

吡咯亚胺配体与过渡金属的反应性及其催化烯烃聚合

苏碧云*, 拓宏兵, 张群正

西安石油大学化学化工学院, 陕西西安 710065

摘要: 在经典的 Brookhart 吡啶双亚胺后过渡金属烯烃聚合催化剂基础上, 用吡咯五元环代替吡啶六元环骨架可得到具有不同电子效应的新型吡咯亚胺配体. 通过吡咯环特殊的电子效应和位阻效应可设计出种类繁多的有别于吡啶亚胺配体的配合物. 综述了吡咯亚胺配体与前过渡金属 (Ti, Zr 等)、后过渡金属 (Fe, Co, Ni, Pd 等)、稀土金属 (Y, Ir, Lu, Nd 等) 以及其它金属 (Cu, U, Cr 等) 的配位方式、配合物的结构类型、反应性及其催化烯烃聚合反应性能.

关键词: 吡咯亚胺配体; 过渡金属配合物; 烯烃聚合; 电子效应

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

收稿日期: 2011-04-27. 接受日期: 2011-06-26.

*通讯联系人. 电话: (029)88383567; 传真: (029)88383567; 电子信箱: subiyun@xsyu.edu.cn

基金来源: 陕西省自然科学基金研究计划 (2009JQ2006); 陕西省教育厅专项科研计划 (09JK696); 陕西省“13115”科技创新工程重大科技专项项目 (2010ZDKG-46).

Reactivity of Iminopyrrole Ligands with Transition Metals and Catalytic Activity of Complexes for Olefin Polymerization

SU Biyun*, TA Hongbing, ZHANG Qunzheng

College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, Shaanxi, China

Abstract: Nitrogen-based variations of the bis(imino)pyridine incorporated late transition metal catalysts for olefin polymerization have recently attracted attention owing to their flexible complexation to transition metals. Because steric and electronic demands can be readily introduced to the iminopyrrole unit, a wide variety of ligands and corresponding complexes have been designed and synthesized. In this contribution, we briefly review reactivity and structural features of iminopyrrolyl ligands with early transition metals Ti and Zr, late transition metals Fe, Co, Ni, and Pd, rare earth metals Y, Ir, Lu, and Nd as well as other metals such as Cu, U, and Cr and their catalytic activity for olefin polymerization.

Key words: iminopyrrolyl ligand; transition metal complex; olefin polymerization; electronic effect

Received 27 April 2011. Accepted 26 June 2011.

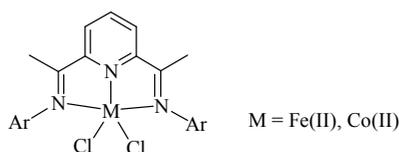
*Corresponding author. Tel: +86-29-88383567; Fax: +86-29-88383567; E-mail: subiyun@xsyu.edu.cn

This work was supported by the Natural Science Basic Research Plan of Shaanxi Province (2009JQ2006), the Scientific Research Plan Project of Shaanxi Education Department (09JK696), and the Key Scientific and Technological Innovation Special Projects of Shaanxi “13115” (2010ZDKG-46).

1998年 Brookhart 和 Gibson 各自独立合成了一类新型用于烯烃聚合反应的、含有吡啶双亚胺配体的后过渡金属 Fe 和 Co 催化剂^[1,2], 它由吡啶类化合物和苯胺类衍生物通过席夫碱缩合, 再与后过渡金属 Fe(II) 和 Co(II) 配位得到, 其结构如图式 1 所示. 该类催化剂合成简单、对氧和极性单体耐受性强, 同

时也是迄今为止活性最高的后过渡金属催化剂之一. 此后, 大量具有类似结构的新型后过渡金属催化剂被开发出来. 目前, 该领域的研究主要集中在配体结构的调整和改变.

配体结构的变化通常有 (见图式 2): (1) 向吡啶环引入杂原子, 得到含 N 六元杂环, 如咪啶 (A)、吡



图式 1 经典的 Brookhart 吡啶双亚胺后过渡金属烯烃聚合催化剂

Scheme 1. Classic Brookhart bis(imino)pyridyl late-transition metal catalysts for olefin polymerization.

