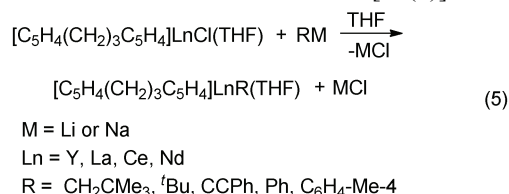
Figure 6 Synthesis of bis(cyclopentadienyl) rare-earth metal methyl complexes

Lappert 对二茂钪甲基配合物进行了 NMR 研究,

并对它的单晶进行了 X-ray 衍射分析, 证明它是甲基桥联的二聚体. 将它溶于 THF, 或通过 $\text{Cp}_2\text{LnCl}\cdot\text{THF}$ 与 MeLi 在 THF 中反应均能得到含 THF 配位的单体结构产物 $\text{Cp}_2\text{LnMe}(\text{THF})$ ^[66,67]. 采用位阻较大的叔丁基作 σ 配体, Evans 获得稀土叔丁基配合物[式(4)]^[68,69]. 这些配合物在 80 °C 以下是热稳定的, 加热到 200 °C 才明显发生 β -H 消除反应^[70]. 含有新戊基^[67], 苄基^[67,71], (三甲基)甲基^[72~74]和二(三甲基硅)甲基^[75]的稀土烷基配合物被合成得到. 二(三甲基硅)甲基阴离子没有 β -H 原子和 β -C 原子, 排除了发生 β -H 和 β -Me 消除的可能性. 该配体的大立体位阻也有效阻止 Lewis 碱与中心金属离子的配位, 而且含该配体的稀土配合物在脂肪族溶剂中有较好的溶解度, 所以被较多地用为稀土配合物的烷基配体^[76~78].



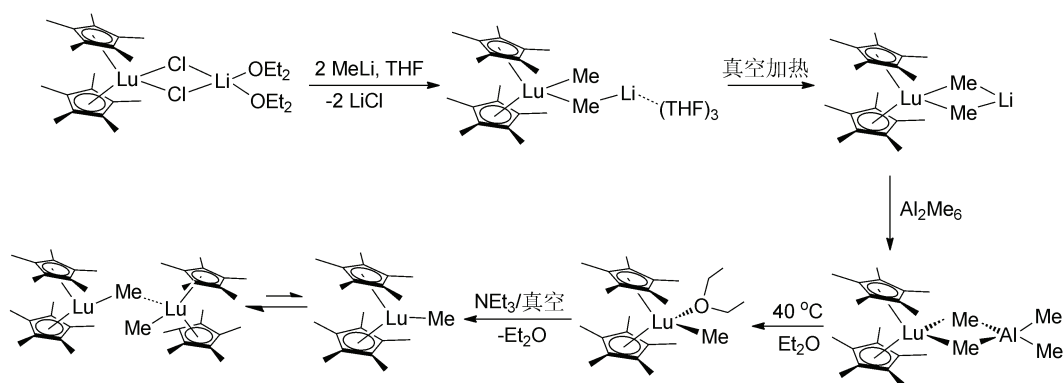
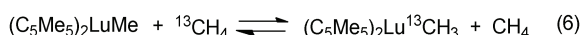
Evans, Andersen 和沈琪等合成了多种取代环戊二烯基稀土金属烷基配合物, $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{YR}]_2$ ($\text{R} = {}^n\text{Bu}$, C_8H_{17}), $[(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{Y}(\mu\text{-Me})]_2$, $[(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_2\text{Er}^n\text{Bu}]_2$ 和 $[(^t\text{BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Ln}(\mu\text{-Me})]_2$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$, Nd)^[79,80]. 具有柄型结构的二茂稀土烷基、芳基和炔基配合物按[式(5)]^[81]合成.



Ballard 等于 1978 年首先报道二茂稀土金属烷基配合物 $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{R}')_2\text{LnR}]_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}$, Er ; $\text{R} = \text{Me}$, ${}^n\text{Bu}$, AlMe_3 ; $\text{R}' = \text{H}$, Me , Et , SiMe_3)可催化乙烯聚合, 活性中等 $[5 \sim 82 \text{ g}/(\text{mmol}\cdot\text{h}\cdot\text{atm})]$. 以 $(\text{C}_5\text{H}_5)^-$ 为配体的稀土催化剂往往寿命短, 在非极性溶剂中溶解度低, 易分解, $(\text{C}_5\text{H}_5)^-$ 基团还会发生 C—H 键活化. 采用 $(\text{C}_5\text{Me}_5)^-$ 作配体, 这些问题得到解决. $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{LuMe}]_2$ 能进行多种 C—H 键和 C—C 键活化反应^[82~84], 但它的合成比较复杂, 如图 7 所示. 镧甲基配合物在固态是不对称的二聚体, 在环己烷溶液中存在单体和二聚体的平衡.

五甲基环戊二烯基稀土甲基配合物能活化甲烷的 C—H 键[式(6)], 反应速度强烈依赖于中心金属的离子半径, Sc(单体)^[33,85], Lu(二聚体)^[84]和 Y(二聚体)^[83,86]的反应速度比值为 1 : 50 : 250.

用硅桥联双(四甲基环戊二烯基) $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2]^{2-}$ 代替 $(\text{C}_5\text{Me}_5)^-$ 的柄型稀土烷基配合物也被合成得到^[87~91]. 这些配合物一方面具有 $(\text{C}_5\text{Me}_5)^-$ 配体的优点, 如溶解度高和位阻大, 另一方面由于柄型结构关系, 两个 $(\text{C}_5\text{Me}_4)^-$ 之间的二面角较大, 使中心金属配位空间

图7 $[(C_5Me_5)_2LuMe]_2$ 的制备Figure 7 Synthesis of $[(C_5Me_5)_2LuMe]_2$ 

增大, 显示更高的催化活性. Marks 等还在 Me_2Si 桥联的环戊二烯基上引入手性基团 R^* ($R^* = (+)$ -新薄荷基, $(-)$ -薄荷基, $(-)$ -苯基薄荷基) 合成得到柄型手性稀土配合物^[92-95], 如图 8 所示. 这些柄型手性稀土配合物可催化烯胺的分子内不对称氢胺化反应生成手性吡咯类化合物, 对映选择性可达到 74%. Marks 等后来又合成了二甲基硅桥联八氢芴和 $(-)$ -薄荷基取代环戊二烯基 C_1 对称手性稀土胺基或烷基配合物^[96-99], 这些配合物可以催化简单烯胺, 氨基共轭双烯和 1,2-二取代氨基烯的分子内不对称氢胺化反应, 对映选择性分别为 67%, 71% 和 68%.

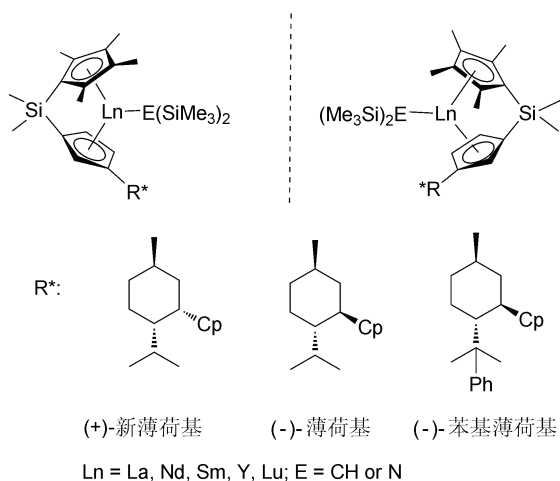


图8 含手性取代茂配体的柄型稀土金属配合物

Figure 8 Ansa rare-earth metal complexes with cyclopentadienyl ligands bearing chiral substituent

钱长涛等合成得到 C_s 和 C_1 对称的柄型稀土金属有机氯化物、胺基和烷基配合物, 并发现桥链种类明显影响稀土氯化物的配位模式以及 π 配体与中心金属之间的成键模式. 硅桥联的稀土氯化物在固态是中性的二聚体, 而不是通常的螯合配位模式(图 9)^[100,101]; 当桥联原子为碳原子时配位模式完全改变, 生成“ate”型稀土氯

化物 $[Ph_2C(C_5H_5)(C_{13}H_8)LnCl_2][Li(THF)_2]$, 其硼氢化物也是“ate”型配合物^[102,103]. 上述二种形式的氯化物与 $LiN(SiMe_3)_2$ 或 $LiCH(SiMe_3)_2$ 反应生成稀土胺基配合物或烷基配合物. 这些配合物以常见的螯合配位方式与中心金属离子配位, 苄基采用 η^3 的配位模式, 而环戊二烯基采用 η^5 的配位模式. 研究发现这些配合物可以单组分高效催化极性单体聚合.

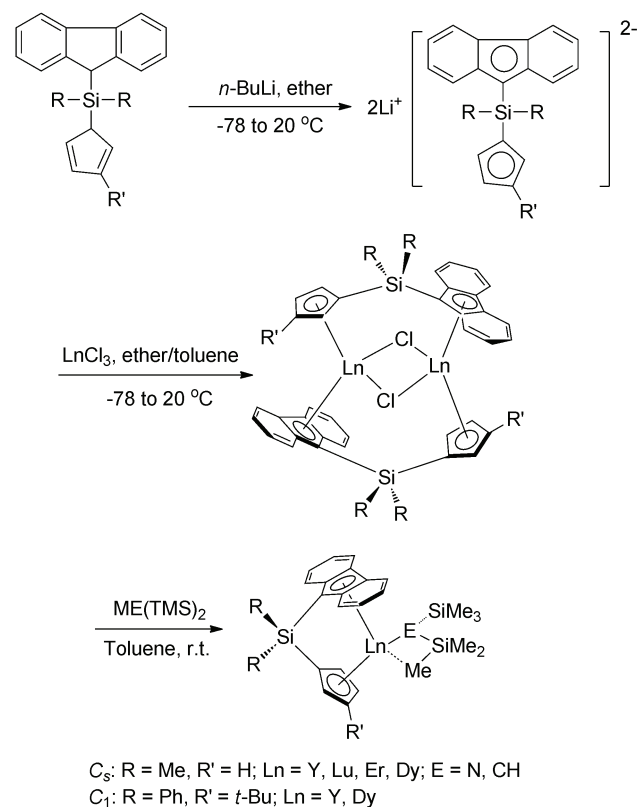


图9 硅桥联芴基环戊二烯基稀土金属配合物的合成

Figure 9 Synthesis of silylene-bridged fluorenyl cyclopentadienyl rare-earth metal complexes

钱长涛等按图 10 所示合成了 C_2 对称的稀土氯化物, 发现桥链中配位性杂原子的存在能有效提高合成平面

手性二茚基稀土配合物的立体选择性^[104]. 氯化物的手性外消旋体的比例比相应的二茚基配合物有很大的提高, *rac/meso* 达到 6:1. 将纯的 *rac* 异构体溶解在 THF 中又出现 *rac* 和 *meso* 两种异构体, 比例仍为 6:1, 说明这两种异构体在 THF 溶液中可以相互转换. 1,1'-3-氧代五亚甲基桥联双茚基稀土金属氯化物(*rac/meso*=6:1)与烷基或者胺基锂盐在甲苯中反应, 以中等产率得到相应的单一外消旋烷基或胺基配合物(图 10)^[105,106], 无 *meso* 异构体生成. 立体选择性高的主要原因可能是由于桥链中的氧原子与中心金属离子配位使配合物具有较大刚性所导致. 这些 C_2 对称的外消旋稀土烷基和胺基配合物催化甲基丙烯酸聚合得到以等规结构为主的聚合物^[106]. Anwender 等的研究结果从反面印证了桥链中的氧原子与中心金属离子配位对提高选择性的重要性. 他们合成硅原子桥联双茚基铈胺基配合物时得到的产物中 *rac/meso* 为 3:1^[107].

2.2.3 二茂稀土金属氢化物

过渡金属氢化物在很多重要有机化学反应中被用

作试剂和催化剂, 它们的合成和反应化学在金属有机化学中占有重要地位, 然而稀土金属氢化物的研究直到 20 世纪 80 年代才起步. 合成二茂稀土金属氢化物一般有三种方法.

(1) 二茂稀土烷基配合物的热解反应. 1981 年 Schumann 等报道 $Cp_2Lu^tBu(THF)$ 在 200 °C 下热解, 通过 β -氢消除生成稀土金属氢化物^[108]. 次年这一反应就发展成为合成稀土金属氢化物的实验室方法, 一些其它氢化物通过该方法被合成得到并经单晶 X-射线衍射表征.

(2) 稀土—碳 σ 键的复分解反应. 室温和常压下稀土烷基配合物和氢气的反应被广泛用于合成茂稀土氢化物. Evans 于 1986 年指出 $Ln-C$ 键的氢解反应依赖于溶剂的性质和烷基配体的立体位阻^[109], $[Cp_2Ln(\mu-CH_3)]_2$ 与 H_2 在 Tol/THF 为 10:1 的溶剂中反应速度最快, 而 $Cp_2Lu^tBu(THF)$ 在纯甲苯中反应速度最快[式(7)]. 用硅烷代替氢气使反应更容易操作, 在实验室合成稀土氢化物中被经常采用[式(8)]^[110].

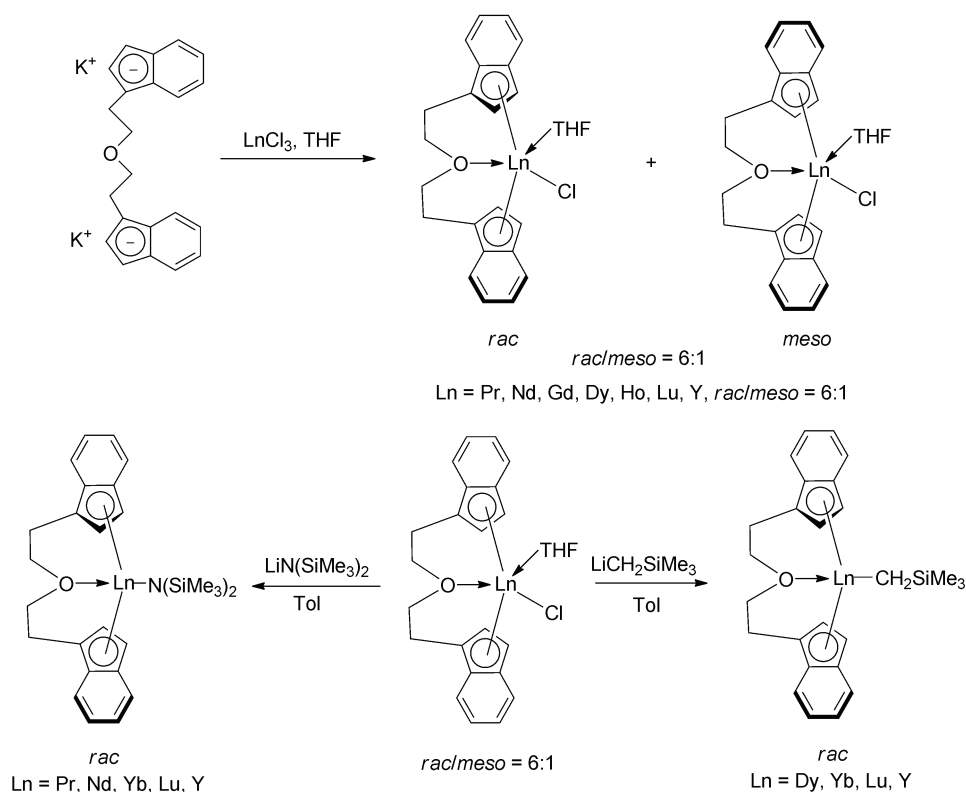
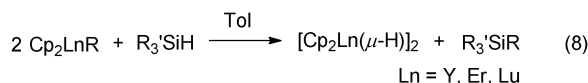
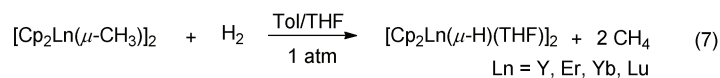
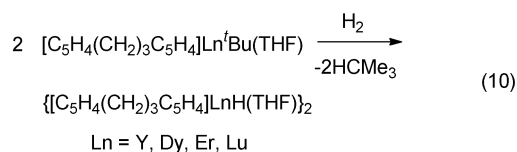
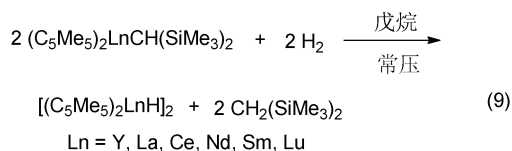


图 10 1,1'-(3-氧代-五亚甲基)双茚基稀土金属配合物的合成

Figure 10 Synthesis of 1,1'-(3-oxapentamethylene) bis(indenyl) rare-earth metal complexes



单晶 X-射线衍射测定了二茂稀土氢化物的分子结构^[111], 它们是中心对称的含氢桥的二聚体. 通常中心金属离子还配位一个 THF 分子, 生成 9 配位的配合物 $[\text{Cp}_2\text{Ln}(\mu\text{-H})(\text{THF})]_2$. 除中性二聚体外, 还有三核稀土金属阴离子与溶剂配位的碱金属阳离子形成的离子对结构, 如 $[\text{Li}(\text{THF})_x]\{\text{Cp}_2\text{LnH}\}_3\text{Cl}$ 和 $[\text{Na}(\text{THF})_6]\{\text{Cp}_2\text{LnH}\}_3\text{Cl}$ ^[112]. 1982 年合成得到了二(五甲基环戊二烯基)镱氢配合物^[113], 发现它能与苯和甲烷等惰性底物进行反应^[82,84]. $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{LuH}]_2$ 的制备是通过甲基配合物氢解反应来实现, 后来发现氢解二(三甲基硅)甲基配合物也能合成氢化物[式(9)]. 生成的稀土金属氢化物是不含溶剂配位的二聚体, 其中钐氢化物的结构经单晶 X-射线衍射分析确认^[114]. 它们在非极性溶剂中有中等程度的溶解度, 并被用于一些计量和催化反应中, 如烯烃齐聚, 烯烃氢化以及 C—H 键活化等. 将含有桥联环戊二烯的稀土金属烷基配合物氢解, 同样生成相应的氢化物[式(10)]^[115].



(3) 稀土氯化物和氢化钠的盐消除反应. 上述两种合成方法的起始原料都是稀土烷基配合物, 而烷基配合物一般需要经氯化物来合成, 能否直接从氯化物一步合成氢化物? 1988 年钱长涛等用过量氢化钠和二茂镱氯化物反应, 方便地合成了二茂镱氢化物 $[\text{Cp}_2\text{LuH}(\text{THF})]_2$ ^[111]. 单晶 X-射线衍射分析显示其是含有氢桥的溶剂化的二聚体. 通过氢化钠和氧代五亚甲基桥联双环戊二烯基稀土氯化物反应也可以合成相应的稀土金属氢化物^[116], 如图 11 所示. 这些氢化物是溶剂游离的二聚体, 配体桥链中的氧原子与中心金属离子配位生成分子内配位键.

2.3 单茂稀土金属有机配合物

单茂稀土金属有机配合物可含有两个活泼 σ 键, 使其具有一些三茂和二茂稀土金属有机配合物所不具有的反应性能. Dubeck 等^[117]在 1963 年报道了单茂稀土二氯化物的合成[式(11)], 但是他们合成单茂轻稀土二氯化物的努力未获成功.

Teuben 等采用 $(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)^-$ 代替 $(\text{C}_5\text{H}_5)^-$ 合成得到单茂轻稀土二溴化物 $(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)\text{LnBr}_2(\text{THF})_3$ (Ln = La, Ce)^[118]. 采用 $(\text{C}_5\text{Me}_5)^-$ 作配体可以合成得到单茂轻稀土二氯化物^[119]和二碘化物^[120]. Watson 等在研究二价镱配

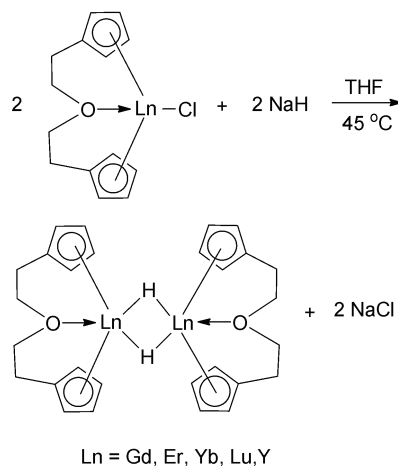
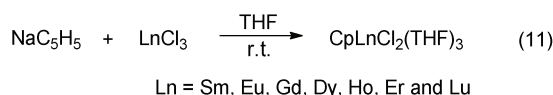
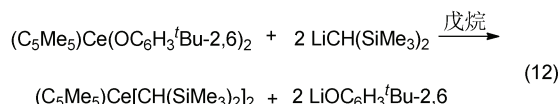


图 11 1,1'-(氧代-五亚甲基)双环戊二烯基稀土氢化物的合成

Figure 11 Synthesis of 1,1'-(3-Oxa-pentamethylene) dicyclopentadienyl rare-earth metal hydrides



合物 $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Yb}(\text{Et}_2\text{O})$ 与烷基或芳基卤化物的单电子氧化-还原反应时得到不含溶剂配位的五甲基环戊二烯基稀土二氯化物 $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{LnX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ ^[121], Br ^[122]). Teuben 等将五甲基环戊二烯基铈二芳氧基配合物与 2 equiv. 烷基锂反应得到不含溶剂配位的单茂稀土二烷基配合物[式(12)]^[123]. 在配合物中, 稀土金属离子与烷基的 $\alpha\text{-C-H}$ 及 $\beta\text{-Si-CH}_3$ 键存在作用以满足金属离子的配位需求^[124]. $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{LaI}_2(\text{THF})_3$ 与 2 equiv. 的 $\text{KCH}(\text{SiMe}_3)_2$ 进行复分解反应可生成相应的单茂镱二烷基配合物 $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{La}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ^[125,126].



1990 年 Bercaw 等设计合成了含硅桥联氮负离子侧链的四甲基环戊二烯配体, 并得到了限定几何构型的单茂钪配合物(图 12)^[127,128]. 含硅桥联氮负离子侧链的四甲基环戊二烯基是一种 8 电子给体, 与中心金属离子以 $\eta^5: \eta^1$ 方式配位. 该配合物独特的构型和分子内螯合键的形成使之具有良好的稳定性, 但无论立体位阻还是配位饱和度都小于双茂稀土配合物, 因此该类稀土配合物既有一定的稳定性又有高的反应活性.

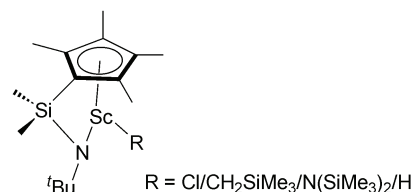


图 12 限定几何构型单茂钪配合物

Figure 12 Mono-Cp scandium complexes with constrained-geometry

1999 年 Okuda 等报道通过烷烃消除反应代替盐消除反应来合成单茂稀土双烷基配合物(图 13)和限定几何构型单茂稀土单烷基配合物 $[Y(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{N}^t\text{Bu})\text{-(CH}_2\text{SiMe}_3\text{)}_2\text{-(THF)}]$ ^[129]. 反应干净, 合成步骤短, 又可避免“ate”型配合物的生成, 后来被广泛采用^[130,131].

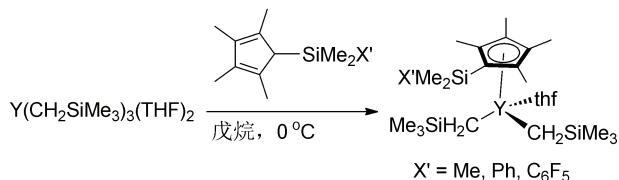


图 13 烷烃消除反应合成单茂钇双烷基配合物

Figure 13 Synthesis of mono-Cp yttrium dialkyl complexes via alkane elimination

2004 年 Piers 等报道单茂钪双甲基配合物 $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ScMe}_2(\text{OP}^t\text{Bu}_3)$ 在助催化剂 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 作用下, 可以催化乙烯聚合^[132]. 同年侯召民等报道 $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$ 在助催化剂

$[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 作用下可以高活性地催化苯乙烯的高间规聚合以及催化乙烯和苯乙烯的共聚反应^[133], 从而开启了单茂稀土阳离子配合物体系催化高分子合成的篇章. 随后的研究发现单茂稀土阳离子配合物体系还可以高活性地催化乙烯、1-己烯、苯乙烯、丁二烯和异戊二烯等均聚, 以及催化乙烯与 1-己烯、丁二烯、异戊二烯、降冰片烯等的共聚(图 14)^[134]. 单茂稀土双烷基配合物氢解生成结构新颖的多核氢化物^[135,136], 如四核氢化物 $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)\text{Ln}(\mu\text{-H})_2]_4(\text{THF})_n$ ($\text{Ln}=\text{Lu}, \text{Y}, n=0$ 或 1). 这些多核氢化物与不饱和小分子的反应复杂而有趣, 生成各种多核稀土金属配合物.

崔冬梅等^[137]合成一种侧链配位的单茂镧双烯丙基配合物 $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Lu}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$. 该配合物经有机硼活化后, 可催化苯乙烯间规聚合, 且活性与 Ti, Sc 催化剂相当. 还可以催化丁二烯和异戊二烯的顺式 1,4 聚合, 以及催化苯乙烯与丁二烯和异戊二烯的二嵌段和三嵌段共聚, 如图 15 所示.

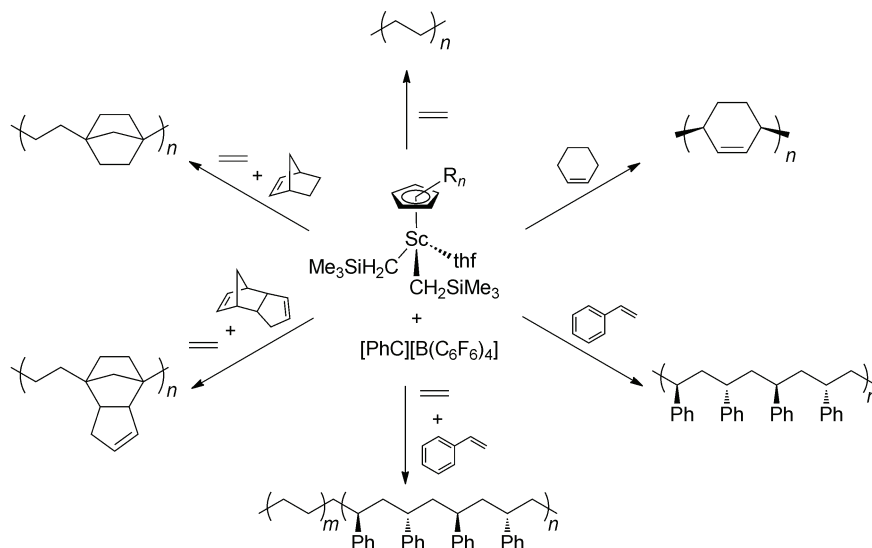


图 14 单茂钪阳离子配合物体系催化烯烃聚合

Figure 14 Cationic mono-Cp scandium species catalyzed olefin polymerization

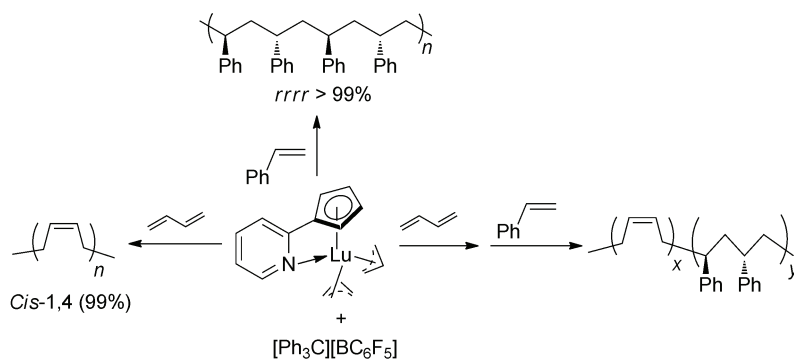


图 15 $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Lu}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 催化苯乙烯和丁二烯均聚和共聚

Figure 15 $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Lu}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ catalyzed homo- and co-polymerization of styrene and butadiene

周锡庚等研究了单茂稀土配合物中 Ln—C 和 Ln—N 键的反应性能, 为构筑 C—C 键, C—杂原子键, 以及合成稀土金属有机配合物提供了新方法^[138~140]. 二甲基硅酮能插入单茂稀土桥二甲基吡唑配合物中的 Ln—N 键生成单插入产物(图 16)^[141~143], 而二茂稀土吡唑配合物与 Me₂SiO 不反应.

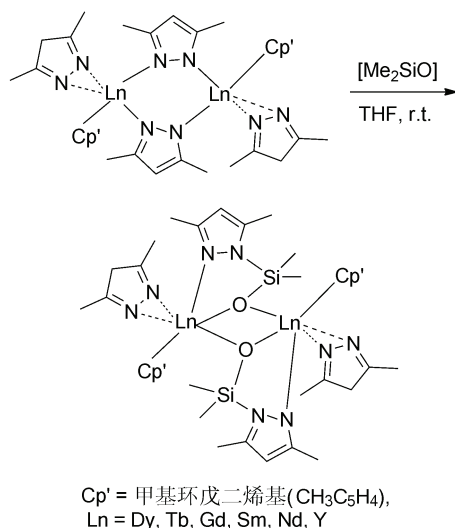
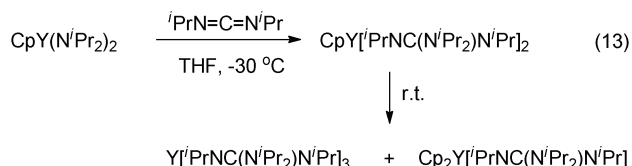


图 16 Ln—N 键对 Si=O 双键的加成

Figure 16 Addition of Ln—N bond to Si=O double bond

烯酮 Ph₂C=C=O 与 CpLn(NⁱPr)₂ 在 THF 中反应生成单插入产物, 而在甲苯中反应生成双插入产物. 碳化二亚胺也能顺利插入单茂稀土双胺基配合物中的 Ln—N 键, 生成的双插入产物在室温下即发生重排反应生成均(三胍基)稀土配合物和二茂稀土胍基配合物[式(13)]^[144].



陈耀峰等^[145,146]通过在茛环上引入三甲基硅基, 促进了烷烃消除反应, 合成得到一系列单茛基稀土双烷基配合物(图 17). 硼盐[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]可攫取单茛基稀土双烷基配合物的烷基或茛基, 发生烷基攫取生成的阳离子物种催化苯乙烯间规聚合, 而发生茛基攫取生成的阳离子物种催化苯乙烯无规聚合.

3 非茂稀土金属有机配合物化学

从 20 世纪 50 年代到 90 年代的 40 年间主要是环戊二烯基及其衍生物为配体的茂稀土金属有机化学. 为了使配体更加易得, 所生成的配合物结构丰富多样, 稳定性适宜, 反应活性高和催化性能好, 稀土金属有机化学

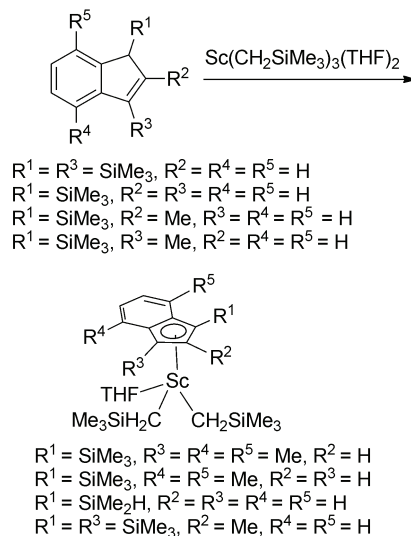


图 17 单茛基稀土双烷基配合物的合成

Figure 17 Synthesis of monindenyl scandium dialkyl complexes

辅助配体扩展到了非茂体系^[147], 烷氧基、芳氧基、胺基、亚胺、胍基、脒基, 吡唑、吡咯以及碳硼烷等配体都被采用, 其中以含氮配体的研究最为活跃^[148].

3.1 基于含氧配体的稀土金属有机配合物

烷氧基稀土配合物的历史较早, 小位阻的烷氧基或者芳氧基配合物通常是多聚体, 大位阻的芳氧基配体才生成单体结构的配合物. Deacon 等在 1990 年将 2,6-二(苯基)苯酚与稀土金属 Ln 及 Hg(C₆F₅)₂ 在 THF 中反应, 获得单体结构的 Ln(odpp)₃ 和 [Ln(odpp)₃(thf)₂](odpp = 2,6-二(苯基)苯基酚)稀土配合物^[149]. 1992 年 Schaverien 等采用大位阻联酚配体合成了一系列稀土金属烷基配合物, 包括离子半径最大的镧配合物(图 18), 并发现 CO 能顺利插入 La—C 键生成独特的烯醇式镧配合物^[150].