噁 (B)、三噁 (C) 等配体^[3,4]; (2) 将六元环变为五元杂环, 得到含吡咯 (D)、噻吩 (E)、呋喃 (F) 环的配体^[3,5]; (3) 改变吡啶环两侧所连的基团, 得到含有不同边臂的配体, 如含咪唑 (G) 环^[6]或 Pybox (H, I) 等配体^[7]; (4) 将对称型的双亚胺结构变为不对称的结构 (J, K, L)^[8–11]. 六元含 N 杂环系列配体的金属配合物都对烯烃聚合具有很高的活性, 相对而言五元杂环系列则要低一些. 实际上, 配体结构的细微改变都会引起金属配位能力和配合物催化活性的显著变化. 例如, 相对于吡啶亚胺配体与金属良好的反应能力, 含有咪唑 (F) 和噻吩 (G) 等五元杂环的配体与 Fe 和 Co 不能直接发生配位反应.

尽管通过改变吡啶二亚胺配体上杂环来合成新型配体已报道很多, 但仍有较大的研究空间. 例如, 用吡咯环代替吡啶环, 则 N 原子的杂化形式将由

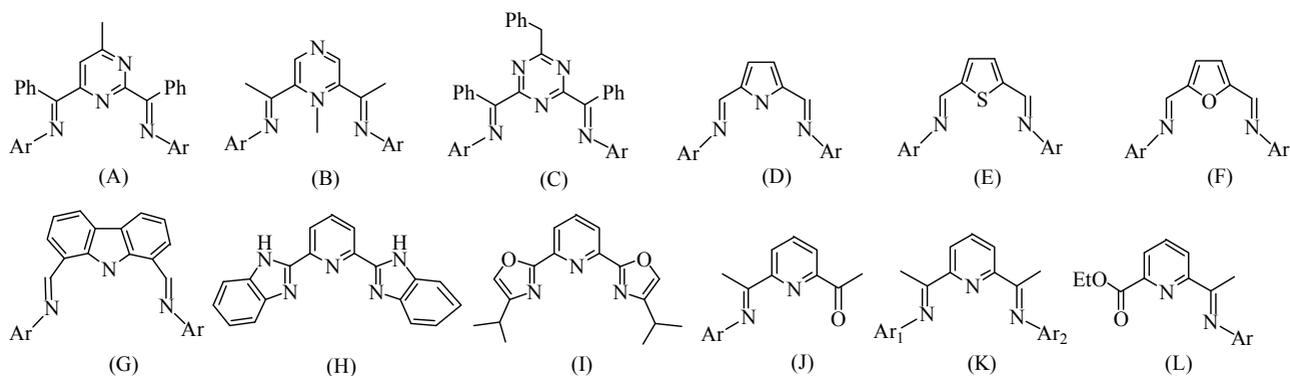
sp^2 变为 sp^3 , 其电子效应的改变将对配体结构和配位性质乃至烯烃聚合反应的催化性能产生一定的影响, 而这方面的研究非常有限. 因此, 本文着重讨论吡咯亚胺配体与过渡金属的反应性及配合物催化烯烃聚合反应的活性.

1 吡咯亚胺配体的类型

近年来改变吡咯亚胺配体结构有 (见图式 3)^[12]: (1) 合成不对称 (M) 及对称 (N) 的吡咯亚胺配体; (2) 变换亚胺基 N 上所连接取代基团 Ar, 以得到不同结构的配体 (O); (3) 改变亚胺基 N 或 C 上所连基团, 得到含有不同边臂的配体 (P); (4) 将其它的杂原子引入到吡咯环中得到具有不同电子效应的配体 (Q).

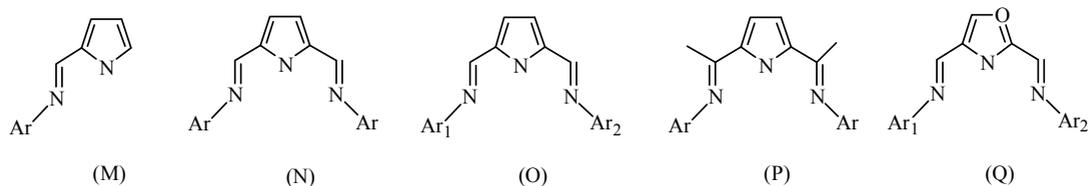
2 吡咯亚胺配体与金属的配位类型

除了配体结构, 中心金属离子的种类也是影响配位方式和催化性能的一个关键因素. 不同金属与吡咯单亚胺和吡咯双亚胺反应可得到不同类型的产物 (见图式 4)^[13]. 吡咯单亚胺配体上含有两个配位点 N^N, 因此通常作为二齿配体与金属配位, 根据中心金属性质的不同, 可能形成 1:1 (R) 或 2:1 (S) 型配合物. 而对于吡咯双亚胺而言, 由于吡咯环自