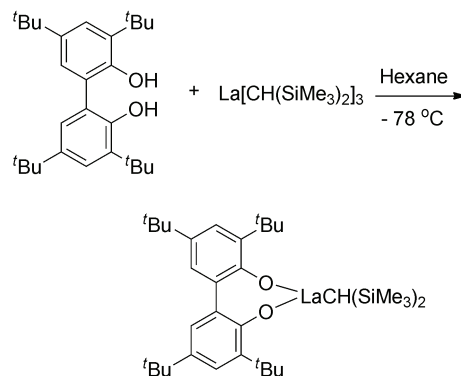


图 18 联酚镧烷基配合物的合成

Figure 18 Synthesis of biphenolate lanthanum alkyl complex

2006 年 Hultsch 小组引入手性联萘酚配体, 合成得到手性的稀土金属芳基配合物, 用这些配合物催化分子

内的不对称氢胺化反应, 具有较好的催化活性和对映选择性(图 19). 采用 Sc 催化剂时, 产物的 *ee* 值高达 95%; 采用 Y 催化剂时, 在 25 °C 下的 TOF 值高达 840 h⁻¹ [151]. 用这类手性稀土钇配合物催化未活化烯烃与简单胺分子间的不对称氢胺化 [152], 具有高的 Markovnikov 选择性, 转化率高达 90%, 最高 *ee* 值为 61%, 直接从 α -烯烃合成手性伯胺.

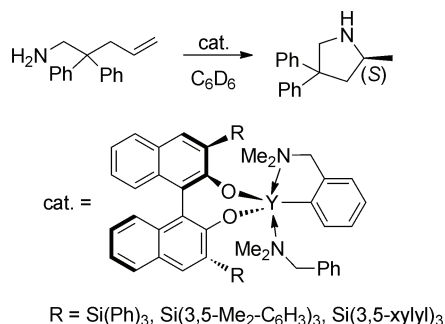


图 19 手性联萘酚钪芳基配合物催化分子内的不对称氢胺化反应
Figure 19 Chiral binaphtholate yttrium aryl complex catalyzed intramolecular asymmetric hydroamination

Okuda 等 [153] 合成了一系列硫醚桥联双酚类配体, 并通过胺基消除反应合成了相应的 Sc 胺基配合物. 这些胺基配合物催化外消旋丙交酯的立体选择性开环聚合具有很好的催化活性和立体选择性, 聚合物的杂同选择性 $\rho_r = 0.95$. Carpentier 等 [154] 合成得到的单烷基和单胺基配合物也是丙交酯开环聚合的良好催化剂(图 20), 用钪的胺基配合物做催化剂, 聚合物的杂同选择性 $\rho_r = 0.90$.

沈琪、姚英明等 [155] 用桥联二取代苯酚大位阻配体, 通过胺消除反应合成得到一系列桥联三价稀土胺基配合物和二价稀土配合物. 它们是极性单体聚合的有效催化剂. 亚甲基、胺基、哌嗪、咪唑烷基等桥链不但影响配合物的结构, 而且影响它们催化极性单体开环聚合的活性和杂同选择性. 胺基桥链的催化活性最高, 选择性最好, 催化 *rac*-丙交酯聚合的最高杂同选择性可达 $\rho_r = 0.99$. 胺桥联二价镱配合物 YbL(THF)₂[(OC₆H₂-(2,4-^tBu₂)-(6-CH₂)₂NCH₂CH₂NMe₂)]与碳化二亚胺进行还原反应, 生成稀土桥卡宾配合物.

3.2 基于含氮配体的稀土金属有机配合物

含氮配体是最重要的非茂配体, 因为氮原子和稀土金属离子可以形成比较稳定的化学键, 而且可以通过改变氮上的取代基来调控配体的立体效应和电子效应.

3.2.1 β -二亚胺稀土金属有机配合物

β -二亚胺是最为重要的双齿配体 [156]. 这类配体的优点是原料易得、合成简单、与金属离子配位方式丰富, 既可以作为纯粹的 σ -电子给体, 也可以作为 σ 、 π -复合电子给体. Bercaw 等在研究(C₅Me₅)₂ScMe 与乙腈反应时, 发现 Sc-Me 键对乙腈的 C $\equiv$ N 键进行加成反应, 生成一

种含 β -二亚胺单阴离子配体的二茂钪配合物. 1994 年, Dress 等 [157] 通过 β -二亚胺锂盐与 LnCl₃ 的盐消除反应, 得到 β -二亚胺钪的二溴化物(图 21). 该配合物的晶体学数据揭示, 配体的二亚胺骨架部分成离域状态, 但是配体的配位模式更倾向于 σ 配位.

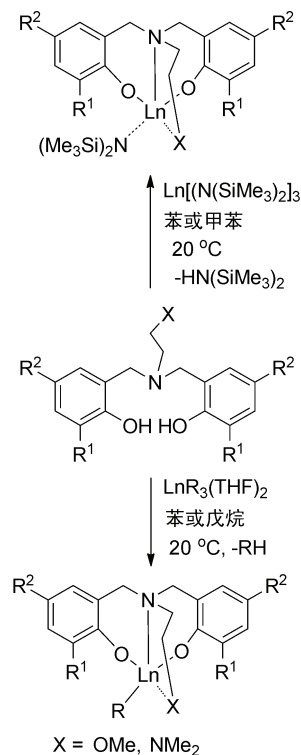


图 20 胺桥联双苯酚稀土烷基配合物的合成
Figure 20 Synthesis of amino-bridged biphenolate rare-earth metal alkyl and amido complexes

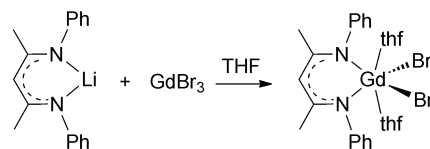
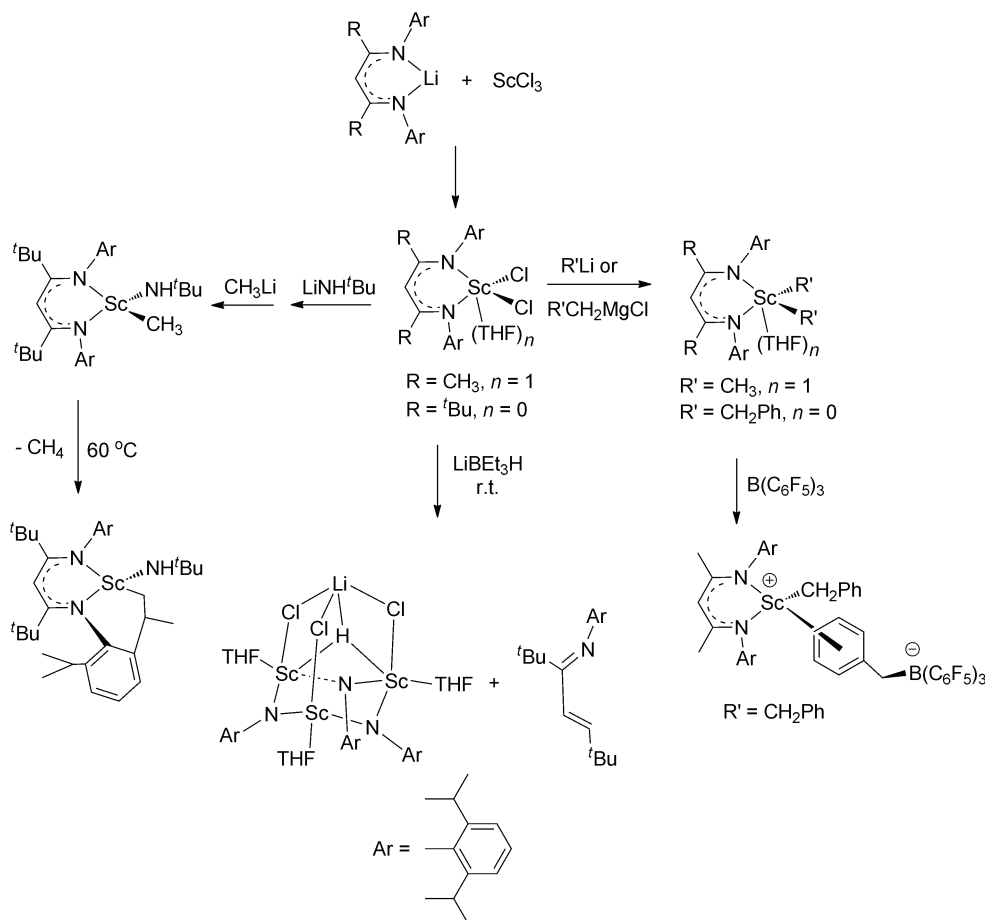
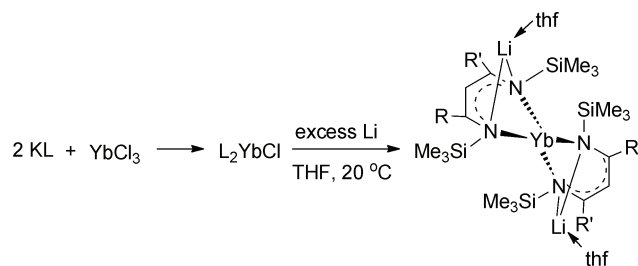


图 21 β -二亚胺钪二溴化物的合成
Figure 21 Synthesis of β -diketiminato gadolinium dibromide

Piers 等 1999 年将 β -二亚胺锂盐与 ScCl₃ 反应生成二氯化物, 然后和烷基锂或格氏试剂反应生成稀土二烷基配合物(图 22) [158]. 但在合成离子半径较大的稀土金属烷基配合物时, 遇到了很大困难, 金属甲基配合物不稳定, 无法分离得到. 得到的钪双烷基配合物用 B(C₆F₅)₃ 活化, 生成阳离子配合物, 是烯烃聚合的高活性催化剂 [159]. 钪甲基胺基稀土配合物在 60 °C 发生分子内 C—H 键活化, 消除甲烷并生成环金属化配合物 [160]. 用 LiBEt₃H 还原钪二氯化物, 生成钪桥联氮宾配合物 [161]. 钪阳离子配合物 [L⁺ScCH₃][CH₃B(C₆F₅)₃]⁻ 还能有效催化不饱和胺的分子内氢胺化反应, 转化率大于 90% [162].

图 22 β -二亚胺钪配合物的合成及反应性能Figure 22 Synthesis and reactivity of β -diketiminato scandium complexes

Lappert 等用 N,N' -三甲基硅基取代的 β -二亚胺作配体, 发现双(β -二亚胺)轻稀土 Ce, Nd 氯化物是稳定的. 用过量的锂还原三价镱氯化物生成二价镱配合物 (图 23) [163a,163b], 用 Yb-萘还原则生成多核的混合价态的原子簇配合物 [163c,163d]. 配体的钾盐与 LnI_2 ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Yb}$) 反应, 生成双(β -二亚胺)二价稀土配合物. 经胺消除反应可得到双胺基稀土配合物 [164]. 2005 年 Lappert 等 [165a] 发现三(β -二亚胺)稀土配合物由于立体拥挤, 诱导一个配体上的甲基脱质子, 生成含烯键的双(β -二亚胺)稀土配合物.

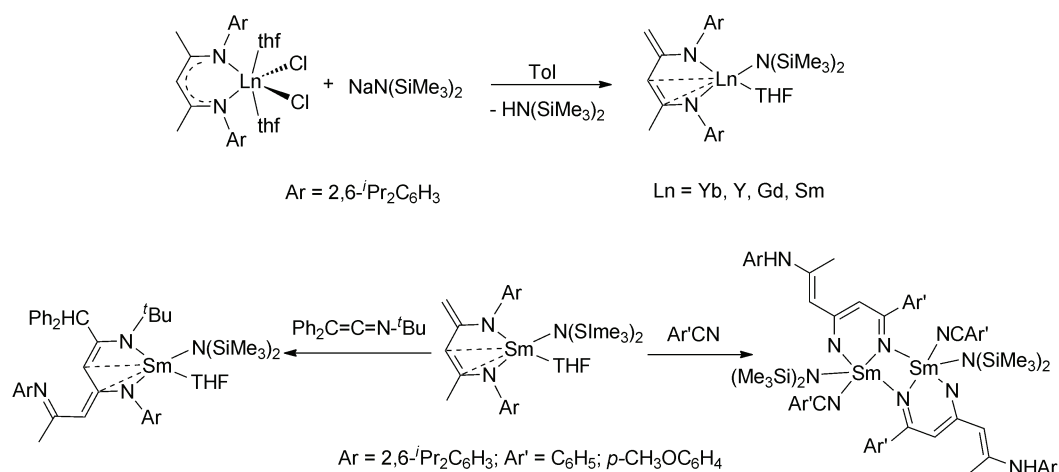
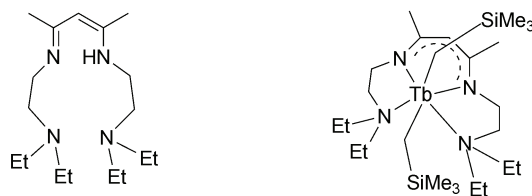
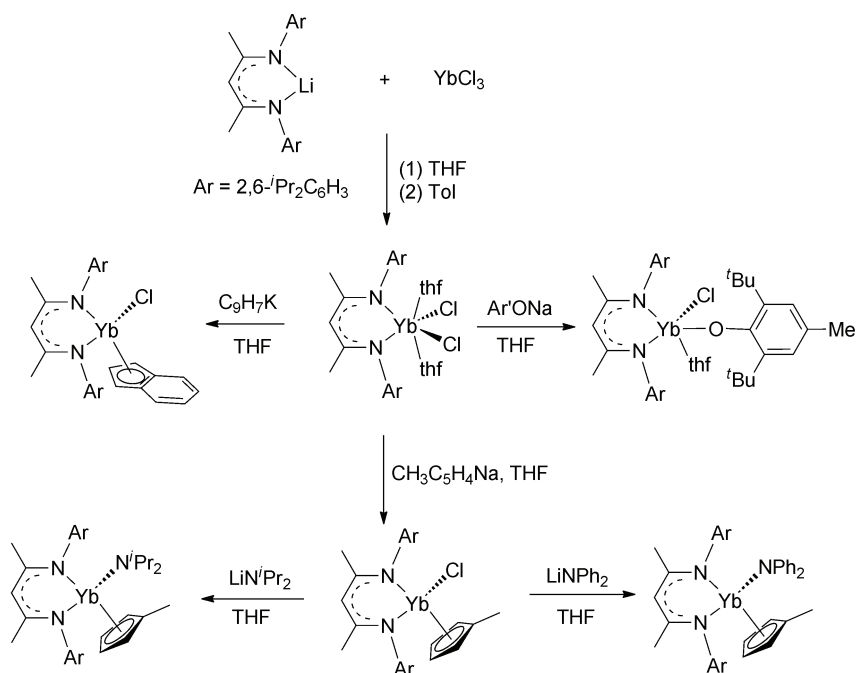
图 23 金属锂还原 β -二亚胺三价镱氯化物Figure 23 Reduction of β -diketiminato trivalent ytterbium chloride by lithium metal

沈琪等报道三(β -二亚胺)三价钪配合物由于立体诱导还原生成双(β -二亚胺)二价钪配合物 [165b]. 大位阻的 σ 配体能诱导配体脱质子生成含双阴离子 β -二亚胺配体的稀土胺基配合物 [165c] (图 24). 该配合物可与芳腈或二苯基乙烯亚胺进行亲核加成反应, 然后质子迁移, 为 β -二亚胺稀土配合物的配体修饰提供了一条简便途径 [165d] (图 24).

通过引入两个对称的含氮侧链, Roesky 等设计并合成了图 25 所示的一个对称结构的四齿 β -二亚胺配体, 并利用该配体合成了一系列的稀土金属卤化物、稀土金属胺基配合物和二价稀土金属配合物. 但在合成烷基配合物时遇到困难, 只得到了一个铽的双烷基配合物 [166].

沈琪等以空间位阻较大的 β -二亚胺作配体合成得到稀土镱二氯化物, 再分别与 $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$, $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Na}$, $\text{C}_9\text{H}_7\text{K}$, Ph_2NLi 以及 ArONa ($\text{Ar}'=2,6$ -二叔丁基-4-甲基苯基) 等反应, 高产率生成各种混配稀土镱配合物 (图 26), 它们是极性单体聚合的高效催化剂 [167].