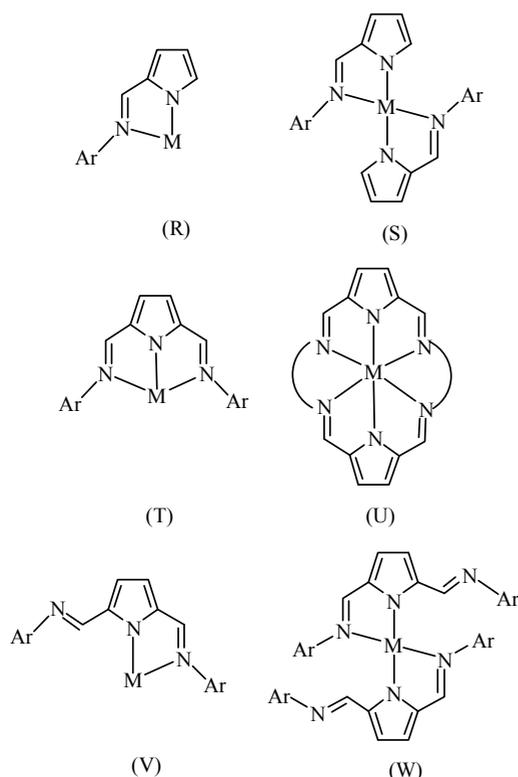
图式 2 吡啶亚胺配体结构的四类变化类型

Scheme 2. Four varieties of iminopyridyl ligands.



图式 3 吡咯亚胺配体结构的改变方式

Scheme 3. Varieties of iminopyrrolyl ligand structure.



图式 4 吡咯亚胺配体与金属的配位方式

Scheme 4. Coordination patterns of iminopyridyl ligand with metal.

身的位阻效应, 吡咯双亚胺配体的配位点 N[^]N[^]N[^]在不同的配位环境中将以不同的形式进行配位, 有时作为三齿配体与金属配位 (T, U); 有时则以双齿进行配位 (V, W). 不同的中心金属可以得到不同比例的配合物, 如 1:1 或 2:1 型配合物.

配合物具体的配位形式取决于配体上取代芳香基团 (Ar) 的性质、配体数目、中心金属的离子半径、以及与金属配位的其他配体的位阻及性质. 迄今为止, 已报道的与吡咯亚胺配体配位的金属涉及主族金属、过渡金属及稀土金属, 如 Al^[14], Ti^[15], Cr^[16], Fe, Co 和 Ni^[5]等. 这些配合物大都可用于乙烯聚合或乙烯和丙烯齐聚生成线性或支链聚乙烯的反应中. 下文将对近年来有关吡咯亚胺配合物结构和烯烃聚合催化性能方面的工作进行详细叙述.

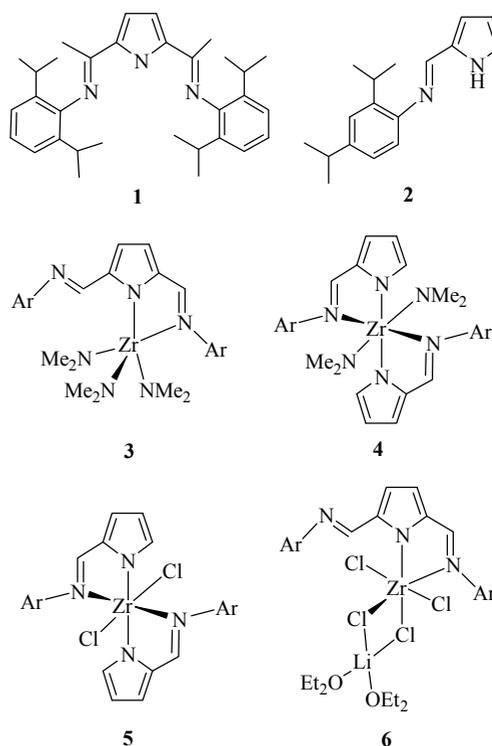
3 吡咯亚胺过渡金属烯烃聚合催化剂

吡咯双亚胺通常由 2,5-二酰基吡咯和相应的胺类进行希夫碱缩合而得^[17]. 由于吡咯环上的 N 连有 H, 表现出一定的弱酸性, 使 N 不容易与金属直接配位. 因此, 吡咯亚胺配体通常要经过一定的处理之

后才能与金属发生配位^[12]: (1) 用 Me 等基团取代吡咯 N 上的 H 形成含有 N-CH₃ 的配体, 该配体可作为中性 N 原子给体; (2) 用丁基锂、氢氧化钠或氢氧化钾等去质子试剂对吡咯双亚胺中性分子进行去质子化, 得到吡咯双亚胺阴离子配体.