针对稀土离子高配位数以及大离子半径的特性, 陈耀峰等设计合成了基于 β -二亚胺骨架的三齿和四齿氮配体, 它不仅具有较大的立体位阻, 而且具有多配位

图 24 含 β -二亚胺双阴离子配体的稀土胺基配合物的生成和转化Figure 24 Generation and transformation of rare-earth metal amides containing β -diketiminato dianion图 25 对称结构的四齿 β -二亚胺配体及其铽双烷基配合物Figure 25 Symmetric tetradentate β -diketiminato ligand and its Tb dialkyl complex图 26 含 β -二亚胺配体的混配镱配合物的合成Figure 26 Synthesis of ytterbium complexes containing β -diketiminato ligand

点的特征. 利用该类配体, 不仅实现了一系列稀土金属双烷基配合物的合成^[168], 还合成了首个稀土金属末端氮宾配合物-铈末端氮宾配合物^[169], 以及合成了配位不饱和的稀土铈桥联膦宾配合物^[170], 铈胺基氢化物和

一个结构新颖的含苯基硅烷的稀土铈氢化物(图 27)^[171]. 铈末端氮宾配合物, 铈桥联膦宾配合物和铈氢化物具有丰富的反应性能.

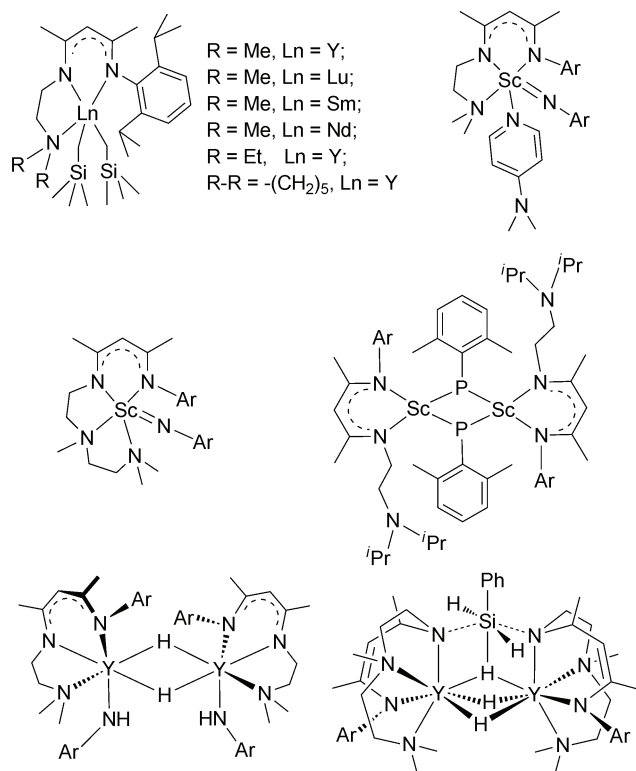


图 27 基于不对称三齿或四齿氮 β -二亚胺配体的各种稀土金属配合物

Figure 27 Versatile rare-earth metal complexes supported by asymmetric tri- or tetradentate β -diketiminato ligands

3.2.2 胍基、脒基和氨基吡啶稀土金属有机配合物

通式为 $[RNC(NR'_2)NR]^-$ 的胍基是双齿单阴离子配体, 它以多种方式与金属离子配位(图 28). NR'_2 基团中氮原子上的孤对电子与 NCN 结构单元共轭, 增加了胍基的给电子能力.

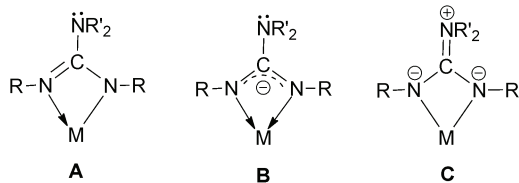


图 28 单阴离子胍基与金属离子的配位模式

Figure 28 Coordination model between guanidinato monoanion and metal ion

合成胍基稀土金属有机配合物的方法有三种: (1)稀土卤化物与胍基锂盐进行盐消除反应. (2)碳化二亚胺插入稀土胺化物的 Ln—N 键. (3)均配三烷基稀土与胍进行烷烃消除反应. Richeson 等于 1998 年首次报道了胍基稀土氯化物的合成^[172], 之后又有多篇文献报道^[173,174]均配三胍基稀土金属有机配合物的合成. 双胍基稀土氯化物有三种类型: 中性单体配合物 $[RNC(NR'_2)NR]_2LnCl$, 盐型配合物 $[RNC(NR'_2)NR]_2Ln(\mu-Cl)_2Li(L)_n$ 和中性二聚体 $\{[RNC(NR'_2)NR]_2LnCl\}_2$. 配体的立体位阻, 金属离子

的大小, 反应溶剂等都影响产物的类型. $LnCl_3$ 和胍基锂盐在乙醚中反应, 生成中性二聚体; 在 THF 中反应, 生成离子型产物^[175]或者中性二聚体产物(图 29)^[176,177]. 当配体位阻较大时, 生成中性单核氯化物^[178].

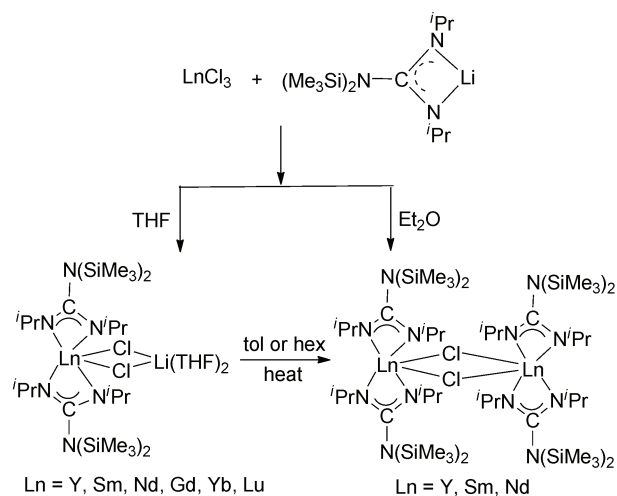


图 29 双胍基稀土氯化物的合成

Figure 29 Synthesis of bis(guanidinato) rare-earth metal chlorides

Arnold 等于 2001 年报道利用碳化二亚胺插入 Ln—N 键来合成胍基稀土金属有机配合物^[179]. 将 $La[N(SiMe_3)_2]_3$ 与 1 equiv. 的 $CyN=C=NCy$ 在甲苯中回流, 主要生成单胍基稀土胺基配合物. 其后周锡庚等将碳化二亚胺插入茂稀土胺基配合物的 Ln—N 键, 合成了茂基胍基混配的稀土金属配合物(图 30)^[180,181]. 2 equiv. 碳化二亚胺插入 2,6-二氨基吡啶连接的茂铈配合物, 生成吡啶环连接的双胍基双核铈配合物^[182], 室温下进一步发生歧化反应^[183]. 碳化二亚胺和双氨基苯连接的双核铈配合物同样可以进行双插入反应, 生成室温下稳定的二胍基配合物^[183]. 碳化二亚胺插入官能化胺基 Ln—N 键也有报道^[184].

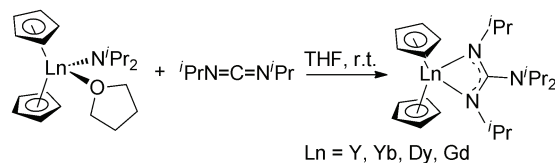


图 30 二茂稀土胍基配合物的合成

Figure 30 Synthesis of bis(cyclopentadienyl) rare-earth metal guanidates

双胍基稀土氯化物与烷基锂反应, 高产率生成双胍基稀土单烷基配合物(图 31)^[172,176]. 中心金属离子与烷基的 γ -CH 之间存在 agostic 作用, 以满足其配位饱和. 还合成得到立体位阻较小的双胍基稀土单烷基配合物 $[(Me_3Si)_2NC(NCy)_2]_2LnCH_2SiMe_3$ ^[177b,178,185,186], 这些配合物在室温下不稳定, 但可以用于原位制备氢化物^[185]. 在 TMEDA 的存在下, 胍基稀土氯化物与 MeLi 在己烷中反应生成热稳定性较好的盐型配合物^[175,177,187].

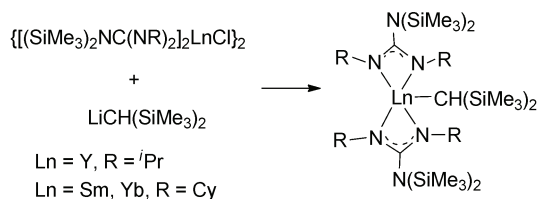


图 31 二胍基稀土烷基配合物的合成

Figure 31 Synthesis of bis(guanidinato) rare-earth metal alkyl complexes

双胍基稀土烷基配合物与 PhSiH_3 在己烷中反应, 生成了稀土金属氢化物, 其为氢桥的二聚体 (图 32)^[185,186]. 钇的氢化物和含 C—C 多重键的底物不发生加成反应. 双胍基稀土氯化物与 NaBH_4 反应不能得到预期的硼氢化产物, $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_2$ 与胍基锂盐反应是合成双胍基稀土硼氢化物的可行方法^[188].

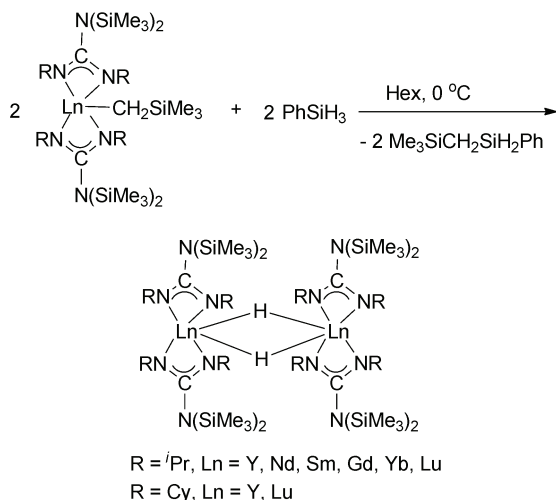


图 32 双胍基稀土氢化物的合成

Figure 32 Synthesis of bis(guanidinato) rare-earth metal hydrides

Trifonov 等于 2006 年合成了单胍基钇双烷基配合物 (图 33)^[189], 试图将它与 PhSiH_3 或 H_2 复分解合成双氢化合物未获成功^[190].

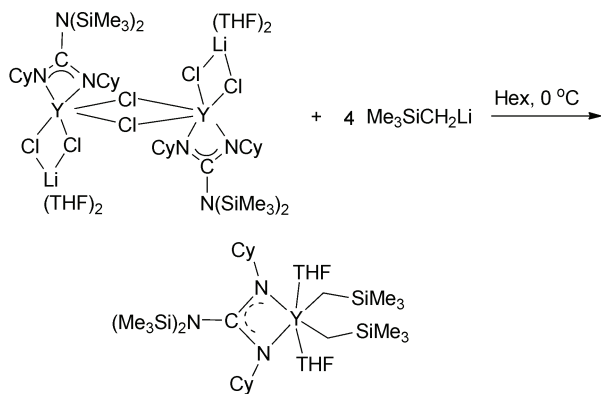


图 33 单胍基钇双烷基配合物的合成

Figure 33 Synthesis of mono(guanidinato) rare-earth metal dialkyl complexes

脒基配体与胍基配体十分相似, 都是 4 电子配体, 负电荷在 NCN 片段是离域的, 通常与金属离子也有三种可能的成键模式 (图 34). Edelmann 等将脒基配体引入稀土金属有机化学, 在 1990 年合成得到二价铈脒基配合物, 脒基配体与铈离子以 σ , σ' -键联方式成键. 该配合物是强的还原剂, 能还原断裂 S—S, Se—Se 和 Te—Te 键, 生成含 Yb—S, Yb—Se 或 Yb—Te 键的三价铈配合物^[191a,191b]. 脒基锂盐与 $\text{NdCl}_3(\text{THF})_2$ 反应生成盐型双脒基钕氯化物, 比较 $\text{KCp}^*(\text{Cp}^* = \text{五甲基环戊二烯基})$ 与 $\text{NdCl}_3(\text{THF})_2$ 的反应结果, Edelmann 认为脒基配体与 Cp^* 配体的立体位阻大致相当^[192a,192b]. 三氯化稀土与脒基钠盐反应, 可高产率生成均配三脒基稀土配合物^[193].

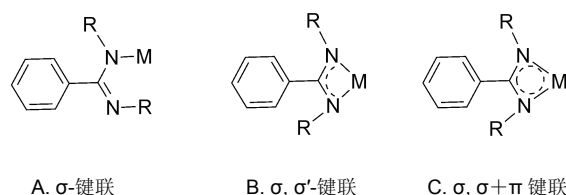


图 34 单阴离子脒基与金属离子的配位模式

Figure 34 Coordination model between amidinato monoanion and metal ion

Teuben 等研究了双脒基钇配合物的合成与反应化学 (图 35)^[194]. 发现脒基配体与 Cp^* 配体相似能有效稳定 Y—X (X=C, H 以及杂原子) 键, 但 Ln—C 键的氢解速度比茂体系要慢. 所有这些配合物的热稳定性都很好, 在苯溶液中, 100 $^\circ\text{C}$ 下 24 h 未发生分解和配体重分配反应, 也不存在 agostic 作用和 H/D 交换反应.

双脒基钇烷基配合物与端炔计量反应生成二聚体, 催化端炔二聚生成 2,4-二聚体或 1,4-二聚体, 但催化活性比茂类配合物低. 双脒基钇烷基配合物与乙腈及吡啶发生 C—H 键活化反应, 也与 α -甲基吡啶发生 C—H 键活化反应, 但活化的不是吡啶环上的 C—H 键而是甲基的 C—H 键 (图 36)^[195,196].

将 $\text{YCl}_3(\text{THF})_{1.5}$ 与立体位阻较大的脒基锂盐 $[\text{BuC}(\text{NiPr})_2]\text{Li}$, 及 2 equiv. 的 $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ 进行串联反应, 可合成盐型单脒基钇双烷基配合物. 使用胺基取代脒基三齿氮配体, 生成不含盐和溶剂配位的稀土双烷基配合物^[197]. 稀土三烷基配合物和大立体位阻脒基配体进行烷烃消除反应, 可合成一系列的单脒基稀土双烷基配合物, 其再与硼盐反应生成相应的稀土单烷基阳离子配合物 (图 37)^[198]. 这些稀土单烷基阳离子配合物可以催化乙烯聚合, 催化活性强烈依赖于 Ln^{3+} 的离子半径, 最大的 La^{3+} 和最小的 Sc^{3+} 活性最低, 而离子半径适中的 Y^{3+} 和 Gd^{3+} 活性最高.

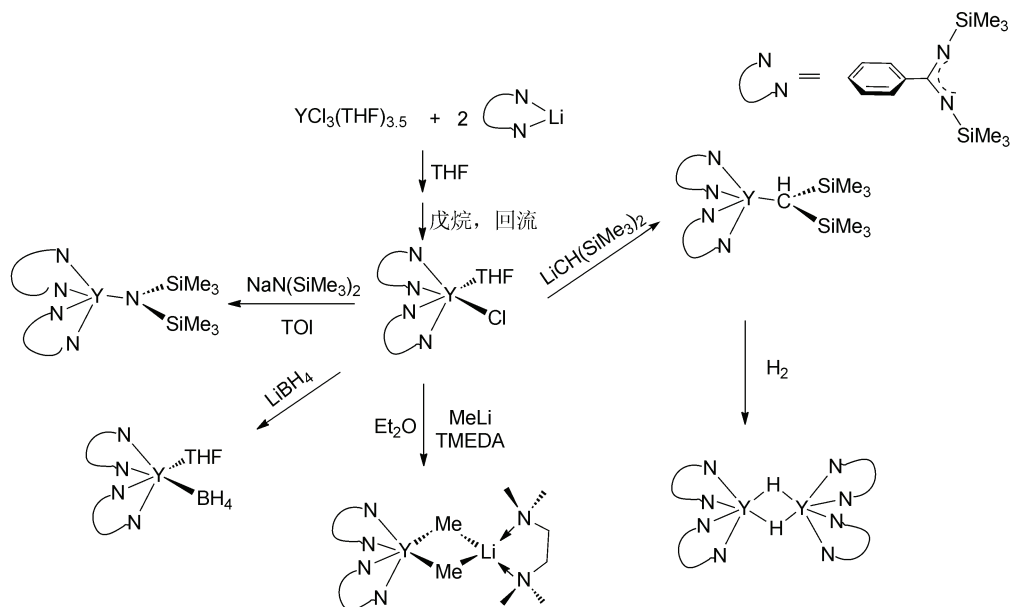


图 35 双脒基钇配合物的合成

Figure 35 Synthesis of bis(amidinato) yttrium complexes

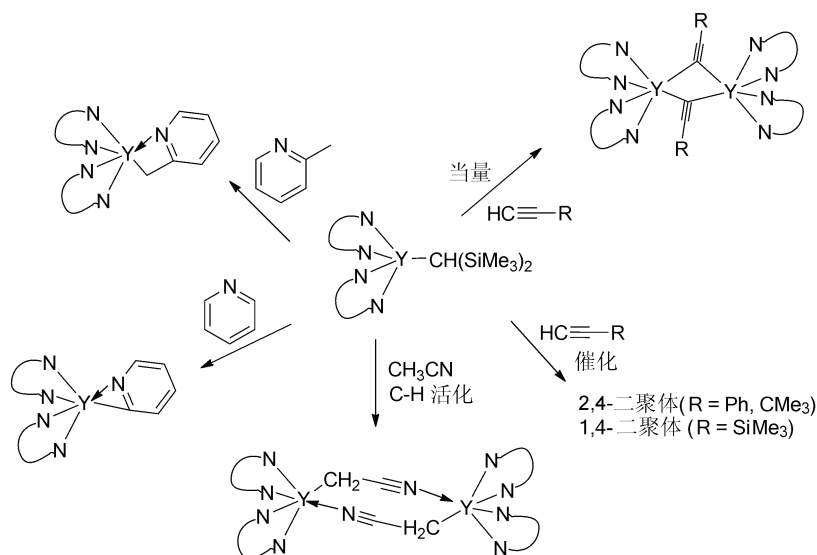


图 36 双脒基钇烷基配合物的反应

Figure 36 Reactivity of bis(amidinato) yttrium alkyl complex

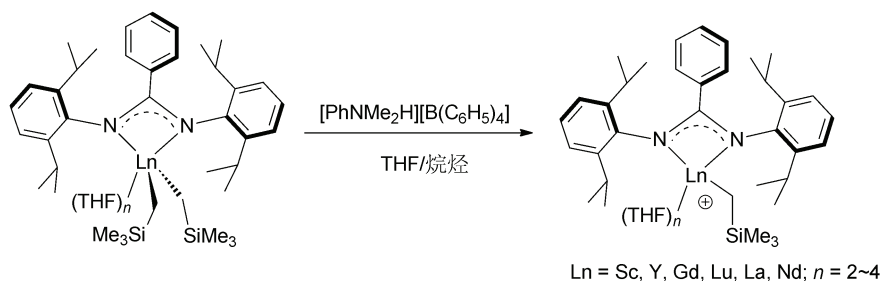


图 37 单脒基稀土单烷基阳离子配合物的合成

Figure 37 Synthesis of cationic mono(amidinato) rare-earth metal mono(alkyl) complex

侯召民等于 2008 年报道脒基稀土单苄基阳离子配合物催化异戊二烯 3,4-聚合, 不但催化活性高, 而且立体选择性好^[199]。有趣的是在阳离子体系中加入三甲基铝, 选择性彻底改变, 生成 1,4-顺式聚异戊二烯(图 38)。崔春明等利用芳基亚胺脒基配体合成了二价铈胺基化合物以及三价铈和钐双烷基配合物, 并研究三价铈和钐双烷基配合物在 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 和烷基铝存在下催化异戊二烯聚合的性能, 发现其可以催化异戊二烯的 3,4-聚合^[200]。

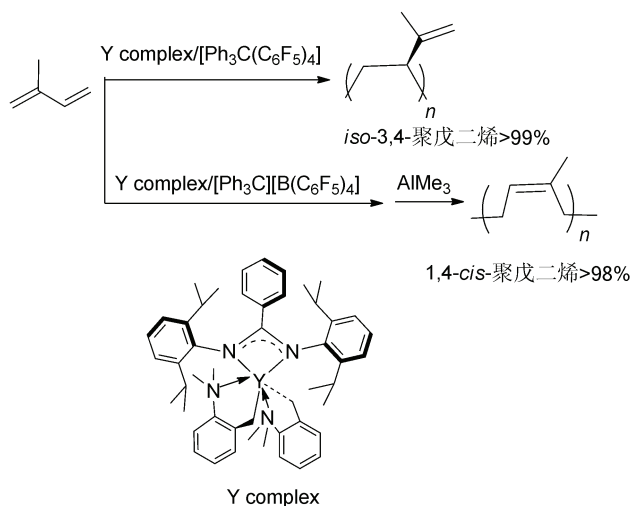


图 38 单脒基钇单苄基阳离子配合物催化异戊二烯选择性聚合
Figure 38 Selective polymerization of isopropene catalyzed by cationic mono(amidinato) yttrium mono(methylaminobenzyl) complex

胺基吡啶与脒基具有相同的 NCN 骨架核, 也是单阴离子螯合配体。Kempe 等于 1998 年将它引入稀土金属有机化学^[201~203]。近来发展的大位阻胺基吡啶配体(图 39), 如 Ap^*H 和 $\text{Ap}'\text{H}$, 能稳定离子半径较大的铈的配合物。配体立体位阻上的少许差异导致分别生成双核铈二氯化物 $[\text{Ap}^*\text{NdCl}_2(\text{THF})_2]_2$ 和单核铈氯化物 $(\text{Ap}')_2\text{NdCl}(\text{THF})$ ^[204], 通过控制 $[\text{Ap}'\text{K}]_n$ 或 $[\text{Ap}^*\text{K}]_n$ 的用量也能得到氯化物和二氯化物^[205,206]。胺基吡啶二价铈配合物 $[(\text{Ap}')_2\text{Yb}]$ 也被合成得到^[207]。

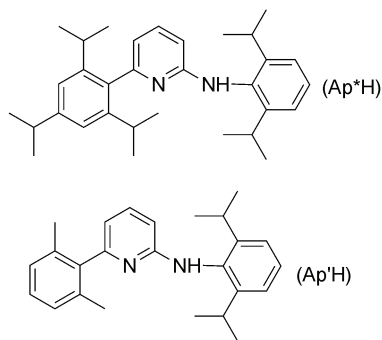


图 39 大位阻胺基吡啶配体
Figure 39 Bulky aminopyridine

将胺基吡啶稀土氯化物进行烷基化生成烷基配合物, 该配合物不稳定, 室温下即可发生分子内 $\text{sp}^3 \text{C-H}$ 键活化反应(图 40)^[205]。三烷基钇与胺基吡啶进行烷烃消除反应, 生成的单烷基配合物随即发生 $\text{sp}^2 \text{C-H}$ 键活化反应生成苯基钇环状配合物, 该产物与 PhSiH_3 反应生成二聚体氢化物^[208]。噻吩或苯并呋喃取代的胺基吡啶在烷烃消除反应中, 杂芳基 3-位同样发生分子内 $\text{sp}^2 \text{C-H}$ 键活化反应^[209]。

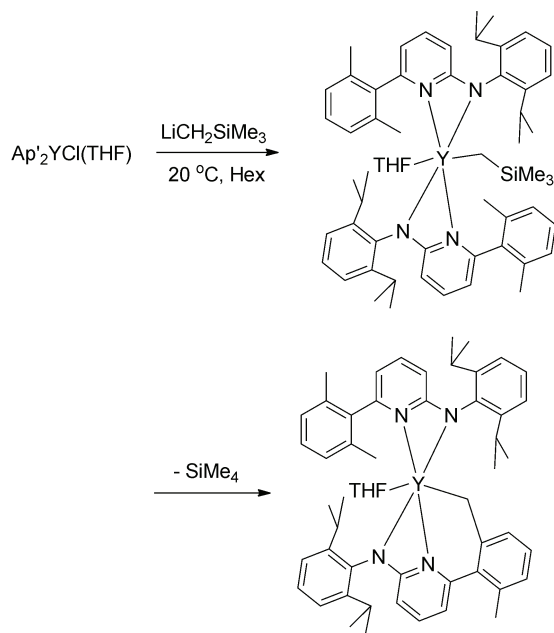


图 40 大位阻胺基吡啶钇烷基配合物的分子内 C—H 键活化
Figure 40 Intramolecular C—H activation of yttrium alkyl complex supported by bulky aminopyridine ligand

通过盐消除^[206]或烷烃消除反应都能顺利合成胺基吡啶稀土双烷基配合物, 其与硼盐反应生成的阳离子配合物是乙烯聚合的高活性催化剂^[210]。胺基吡啶稀土双烷基配合物与 PhSiH_3 或 H_2 反应生成三核稀土单烷基多氢配合物, 该配合物与硼盐反应生成罕见的稀土多氢阳离子配合物^[211]。

3.2.3 氮杂环配体

吡咯是环戊二烯的等电子体, 与金属离子存在多种配位模式, 从氮原子的 $\text{N-}\eta^1(\sigma)$ 配位到环的 $\eta^5(\pi)$ 配位。Gambarotta 等在 1999 年报道了 $\text{SmI}_2(\text{THF})_2$ 与亚甲基桥联双吡咯钾盐反应, 或桥联双吡咯与两价钐胺基配合物进行胺消除反应, 然后与分子氮反应, 合成了四核钐氮气配合物^[212,213]。吡咯环以 η^5 模式和一个钐离子配位, 同时环上的氮原子与另一个钐离子以 η^1 成键。1,2-苯基二亚胺双吡咯与二价钐配合物 $\text{Sm}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{THF})_2$ 进行胺消除反应, 亚胺的两个碳原子被还原偶联生成双核三价钐配合物^[214]。柄型吡咯基二价铈胺基配合物与分子氧发生分子内 C—H 和 Si—N 键氧化反应, 生成氧桥联的双核铈配合物^[215]。Arnold 等采用取代吡咯双齿配

体合成了亚胺吡咯基稀土烷基配合物, 两个配体中的四个氮原子都以 η^1 模式与金属离子配位(图 41). 该配合物单组分高活性高选择性催化甲基丙烯酸甲酯聚合, 聚合物的等规度高达 94.8%^[216]. 大位阻亚胺吡咯与稀土三烷基配合物进行烷烃消除反应生成亚胺吡咯基稀土双烷基配合物, 其经 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 活化后可高活性催化异戊二烯聚合, 聚合物的 *cis*-1,4 含量为 74~77%^[217].

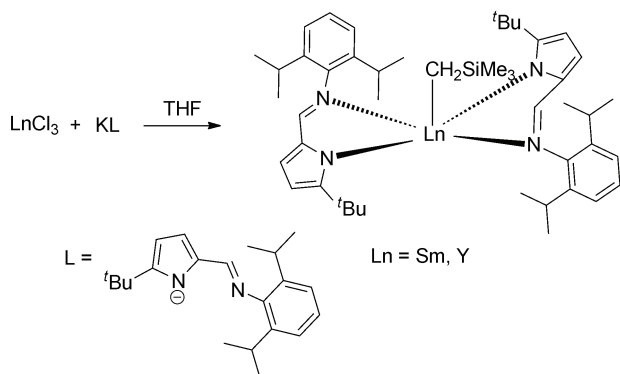


图 41 亚胺吡咯基稀土烷基配合物的合成

Figure 41 Synthesis of iminopyrrolyl rare-earth metal alkyl complexes

2,5-二亚胺吡咯与 $\text{Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ 进行胺消除反应生成双 2,5-二亚胺吡咯基钪胺基配合物(图 42), 吡咯环上的氮原子与钪离子配位, 每个配体中的两个亚胺氮原子只有一个与金属离子配位^[218]. 侯召民等发现吡咯基与金属离子的配位模式对催化活性影响很大. 单 2,5-二叔丁基取代吡咯基稀土双苄基配合物中吡咯环与金属离子以 η^5 成键, 它的阳离子配合物高活性催化苯乙烯间规聚合, 而单 2,3,4,5-四甲基吡咯基稀土双苄基配合物中的吡咯环与金属离子以 η^1 成键, 则无催化活性^[219].

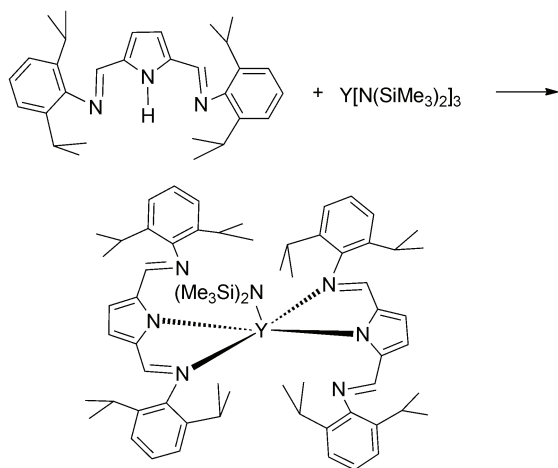


图 42 双 2,5-二亚胺吡咯基钪胺基配合物的合成

Figure 42 Synthesis of 2,5-bis(imino)pyrrolyl yttrium amide

王绍武等发现三价镧胺基配合物与含吡咯取代基仲胺之间存在有趣的氧化-还原反应, 仲胺脱氢形成亚胺, 最终生成亚胺取代吡咯基稀土胺基配合物(图

43)^[220,221]. 在此反应中稀土离子是关键, 没有稀土离子就不发生脱氢反应, 脱氢的机理可能是通过 β -氢消除过程. 大位阻取代吡咯, 如 2,6-二异丙基苯基仲胺取代吡咯, 也不发生脱氢, 而是生成双吡咯基稀土胺基配合物二聚体. 这些配合物可高活性催化醛和酮的腈氢化反应^[222~224]. 亚胺取代吡咯与稀土胺基配合物进行胺消除反应时发生 $\text{sp}^2 \text{C-H}$ 键活化, 氮杂环的 α -碳原子金属化生成独特的 $\eta^1:(\eta^1:\eta^1)$ 型吡咯 1,2-双阴离子四核稀土胺基配合物^[225]. 而胺基取代吡咯在类似反应中不发生 $\text{sp}^2 \text{C-H}$ 键活化反应^[226].

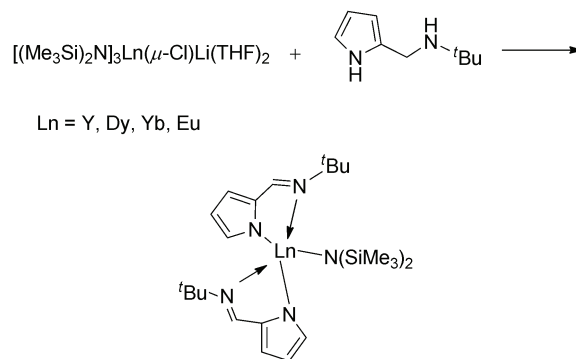


图 43 三价镧胺基配合物与含吡咯取代基仲胺间的氧化-还原反应

Figure 43 Redox reaction of trivalent europium amide with pyrrolyl functionalized secondary amine

三吡啶硼盐(Tp)是一类特殊的三齿氮配体, Takats 等对基于 Tp 配体的稀土配合物化学做了系统研究^[227]. 合成得到一系列含 Tp 配体的两价稀土配合物, 三价稀土烷基配合物, 胺基配合物和氢化物. 大位阻的 Tp 配体能稳定二价镧氢化物, 该氢化物能还原偶合一氧化碳生成双核镧烯醇配合物^[228]. 此配体还能稳定十分活泼的 Tm(II)烷基和胺基配合物^[229]. 通过烷烃消除反应或复分解反应顺利合成了基于 Tp 配体的全系列稀土双烷基配合物, 双烷基配合物在高压下氢解生成多核稀土氢化物^[230]. 三核钪氢化物与 CO 反应, CO 被氢化和偶联生成含有烯丙氧基的原子簇配合物(图 44)^[231], 在甲苯中加热生成丙烯. Takats 和 Anwander 等通过 Tp 钾盐与 $\text{La}(\text{AlMe}_3)_3$ 反应合成了镧桥联碳卡宾配合物^[232], 通过胺消除反应合成了异双金属配合物 $(\text{Tp})\text{Yb}(\text{II})(\text{AlR}_4)$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}$)^[233].

3.3 基于其它配体的稀土金属有机配合物

PNP 钳形配体是一类重要配体(图 45, A), 可通过改变膦上的取代基调控配体的立体位阻. Kiplinger 等利用这类配体, 通过锗双烷基配合物和膦烷的烷烃消除反应合成了锗桥联膦宾配合物(图 45, B)^[234], Mindiola 等基于同样的配体合成了钪桥联膦宾配合物, 并研究了其膦卡宾基团 ArP^{2-} 的基团转移反应^[235]. Mindiola 等还利用 PNP 配体合成了盐型的桥联卡宾配合物(图 45, C)^[236].

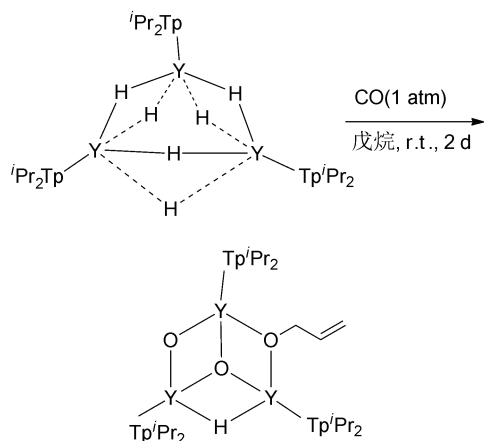


图 44 基于 Tp 配体的三核钪氢化合物与 CO 反应

Figure 44 Reaction of Trinuclear yttrium hydride supported by Tp ligand with CO

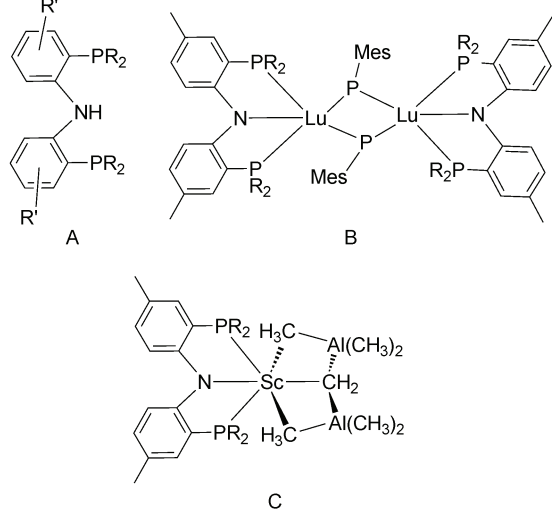


图 45 PNP 配体以及基于 PNP 配体的桥联磷宾配合物和盐型 Sc-Al 桥联卡宾配合物

Figure 45 PNP ligand, PNP lutetium bridged phosphinidene complex and PNP Sc-Al bridged methylene complex

侯召民等采用 PNP 配体合成了三核稀土多氢化物, 其在硼盐作用下生成三核稀土阳离子多氢化物(图 46)。如果稀土金属双烷基配合物直接在 0.5 equiv. $[\text{NEt}_3\text{H}][\text{BPh}_4]$ 存在下进行氢解反应, 则生成氢桥联的双核稀土阳离子氢化物^[237]。

茂基是有机 π 配体, 而碳硼烷可以被看做无机 π 配体。由于碳硼烷是笼状分子, 体积大且所带的负电荷多, 稀土金属离子与碳硼烷之间的配位比其与茂基配体之间的配位更为复杂。1988 年 Hawthorne 等将碳硼烷配体引入稀土金属有机化学^[238~241], 之后谢作伟和 Hosmane^[242,243]等分别进行了更深入的研究。谢作伟等根据稀土金属离子半径大, 电正性强及难还原的特性来稳定蛛网型碳硼烷负四价离子 $[(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12})^{4-}]$, 首次确定了蛛网型碳硼烷稀土金属配合物的结构, 发现碳硼烷配体与稀土金属离子之间以 η^7 键合的一种全新成键方式^[244]。并利用碳硼烷($\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$)分子的多变性, 以不同

的反应条件合成了一系列具有独特结构的稀土金属碳硼烷配合物, 其中碳硼烷配体分别以 η^7 、 η^6 、 η^5 、 η^2 和 σ 键与稀土金属离子配位^[245,246]。还设计合成了一类桥联环戊二烯基-碳硼烷杂化配体, 将茂稀土金属有机化学和稀土碳硼烷化学结合在一起。

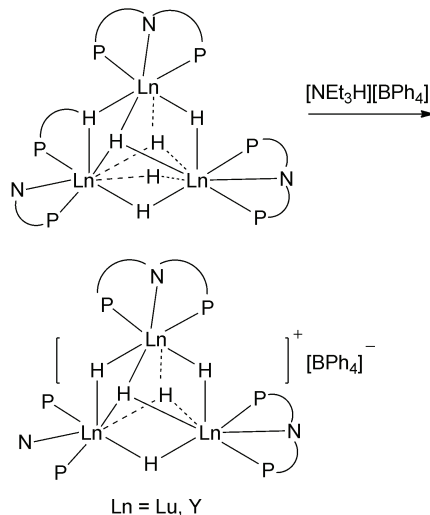


图 46 基于 PNP 配体的三核稀土多氢化物和阳离子多氢化物

Figure 46 Neutral and cationic trinuclear rare-earth metal hydrides supported by PNP ligand

4 展望

稀土金属有机配合物化学在过去 60 年, 特别近 30 年中得到了很大的发展, 人们合成了许多稀土金属有机配合物, 这些配合物表现出丰富多样的结构特征和反应性能, 被用于催化有机合成和聚合物合成。展望未来, 若干领域需要积极开拓和发展, 稀土金属和其它过渡金属的金属-金属键化学^[247]以及稀土金属和主族元素的多重键化学才刚取得一些突破^[248], 稀土金属与一氧化碳的配合物还未能合成得到, 稀土金属对二氧化碳和氧气的活化和转换机制需要进一步深入研究, 另外稀土金属有机配合物在有机合成和聚合物合成中的应用研究还需要持续深入, 以及稀土金属有机配合物作为磁性材料和光学材料的研究需要拓展^[249]。

作者简介



钱长涛, 男, 1934 年出生于江苏省阜宁县。1958 年毕业于复旦大学化学系。中国科学院上海有机化学研究所研究员, 博士生导师。金属有机化学国家重点实验室第一届学术委员

会主任. IUPAC 第 19 届国际金属有机化学会议共主席. 早期研究有机硼化学, 过渡金属有机化学及催化烯烃聚合, 近 30 年来主要研究稀土金属有机配合物的合成, 结构和催化性能; 手性与光学活性稀土配合物的选择性合成及其催化性能; 稀土 Lewis 酸化合物催化重要有机串联反应, 合成具有重要生理活性有机化合物, 发展绿色合成化学. 发表研究论文 190 余篇.



陈耀峰, 男, 1970 年出生于浙江省杭州市. 中国科学院上海有机化学研究所研究员, 博士生导师. 1989 年获杭州师范学院学士学位; 1993 年获杭州大学理学硕士学位; 1999 年获浙江大学理学博士学位. 此后, 分别在中科院上海有机化学所, 加拿大 University of Montreal 和美国 University of California, Santa Barbara 从事博士后研究. 2006 年 2 月加入中国科学院上海有机化学研究所工作, 入选中科院“百人计划”, 2013 年国家杰出青年基金获得者. 研究领域为稀土金属有机配合物化学.

References

- [1] Wedepohl, K. H. *GeoChim. CosmoChim. Acta.*, **1995**, 59, 1217.
- [2] Qian, C. T.; Du, C. P. *Organolanthanide Chemistry*, Chemical Industry Press, Beijing, **2004**. (钱长涛, 杜灿屏, 稀土金属有机化学, 化学工业出版社, 北京, **2004**.)
- [3] (a) The special issue “Frontiers in Lanthanide Chemistry”, Guest Editor: Kagan, H. B. *Chem. Rev.* **2002**, 102, No. 6; (b) Yasuda, H. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 647, 128; (c) Hong, S.; Marks, T. J. *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 673; (d) Evans, W. J. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 3435; (e) Konkol, M.; Okuda, J. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 1577; (f) Nishiura, M.; Hou, Z. M. *Nature Chem.* **2010**, 2, 257; (g) Weiss, C. J. Marks, T. J. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 647.
- [4] Wilkinson, G.; Birmingham, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 6210.
- [5] Birmingham, J. M.; Wilkinson, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 42.
- [6] (a) Eggers, S. H.; Kopf, J.; Fischer, R. D. *Organometallics* **1986**, 5, 383; (b) Fischer, R. D.; Li, X. F. *J. Less-Common Met.* **1985**, 112, 303.
- [7] Eggers, S. H.; Schultze, H.; Kopf, J.; Fischer, R. D. *Angew. Chem.* **1986**, 98, 631; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25, 656.
- [8] (a) Xie, Z.; Hahn, F. E.; Qian, C. *J. Organomet. Chem.* **1991**, 414, C12; (b) Burns, J. H.; Baldwih, W. H.; Fink, F. H. *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 1916.
- [9] Ren, J.; Guan, J.; Jin, S.; Shen, Q. *Polyhedron* **1994**, 13, 2979.
- [10] Evans, W. J.; Keyer, R. A.; Zeller, J. W. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 394, 87.
- [11] Evans, W. J.; Gonzales, S. L.; Zeller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7423.
- [12] Qian, C.; Wang, B.; Deng, D. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 427, C29.
- [13] (a) Anwender, R.; Herrmann, W. A.; Scherer, W.; Munck, F. C. J. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 462, 163; (b) Herrmann, W. A.; Anwender, R.; Munck, F.; Scherer, W. *Chem. Ber.* **1993**, 126, 331.
- [14] Li, X. F.; Eggers, S.; Kopf, J.; Jahn, W.; Fischer, R. D.; Apostolidis, C.; Kanellakopulos, B.; Bebetello, F.; Polo, A.; Bombieri, G. *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 100, 183.
- [15] Spiret, M. R.; Rebizant, J.; Apostolidis, C.; Kanellakopulos, B. *Acta Crystallogr.* **1987**, C43, 2322.
- [16] Qian, C.; Zhu, D. In *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 8, Ed.: Paquett, L. A., John Wiley and Sons Ltd, **1995**, p. 5429.
- [17] Qian, C.; Deng, D.; Ye, C.; Xie, Z.; Ge, Y.; Li, Y. *Inorg. Chim. Acta* **1987**, 140, 21.
- [18] Qian, C.; Ge, Y.; Deng, D.; Gu, Y. *Acta Chim. Sinica* **1987**, 45, 210. (钱长涛, 葛远文, 邓道利, 顾用信, 化学学报, **1987**, 45, 210.)
- [19] Qian, C.; Zhu, D. *Synlett* **1990**, 417.
- [20] (a) Qian, C.; Zhu, D.; Gu, Y. *J. Mol. Catal.* **1990**, 63, L1; (b) Qian, C.; Zhu, D.; Gu, Y. *J. Organomet. Chem.* **1991**, 401, 23.
- [21] Qian, C.; Ge, Y.; Deng, D.; Gu, Y.; Zheng, C. *J. Organomet. Chem.* **1988**, 344, 175.
- [22] Qian, C.; Zhu, D.; Li, D. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 430, 175.
- [23] Evans, W. J.; Davis, B. L. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2119.
- [24] Evans, W. J.; Forrestal, K. J.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9273.
- [25] Evans, W. J.; Forrestal, K. J.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12635.
- [26] Evans, W. J.; Seibel, A. C.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6745.
- [27] Evans, W. J.; Perotti, J. M.; Kozimor, S. A.; Champagne, T. M.; Davis, B. L.; Nyce, G. W.; Fujimoto, C. H.; Clark, R. D.; Johnston, M. A.; Ziller, J. W. *Organometallics* **2005**, 24, 3916.
- [28] Li, X.; Hong, J.; Zhang, Z.; Mu, X.; Weng, L.; Zhou, X. *Organometallics* **2010**, 29, 3298.
- [29] Li, X.; Hong, J.; Liu, R.; Weng, L.; Zhou, X. *Organometallics* **2010**, 29, 4606.
- [30] Pi, C.; Li, X.; Zhang, L.; Liu, R.; Weng, L.; Zhou, X. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 7632.
- [31] Maginn, R. E.; Manostyrskyj, S.; Dubeck, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 672.
- [32] (a) Wayda, A. L.; Evans, W. J. *Inorg. Chem.* **1980**, 18, 2190; (b) Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6629; (c) Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 6733; (d) Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3939.
- [33] Thompson, M. E.; Baxter, S. M.; Bulls, A. R.; Barger, B. J.; Nolan, M. C.; Santarairo, B. D.; Schaefer, W. P.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 203.
- [34] Evans, W. J.; Peterson, T. T.; Rausch, M. D.; Hunter, W. E.; Zhang, H.; Atwood, J. L. *Organometallics* **1985**, 3, 554.
- [35] Shen, Q.; Zhou, P. *Kexue Tongbao (Foreign Language Edition)* **1985**, 30, 706. (沈琪, 周鹏, 科学通报, **1985**, 30, 319.)
- [36] Thompson, M. E.; Bercaw, J. E. *Pure Appl. Chem.* **1984**, 56, 1.
- [37] Den Haan, K. H.; Teuben, J. H. *Real. Trav. Chim. Pays. Bas.* **1984**, 103, 333.
- [38] (a) Lappert, M. F.; Singh, A. *Chem. Commun.* **1981**, 1190; (b) Lappert, M. F.; Singh, A. *Inorg. Synth.* **1990**, 27, 168.
- [39] (a) John, J. N.; Tsutsui, M. *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 1602; (b) John, J. N.; Tsutsui, M. *J. Coord. Chem.* **1980**, 10, 177.
- [40] Qian, C.; Ye, C.; Lu, H.; Li, Y.; Zhou, J.; Ge, Y.; Tsutsui, M. *Second China-Japan-USA Symposium on Organometallic and Inorganic Chemistry*, Shanghai, **1982**, p. 83.
- [41] Qian, C.; Ye, C.; Lu, H.; Li, Y.; Huang, Y. *J. Organomet. Chem.* **1984**, 263, 333.
- [42] Qian, C.; Xie, Z.; Huang, Y. *Inorg. Chim. Acta* **1987**, 139, 195.
- [43] Qian, C.; Wang, X.; Li, Y.; Ye, C. *Polyhedron* **1990**, 9, 479.
- [44] Qian, C.; Xie, Z.; Huang, Y. *J. Organomet. Chem.* **1987**, 323, 285.
- [45] Qian, C.; Zhu, D. *Dalton Trans.* **1994**, 647.
- [46] (a) Qian, C.; Zhu, D. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 445, 79; (b) Paolucci, G.; Dippoliti, R.; Ye, C.; Qian, C.; Graper, J.; Fischer, R. D. *J. Organomet. Chem.* **1994**, 471, 97.
- [47] Qian, C.; Xie, Z.; Huang, Y. In *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Vol. 6, Ed.: Herrmann, W. A., Vol. Ed.: Edelmann, F. T., Thieme, New York, **1997**, p. 113.
- [48] Jeske, G.; Schock, L. E.; Sweptston, P. N.; Schumann, H.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8103.
- [49] Schumann, H.; Glanz, M.; Hemling, H. *Chem. Ber.* **1994**, 127, 2363.
- [50] Qian, C.; Xie, Z.; Huang, Y. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 398, 251.
- [51] Schumann, H.; Loebel, J.; Pickardt, J.; Qian, C.; Xie, Z. *Organometallics* **1991**, 10, 215.
- [52] Qian, C.; Zhu, C.; Lin, Y.; Xing, Y. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 507, 41.
- [53] Wang, B.; Deng, D.; Qian, C. *New J. Chem.* **1995**, 19, 515.
- [54] Siemeling, U. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1495.
- [55] (a) Deng, D.; Qian, C.; Wu, G.; Zheng, P. *Chem. Commun.* **1990**, 880; (b) Qian, C.; Wang, B.; Deng, D.; Hu, J.; Chen, J.; Wu, G.; Zheng, P. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3382.
- [56] Deng, D.; Zheng, X.; Qian, C.; Sun, J.; Darmond, A.; Baudry, D.; Visseaux, M. *Dalton Trans.* **1994**, 1665.

- [57] Zhou, X.; Zhang, L.; Zhang, C.; Zhang, J.; Zhu, M.; Cai, R.; Huang, Z.; Wu, Q. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 655, 120.
- [58] Qian, C.; Zou, G.; Sun, J. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 566, 21.
- [59] Qian, C.; Li, H.; Sun, J.; Nie, W. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 585, 59.
- [60] Sheng, E.; Wang, S.; Yang, G.; Zhou, S.; Cheng, L.; Zheng, K.; Huang, Z. *Organometallics* **2003**, 22, 684.
- [61] Wang, S.; Zhou, S.; Sheng, E.; Xie, M.; Zhang, K.; Cheng, L.; Feng, Y.; Mao, Y.; Huang, Z. *Organometallics* **2003**, 22, 3546.
- [62] Wang, S.; Tang, X.; Vega, A.; Saillard, J.; Sheng, E.; Yang, G.; Zhou, S.; Huang, Z. *Organometallics* **2006**, 25, 2399.
- [63] Wang, S.; Tang, X.; Vega, A.; Saillard, J.; Zhou, S.; Yang, G.; Yao, W.; Wei, Y. *Organometallics* **2007**, 26, 1512.
- [64] Ely, N. M.; Tsutsui, M. *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 2680.
- [65] (a) Holton, J.; Lappert, M. F.; Ballard, D. G. H.; Pearce, R.; Atwood, J. L.; Hunter, W. E. *Dalton Trans.* **1979**, 54; (b) Holton, J.; Lappert, M. F.; Ballard, D. G. H.; Pearce, R.; Atwood, J. L.; Hunter, W. E. *Chem. Commun.* **1976**, 480.
- [66] Schumann, H.; Genthe, W.; Bruncks, N.; Pickardt, J. *Organometallics* **1982**, 1, 1194.
- [67] Schumann, H.; Genthe, W.; Bruncks, N. *Angew. Chem.* **1981**, 93, 126.
- [68] Evans, W. J.; Meadows, J. H.; Wayda, A. L.; Hunter, W. E.; Atwood, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2008.
- [69] Evans, W. J.; Wayda, A. L.; Hunter, W. E.; Atwood, J. L. *Chem. Commun.* **1981**, 292.
- [70] Schumann, H.; Genthe, W. *J. Organomet. Chem.* **1981**, 213, C7.
- [71] Collin, J.; Namy, J. L.; Bied, C.; Kagan, H. B. *Inorg. Chim. Acta* **1987**, 140, 29.
- [72] Evans, W. J.; Dominrmez, R.; Hanusa, T. P. *Organometallics* **1986**, 5, 263.
- [73] Holton, J.; Lappert, M. F.; Scollary, G. R.; Ballard, D. G. H.; Pearce, R. *Chem. Commun.* **1976**, 425.
- [74] Evans, W. J.; Dominguez, R.; Levan, K. R.; Doedens, R. J. *Organometallics* **1985**, 4, 1836.
- [75] Schumann, H.; Jeske, G. Z. *Naturforsch.* **1985**, 40b, 1940.
- [76] Jeske, G.; Lauke, H.; Mauermann, H.; Swepston, P. N.; Schumann, H.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8091.
- [77] den Haan, K. H.; de Boer, J. L.; Teuben, J. H.; Spek, A. L.; Kojic-Prodic, B.; Hays, G. R.; Huis, R. *Organometallics* **1986**, 5, 1726.
- [78] St.Clair, M.; Santarsiero, B. D.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **1989**, 8, 17.
- [79] (a) Evans, W. J.; Meadows, J. H.; Wayda, A. L.; Hunter, W. E.; Atwood, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2008; (b) Stults, S. D.; Andersen, R. A.; Zalkin, A. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 462, 175; (c) Ballard, D. G. H.; Courtis, A.; Holton, J.; McMeeking, J.; Pearce, R. *Chem. Commun.* **1978**, 994; (d) Evans, W. J.; Drummond, D. K.; Hanusa, T. P.; Doedens, R. J. *Organometallics* **1987**, 6, 2279.
- [80] Shen, Q.; Cheng, Y.; Lin, Y. *J. Organomet. Chem.* **1991**, 419, 293.
- [81] Qian, C.; Ye, C.; Li, Y. *J. Organomet. Chem.* **1986**, 302, 171.
- [82] Watson, P. L. *Chem. Commun.* **1983**, 276.
- [83] (a) Watson, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6491; (b) Burger, B. J.; Thompson, M. E.; Cotter, W. D.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1566.
- [84] Watson, P. L.; Parahall, G. W. *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 51.
- [85] Thompson, M. E.; Bercaw, J. E. *Pure Appl. Chem.* **1984**, 56, 1.
- [86] Busch, M. A.; Harlow, R.; Watson, P. L. *Inorg. Chim. Acta* **1987**, 140, 15.
- [87] Marks, T. J.; Mauermann, H. *WO 8605788A1*, **1986** [*Chem. Abstr.* **1986**, 1265151-A1].
- [88] Jeske, G.; Schock, L. E.; Swepston, P. N.; Schumann, H.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8103.
- [89] Gagne, M. R.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 275.
- [90] Piers, W. E.; Shapiro, P. J.; Bunel, E. E.; Bercaw, J. E. *Synlett* **1990**, 74.
- [91] Hajela, S.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **1994**, 13, 1147.
- [92] Conticello, V. P.; Brard, L.; Giardello, M. A.; Tsuji, Y.; Sabat, M.; Stern, L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2761.
- [93] Gagne, M. R.; Brard, L.; Conticello, V. P.; Giardello, M. A.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *Organometallics* **1992**, 11, 2003.
- [94] Giardello, M. A.; Conticello, V. P.; Brard, L.; Sabat, M.; Rheingold, A. L.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10212.
- [95] Giardello, M. A.; Conticello, V. P.; Brard, L.; Gagne, M. R.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10241.
- [96] Doaglass, M. R.; Ogasawara, M.; Hong, S.; Metz, M. V.; Marks, T. J. *Organometallics* **2002**, 21, 283.
- [97] Hong, S.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7886.
- [98] Hong, S.; Kawaoka, M.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15878.
- [99] Ryu, J. S.; Marks, T. J.; McDonald, F. E. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 1038.
- [100] Qian, C.; Nie, W.; Sun, J. *Organometallics* **2000**, 19, 4134.
- [101] Nie, W.; Qian, C.; Chen, Y.; Sun, J. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 647, 114.
- [102] Qian, C.; Nie, W.; Sun, J. *Dalton Trans.* **1999**, 3283.
- [103] Qian, C.; Nie, W.; Chen, Y.; Sun, J. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 645, 82.
- [104] Qian, C.; Zou, G.; Sun, J. *Dalton Trans.* **1998**, 1607.
- [105] Qian, C.; Zou, G.; Sun, J. *Dalton Trans.* **1999**, 519.
- [106] Qian, C.; Zou, G.; Chen, Y.; Sun, J. *Organometallics* **2001**, 20, 3108.
- [107] Hermann, W. A.; Eppinger, J.; Spiegler, M.; Runte, O.; Anwender, R. *Organometallics* **1997**, 16, 1813.
- [108] (a) Schumann, H.; Genthe, W. *J. Organomet. Chem.* **1981**, 213, C7; (b) Schumann, H.; Jeske, G. *Angew. Chem.* **1985**, 97, 208.
- [109] (a) Evans, W. J.; Meadows, J. H.; Wayda, A. L.; Hunter, W. E.; Atwood, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2008; (b) Jeske, G.; Lauke, H.; Mauermann, H.; Swepston, P. N.; Schumann, H.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8091; (c) Jeske, G.; Schock, L. E.; Swepston, P. N.; Schumann, H.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8103; (d) Evans, W. J.; Dominguez, R.; Hanusa, T. P. *Organometallics* **1986**, 5, 263.
- [110] Voskoboinikov, A. Z.; Parshina, I. N.; Shestakova, A. K.; Butin, V. P.; Beletskaya, I. P.; Kuzmina, L. A.; Huward, J. A. K. *Organometallics* **1997**, 16, 4041.
- [111] Qian, C.; Deng, D.; Ni, C.; Zhang, Z. *Inorg. Chim. Acta* **1988**, 146, 129.
- [112] Evans, W. J.; Meadows, J. H.; Wayda, A. L.; Hunter, W. E.; Atwood, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2015.
- [113] (a) Watson, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 337; (b) Watson, P. L.; Roe, D. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6471.
- [114] Evans, W. J.; Bloom, I.; Hunter, W. E.; Atwood, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1401.
- [115] Ye, C.; Qian, C.; Yang, X. *J. Organomet. Chem.* **1991**, 407, 329.
- [116] Xie, Z.; Qian, C.; Huang, Y. *J. Organomet. Chem.* **1991**, 412, 61.
- [117] Manastyrskiy, S.; Magim, R. E.; Dubeck, M. *Inorg. Chem.* **1963**, 5, 904.
- [118] Teuben, J. H.; *et al.* *International Conference on Coordination Chemistry*, Vancouver, Canada, August **1996**, Abstract, 9L, 19.
- [119] Booi, M.; Kiers, N. H.; Heere, H. J.; Teuben, J. H. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 364, 79.
- [120] Hazin, P. N.; Huffman, J. C.; Bruno, J. W. *Organometallics* **1987**, 6, 23.
- [121] Finke, R. G.; Reenan, S. R.; Schiraldi, D. A.; Watson, P. L. *Organometallics* **1986**, 5, 598.
- [122] Finke, R. G.; Keenan, S. R.; Watson, P. L. *Organometallics* **1989**, 8, 263.
- [123] Heeres, H. J.; Meetama, A.; Teuben, J. H. *Chem. Commun.* **1988**, 962.
- [124] Heeres, H. J.; Meetama, A.; Teuben, J. H.; Rogers, R. D. *Organometallics* **1989**, 8, 2637.
- [125] Schaverien, C. J.; Van der Heijden, H.; Orpen, A. G. *Polyhedron* **1989**, 8, 1850.
- [126] Van der Heijden, H.; Schaverien, C. J.; Orpen, A. G. *Organometallics* **1989**, 8, 255.
- [127] Shapiro, P. J.; Bunel, E.; Schaefer, W. P.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **1990**, 9, 867.
- [128] Shapiro, P. J.; Schaefer, W. P.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E.; Cotter, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4623.
- [129] Hultsch, K. C.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 227.
- [130] Tian, S.; Areedondo, V. M.; Stern, E. L.; Marks, T. J. *Organometallics* **1999**, 18, 2568.
- [131] Arndt, S.; Voth, P.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *Organometallics*, **2000**, 19, 4690.
- [132] Henderson, L. D.; Maolmnis, G. D.; Piers, W. E.; Parvez, M. *Can. J. Chem.* **2004**, 82, 162.
- [133] Luo, Y. J.; Baldamus, J.; Hou, Z. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13910.
- [134] Hou, Z. M.; Nishiura, M. *Nature Chem.* **2010**, 2, 257.
- [135] Tardif, O.; Nishiura, M.; Hou, Z. M. *Organometallics* **2003**, 22, 1171.

- [136] Cui, D.; Tardif, O.; Hou, Z. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1312.
- [137] (a) Jian, Z.; Tang, S.; Cui, D. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 14007; (b) Jian, Z.; Tang, S.; Cui, D. *Macromolecules* **2011**, *44*, 7675.
- [138] Zhang, J.; Han, Y.; Han, F.; Chen, Z.; Weng, L.; Zhou, X. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5552.
- [139] Pi, C.; Zhu, Z.; Weng, L.; Chen, Z.; Zhou, X. *Chem. Commun.* **2007**, 2190.
- [140] Li, X.; Liu, R.; Zhang, Z.; Mu, X.; Weng, L.; Zhou, X. *Organometallics* **2010**, *29*, 3298.
- [141] Zhou, X.; Ma, H.; Huang, X.; You, X. *Chem. Commun.* **1995**, 2483.
- [142] Zhou, X.; Ma, W.; Huang, Z.; Cai, R.; You, X.; Huang, X. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545-546*, 309.
- [143] Zhou, X.; Huang, Z.; Cai, R.; Zhang, L.; Huang, X. *Organometallics* **1999**, *18*, 4128.
- [144] Zhang, J.; Cai, R.; Weng, L.; Zhou, X. *Organometallics* **2004**, *23*, 3303.
- [145] Xu, X.; Chen, Y. *Organometallics* **2010**, *29*, 549.
- [146] Xu, X.; Chen, Y. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 846.
- [147] (a) Piers, W. E.; Emslie, D. J. H. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *131*, 233; (b) Gibson, V. C.; Spitzmuller, S. K. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283.
- [148] (a) Edelmann, F. T.; Freckmann, D. M. M.; Schumann, H. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1851; (b) Margues, N.; Sella, A.; Takats, J. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2137.
- [149] Deacon, G. B.; Nickel, S.; Mackinnon, P.; Tiekink, E. R. T. *Aust. J. Chem.* **1990**, *43*, 1245.
- [150] Schaverien, C. J.; Meijboom, N.; Orper, A. G. *Chem. Commun.* **1992**, 124.
- [151] Gribkov, D. V.; Hultsch, K. C.; Hampel, F. J. *Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3748.
- [152] Reznichenko, A. L.; Ngugen, H. N.; Kultsch, K. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8984.
- [153] (a) Ma, H. Y.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *Dalton Trans.* **2003**, 4770; (b) Ma, H. Y.; Okuda, J. *Macromolecules* **2005**, *38*, 2665; (c) Ma, H. Y.; Melillo, G.; Oliva, L.; Spaniol, T. P.; Englert, U.; Okuda, J. *Dalton Trans.* **2005**, 721; (d) Ma, H. Y.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7818.
- [154] (a) Runte, O.; Priemeier, T.; Anwender, R. *Chem. Commun.* **1996**, 1385; (b) Cai, C. X.; Amgoune, A.; Lehmann, C. W.; Carpentier, J. F. *Chem. Commun.* **2004**, 330; (c) Amgoune, A.; Thomas, C. M.; Roisnel, T.; Carpentier, J. F. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 169.
- [155] (a) Yao, Y.; Ma, M.; Xue, X.; Zhang, Y.; Shen, Q.; Wang, W. *Organometallics* **2005**, *24*, 4014; (b) Zhang, Z.; Xue, X.; Sun, S.; Yao, Y.; Zhang, Y.; Shen, Q. *Chem. Commun.* **2009**, *45*, 7414; (c) Zhang, Z.; Xu, X.; Li, W.; Yao, Y.; Zhang, Y.; Shen, Q.; Luo, Y. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5715; (d) Luo, Y.; Li, W.; Lin, D.; Yao, Y.; Zhang, Y.; Shen, Q. *Organometallics* **2010**, *29*, 3507; (e) Du, Z.; Zhou, H.; Yao, H.; Zhang, Y.; Yao, Y.; Shen, Q. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3595; (f) Du, Z.; Zhang, Y.; Yao, Y.; Shen, Q. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7639; (g) Yang, S.; Du, Z.; Zhang, Y.; Shen, Q. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9780; (h) Yang, S.; Nie, K.; Zhang, Y.; Xue, M.; Yao, Y.; Shen, Q. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4151; (i) Nie, K.; Gu, W.; Yao, Y.; Zhang, Y.; Shen, Q. *Organometallics* **2013**, *32*, 2608.
- [156] (a) Lappert, M. F.; Severn, J. R. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3031; (b) Mindiola, D. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6198.
- [157] (a) Dress, D.; Magull, J. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 814; (b) Dress, D.; Magull, J. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 948; (c) Dress, D.; Magull, J. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 941.
- [158] (a) Lee, L. W. M.; Piers, W. E.; Elsegood, M. R. J.; Clegg, W.; Parvez, M. *Organometallics* **1999**, *18*, 2047; (b) Hayes, P. G.; Piers, W. E.; Lee, L. W. M.; Knighl, L. K.; Parvez, M.; Elsegood, M. R. J.; Clegg, W. *Organometallics* **2001**, *20*, 2533.
- [159] (a) Hayes, P. G.; Piers, W. E.; McDonald, R. J. *Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2132; (b) Hayes, P. G.; Piers, W. E.; Parvez, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5622; (c) Hayes, P. G.; Piers, W. E.; Parvez, M. *Organometallics* **2005**, *24*, 1173; (d) Conroy, K. D.; Hayes, P. G.; Piers, W. E.; Parvez, M. *Organometallics* **2007**, *26*, 4464; (e) Kenward, A. L.; Ross, J. A.; Piers, W. E.; Parvez, M. *Organometallics* **2009**, *28*, 3525.
- [160] (a) Knight, L. K.; Piers, W. E.; Lessard, P. F.; Parvez, M.; McDonalds, R. *Organometallics* **2004**, *23*, 2087; (b) Knight, L. K.; Piers, W. E.; McDonald, R. *Organometallics* **2006**, *25*, 3289.
- [161] Conroy, K. D.; Piers, W. E.; Parvez, M. *Organometallics* **2009**, *28*, 6228.
- [162] Lauterwasser, F.; Hayes, P. G.; Bräse, S.; Piers, W. E.; Schafer, L. L. *Organometallics* **2004**, *23*, 2234.
- [163] (a) Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Tian, S. *Dalton Trans.* **1997**, 1945; (b) Avent, A. G.; Hitchcock, P. B.; Khvostov, A. V.; Lappert, M. F.; Protchenko, A. V. *Dalton Trans.* **2004**, 2272; (c) Eisenstein, O.; Hitchcock, P. B.; Khvostov, A. V.; Lappert, M. F.; Maron, L.; Perrin, L.; Protchenko, A. V. *J. Am. Soc. Chem.* **2003**, *125*, 10790; (d) Averot, A. G.; Hitchcock, A. V.; Lappert, M. F.; Protchenko, A. V. *Dalton Trans.* **2003**, 1070.
- [164] Avent, A. G.; Caro, C. F.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Li, Z.; Wei, X. H. *Dalton Trans.* **2004**, 1567.
- [165] (a) Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Protchenko, A. V. *Chem. Commun.* **2005**, 951; (b) Shen, X.; Zhang, Y.; Xue, M.; Shen, Q. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3668; (c) Liu, P.; Zhang, Y.; Yao, Y.; Shen, Q. *Organometallics* **2012**, *31*, 1017; (d) Liu, P.; Zhang, Y.; Shen, Q. *Organometallics* **2013**, *32*, 1295.
- [166] Neculai, D.; Roesky, H. W.; Neculai, A. M.; Magull, J.; Imer, R. H. *Organometallics* **2003**, *22*, 2279.
- [167] (a) Yao, Y. M.; Zhang, Y.; Shen, Q.; Yu, K. B. *Organometallics* **2002**, *21*, 819; (b) Yao, Y. M.; Zhang, Y.; Zhang, Z. Q.; Shen, Q.; Yu, K. B. *Organometallics* **2003**, *22*, 2876; (c) Xue, M. Q.; Yao, Y. M.; Shen, Q.; Zhang, Y. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4683; (d) Chen, H.; Liu, P.; Yao, H.; Zhang, Y.; Yao, Y.; Shen, Q. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6877; (e) Cai, L.; Yao, Y.; Xue, M.; Zhang, Y.; Shen, Q. *Appl. Organomet. Chem.* **2013**, *27*, 366.
- [168] Xu, X.; Xu, X. Y.; Chen, Y. F.; Sun, J. *Organometallics* **2008**, *27*, 758.
- [169] (a) Lu, E. L.; Li, Y. X.; Chen, Y. F. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4469; (b) Lu, E. L.; Chu, J. X.; Borzov, M. V.; Chen, Y. F.; Li, G. Y. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 743; (c) Chu, J. X.; Lu, E. L.; Liu, Z. X.; Chen, Y. F.; Leng, X. B.; Song, H. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7677; (d) Lu, E. L.; Zhou, Q. H.; Li, Y. X.; Chu, J. X.; Chen, Y. F.; Leng, X. B.; Sun, J. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3403; (e) Chu, J. X.; Lu, E. L.; Chen, Y. F.; Leng, X. B. *Organometallics* **2013**, *32*, 1137; (f) Chu, J. X.; Kefalidis, C. E.; Maron, L.; Leng, X. B.; Chen, Y. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8165.
- [170] Lv, Y. D.; Kefalidis, C. E.; Zhou, J. L.; Maron, L.; Leng, X. B.; Chen, Y. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14784.
- [171] (a) Lu, E. L.; Chen, Y. F.; Leng, X. B. *Organometallics* **2011**, *30*, 5433; (b) Lu, E. L.; Chen, Y. F.; Zhou, J. L.; Leng, X. B. *Organometallics* **2012**, *31*, 4574; (c) Zhou, J. L.; Chu, J. X.; Zhang, Y. Y.; Yang, G.; Leng, X. B.; Chen, Y. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4243.
- [172] Zhao, Y.; Yap, G. P. A.; Richeson, D. S. *Organometallics* **1998**, *17*, 4387.
- [173] Trifonov, A. A. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1327.
- [174] (a) Chen, J.; Yao, Y.; Li, Y.; Zhang, L.; Zhang, Y.; Shen, Q. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *289*, 1019; (b) Zhou, L.; Yao, Y.; Zhang, Y.; Xue, M.; Chen, J.; Shen, Q. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2167; (c) Pang, X.; Sun, H.; Zhang, Y.; Shen, Q.; Zhang, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1487; (d) Skortsov, G. G.; Lyubov, D. M.; Yakovenko, M. V.; Fukin, G. K.; Cherkasov, A. V.; Trifonov, A. A. *Russ. Chem. Bull.* **2009**, *58*, 1126.
- [175] Lu, Z.; Yap, G. P. A.; Richeson, D. S. *Organometallics* **2001**, *20*, 706.
- [176] (a) Trifonov, A. A.; Skvortsov, G. G.; Lyubov, D. M.; Fukin, G. K.; Fedorova, E. A.; Bochkarev, M. N. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2005**, *54*, 2511; (b) Yao, Y.; Luo, Y.; Chen, J.; Zhang, Z.; Zhang, Y.; Shen, Q. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *679*, 229.
- [177] (a) Luo, Y.; Yao, Y.; Shen, Q.; Yu, K.; Wang, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 318; (b) Trifonov, A. A.; Fedorova, E. A.; Fukin, G. K.; Bochkarev, M. N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4396.
- [178] Trifonov, A. A.; Lyubov, D. M.; Fedorova, E. A.; Fukin, G. K.; Schumann, H.; Hummert, M.; Bochkarev, M. N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 747.
- [179] Giesbrecht, G. R.; Whitener, G. D.; Arnold, J. *Dalton Trans.* **2001**, 923.
- [180] (a) Zhang, J.; Cai, R.; Weng, L.; Zhou, X. *Organometallics* **2004**, *23*, 3303; (b) Zhang, J.; Cai, R.; Weng, L.; Zhou, X. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *672*, 94.
- [181] Ma, L.; Zhang, J.; Cai, R.; Chen, Z.; Weng, L.; Zhou, X. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4926.
- [182] Pi, C.; Zhu, Z.; Weng, L.; Chen, Z.; Zhou, X. *Chem. Commun.* **2007**, 2190.
- [183] Pi, C.; Liu, R.; Zheng, P.; Chen, Z.; Zhou, X. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5252.
- [184] (a) Pi, C.; Zhang, L.; Pang, Z.; Zhang, J.; Luo, J.; Chen, Z.; Weng,

- L.; Zhou, X. *Organometallics* **2007**, 26, 1934; (b) Ma, L.; Zhang, J.; Zhang, Z.; Cai, R.; Chen, Z.; Zhou, X. *Organometallics* **2006**, 25, 4571; (c) Zhang, J.; Ma, L.; Han, Y.; Cai, R.; Chen, Z.; Zhou, X. *Dalton Trans.* **2009**, 3298.
- [185] Trifonov, A. A.; Skvortsov, G. G.; Lyubov, D. M.; Skorodumova, N. A.; Fukin, G. K.; Baranov, E. V.; Glushakova, V. N. *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 5320.
- [186] Lyubov, D. M.; Bubnov, A. M.; Fukin, G. K.; Dolgushin, F. M.; Antipin, M. Yu.; Pelce, O.; Schappacher, M.; Guillaume, S. M.; Trifonov, A. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2090.
- [187] Luo, Y.; Yao, Y.; Shen, Q. *Macromolecules* **2002**, 35, 8670.
- [188] Skvortsov, G. G.; Yakovenko, M. V.; Castrv, P. M.; Fukin, G. K.; Cherkasov, A. V.; Carpentier, J. F.; Trifonov, A. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3260.
- [189] Trifonov, A. A.; Lyubov, D. M.; Fukin, G. K.; Baranov, E. V.; Kur-skii, yu. A. *Organometallics* **2006**, 25, 3935.
- [190] Lyubov, D. M.; Fukin, G. K.; Trifonov, A. A. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 11450.
- [191] (a) Welder, M.; Recknagel, A.; Gilje, J. W.; Nottmeyer, M.; Edelm-ann, F. T. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 426, 295; (b) Welder, M.; Nottmeyer, M.; Pieper, U.; Schmidt, H. G.; Stalke, D.; Edelmann, F. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, 29, 894.
- [192] (a) Recknagel, A.; Knösel, F.; Gornitzka, H.; Noltmeyer, M.; Edel-mann, F. T. *J. Organomet. Chem.* **1991**, 417, 363; (b) Hagen, C.; Reddman, H.; Amberger, H. D.; Edelmann, F. T.; Pegelow, U.; Shalimoff, G. V.; Edelstein, N. M. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 462, 69.
- [193] Wedler, M.; Knösel, F.; Pieper, U.; Stalke, D.; Edelmann, F. T.; Am-berger, H. D. *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2171.
- [194] (a) Duchateau, R.; Wee, C. T.; Meetsma, A.; Duijnen, P. T.; Teuben, J. H. *Organometallics* **1996**, 15, 2279; (b) Bambirra, S.; Meetsma, A.; Hessen, B.; Teuben, J. H. *Organometallics* **2001**, 20, 782.
- [195] Duchateau, R.; Wee, C. T.; Meetsma, A.; Teuben, J. H. *J. Am. Soc. Chem.* **1993**, 115, 4931.
- [196] Duchateau, R.; Wee, C. T.; Teuben, J. H. *Organometallics* **1996**, 15, 2291.
- [197] Bambirra, S.; Brandsma, M. J. R.; Brussee, E. A. C.; Meetsma, A.; Hessen, B.; Teuben, J. H. *Organometallics* **2000**, 19, 3197.
- [198] (a) Bambirra, S.; Leusen, D.; Meetsma, A.; Hessen, B.; Teuben, J. H. *Chem. Commun.* **2003**, 522; (b) Bambirra, S.; Bouwkamp, M. W.; Meetsma, A.; Hessen, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9182.
- [199] (a) Zhang, L.; Nishiura, M.; Yuki, M.; Luo, Y.; Hou, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2642; (b) Chen, F.; Fan, S.; Wang, Y.; Chen, J.; Luo, Y. *Organometallics* **2012**, 31, 3730.
- [200] (a) Hu, H.; Cui, C. *Organometallics* **2012**, 31, 1208; (b) Gao, D.; Hu, H.; Cui, C. *Acta Chim. Sinica* **2013**, 71, 1125. (高东静, 胡泓梵, 崔春明, 化学学报, **2013**, 71, 1125.)
- [201] Spannenberg, A.; Arndt, P.; Kempe, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 832.
- [202] Kempe, R.; Noss, H.; Irrgang, T. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 647, 12.
- [203] Kempe, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 791.
- [204] Scott, N. M.; Kempe, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1319.
- [205] Skvortsov, G. G.; Fukin, G. K.; Trifonov, A. A.; Noor, A.; Döring, C.; Kempe, R.; *Organometallics* **2007**, 26, 5770.
- [206] Lyubov, D. M.; Döring, C.; Fukin, G. K.; Cherkasov, A. V.; Shavyrin, A. S.; Kempe, R.; Trifonov, A. A. *Organometallics* **2008**, 27, 2905.
- [207] Qayyum, S.; Haberland, K.; Forsyth, C. M.; Junk, P. C.; Deacon, G. B.; Kempe, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 557.
- [208] Kretschmer, W. P.; Meetsma, A.; Hessen, B.; Schmalz, T.; Qayyum, S.; Kempe, R. *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 8969.
- [209] Lyubov, D. M.; Fukin, G. K.; Cherkasov, A. V.; Shavyrin, A. S.; Tri-fonov, A. A.; Luconi, L.; Bianchini, C.; Meli, A.; Giambastiani, G. *Organometallics* **2009**, 28, 1227.
- [210] Luconi, L.; Lyubov, D. M.; Bianchini, C.; Rossini, A.; Faggi, C.; Fukin, G. K.; Cherkasov, A. V.; Shavyrin, A. S.; Trifonov, A. A.; Giambastiani, G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 608.
- [211] Lyubov, D. M.; Döring, C.; Ketkov, S. Y.; Kempe, R.; Trifonov, A. A. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 3824.
- [212] Dube, T.; Conoci, S.; Gambarotta, S.; Yap, G. P. A.; Vasapollo, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3657.
- [213] Ganesan, M.; Gambarotta, S.; Yap, G. P. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 766.
- [214] Berube, C. D.; Gambarotta, S.; Yap, G. P. A.; Cozzi, P. G. *Or-ganometallics* **2003**, 22, 434.
- [215] Hao, J.; Song, H.; Cui, C. *Organometallics* **2009**, 28, 3970.
- [216] Cui, C.; Shaft, A.; Reeder, C. L.; Arnold, J. *Organometallics* **2003**, 22, 3357.
- [217] Yang, Y.; Liu, B.; Lv, K.; Gao, W.; Cui, D.; Chen, X.; Jing, X. *Or-ganometallics* **2007**, 26, 4575.
- [218] Matsuo, Y.; Mashima, Y.; Tani, K. *Organometallics* **2001**, 20, 3510.
- [219] Nishiura, M.; Mashiko, T.; Hou, Z. *Chem. Commun.* **2008**, 2019.
- [220] Li, Q.; Rong, J.; Wang, S.; Zhou, S.; Zhang, L.; Zhu, X.; Wang, F.; Yang, S.; Wei, Y. *Organometallics* **2011**, 30, 992.
- [221] Li, Q.; Zhou, S.; Wang, S.; Zhu, X.; Zhang, L.; Feng, Z.; Guo, L.; Wang, F.; Wei, Y. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 2861.
- [222] Liu, C.; Zhou, S.; Wang, S.; Zhang, L.; Yang, G. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 8994.
- [223] Zhou, S.; Wu, Z.; Rong, J.; Wang, S.; Yang, G.; Zhu, X.; Zhang, L. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 2653.
- [224] Zhou, S.; Wang, H.; Ping, J.; Wang, S.; Zhang, L.; Zhu, X.; Wei, Y.; Yang, S.; Feng, Z.; Gu, X.; Yang, S.; Miao, H. *Organometallics* **2012**, 31, 1696.
- [225] Zhu, X.; Zhou, S.; Wang, S.; Wei, Y.; Zhang, L.; Wang, F.; Wang, S.; Feng, Z. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 12020.
- [226] Zhu, X.; Wang, S.; Zhou, S.; Wei, Y.; Zhang, L.; Wang, F.; Feng, Z.; Guo, L.; Mu, X. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 7134.
- [227] (a) Trofimenko, S. *The Coordination Chemistry of Polypyrazolobor-ate Ligands*, Imperial College Press, London, **1999**; (b) Margues, N.; Sella, A.; Takats, J. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2137.
- [228] Ferrence, G. M.; McDonald, R.; Takats, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2233.
- [229] Cheng, J.; Takats, J.; Ferguson, M. J.; McDonald, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1544.
- [230] Cheng, J.; Saliu, K.; Kiel, G. Y.; Ferguson, M. J.; McDonald, R.; Ta-kats, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4910.
- [231] Cheng, J.; Ferguson, M. J.; Takats, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 2.
- [232] Litlabo, R.; Zimmermann, M.; Saliu, K.; Takats, J.; Törnroos, K. W.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9560.
- [233] Litlabo, R.; Saliu, K.; Ferguson, M. J.; McDonald, R.; Takats, J.; Anwander, R. *Organometallics* **2009**, 28, 6750.
- [234] Masuda, J. D.; Jantunen, K. E.; Ozerov, O. V.; Noonan, K. J. T.; Gates, D. P.; Scott, B. L.; Kiplinger, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2408.
- [235] Wicker, B. F.; Scott, J.; Andino, J. G.; Gao, X. F.; Park, H.; Pink, M.; Mindiola, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 3691.
- [236] Scott, J.; Fan, H. J.; Wicker, B. F.; Fout, A. R.; Baik, M. H.; Min-diola, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14438.
- [237] Cheng, J. H.; Shima, T.; Hou, Z. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 1857.
- [238] Manning, M. J.; Knobler, C. B.; Hawthorne, M. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4458.
- [239] Manning, M. J.; Knobler, C. B.; Khattar, R.; Hawthorne, M. F. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2009.
- [240] Khattar, R.; Knobler, C. B.; Johnson, S. E.; Hawthorne, M. F. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1970.
- [241] Khattar, R.; Manning, M. J.; Knobler, C. B.; Johnson, S. E.; Haw-thorne, M. F. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 268.
- [242] Oki, A. R.; Zhang, H.; Hosmane, N. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, 31, 432.
- [243] Hosmane, N. S.; Wang, Y.; Oki, A. R.; Zhang, H.; Maguire, J. A. *Organometallics* **1996**, 15, 626.
- [244] Chai, K.; Yang, Q.; Mak, T. C. W.; Lam, W. H.; Lin, Z.; Xie, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5758.
- [245] Xie, Z. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 231, 23.
- [246] Xie, Z. *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 1.
- [247] Butovskii, M. V.; Döring, C.; Bezugly, V.; Wagner, F. R.; Grin, Y.; Kempe, R. *Nature Chem.* **2010**, 2, 741.
- [248] Liu, Z. X.; Chen, Y. F. *Sci. Sin. Chim.* **2011**, 41, 304. (刘智潇, 陈耀峰, 中国科学(化学), **2011**, 41, 304).
- [249] Jiang, S. D.; Wang, B. W.; Sun, H. L.; Wang, Z. M.; Gao, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 4730.

(Cheng, B.)