3.1 前过渡金属 Ti, Zr 配合物

2000 年, Dawson 等^[5]由 2,5-二甲酰基吡咯和 2,6-二异丙基苯胺按不同的摩尔比反应得到对称型的 2,5-二亚胺基吡咯配体 **1** 及不对称的 2-亚胺基吡咯配体 **2**, 并与 Zr(NMe₂)₄ 反应得到不同结构的配合物 (见图式 5). **1** 作为二齿配体与 Zr(NMe₂)₄ 生成 1:1 型配合物 **3**, 而配体 **2** 与 Zr(NMe₂)₄ 形成 2:1 型配合物 **4**. 若以 ZrCl₄ 为原料, 则要先用丁基锂对配体进行处理形成锂配合物, 然后与 ZrCl₄ 反应分别形成含氯离子的配合物 **5** 和氯桥联的配合物 **6**. 金属盐与配体的反应表明, 只有 Zr(NMe₂)₄ 可直接与配体反应生成配合物; 氯化物则不能, 需用去质子试剂对配体进行处理. 乙烯聚合实验表明, 含氯的 Zr 配合物 **5** 和 **6** 可不同程度地催化乙烯聚合, 在 20 °C, Al/Zr 比为 880 时, 反应 15 min 后, 乙烯聚合活

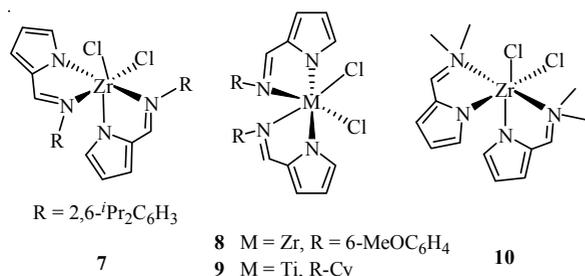


图式 5 吡咯双亚胺、单亚胺配体及其 Zr 配合物

Scheme 5. Bis- and mono-iminopyrrole ligands and the Zr complexes.

性可分别达 64.8 和 42 kg/(mol·bar·h) (1 bar = 10⁵ Pa).

文献[18~20]报道了吡咯单亚胺与前过渡金属 Zr, Ti 的配合物 (见图式 6). 对于 Zr 配合物 **7**, **8** 和 **10**, 吡咯单亚胺都以 2:1 与中心金属 Zr 配位, 且有顺反异构体存在. 如在 **7** 和 **10** 中均为顺式结构, 而在 **8** 中则为反式结构. 当吡咯单亚胺与 Ti 配位形成配合物 **9** 时表现出反式结构^[21]. 这说明配体的顺反位置不但与中心金属的性质有关, 而且与配体亚胺基团上取代基的空间位阻有关. 乙烯聚合实验表明, 吡咯单亚胺 Zr 配合物 **7**, **8**, **10** 对于乙烯聚合具有中等催化活性. 而 Ti 的配合物 **9** 催化乙烯的聚合活性可高达 14 kg/(mmol·bar·h). 此外, 该配合物还是乙烯与降冰片烯活性共聚的高效催化剂, 可以得到分子质量分布为 1.16 的高分子聚合物.



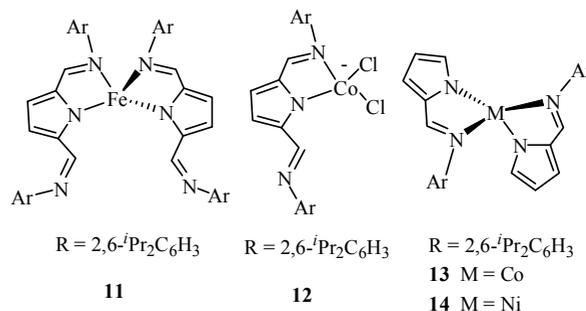
图式 6 吡咯单亚胺与 Zr 或 Ti 的配合物

Scheme 6. The complexes of mono-iminopyrrole with Zr(Ti).

3.2 后过渡金属 Fe, Co, Ni, Pd 配合物

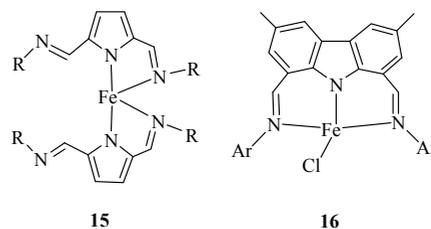
除了得到一系列不同结构的 Zr 配合物, Dawson 等^[5]还报道了配体 **1** 或 **2** 与 Fe, Co, Ni 配合物的制备及其催化烯烃聚合性能. 这些金属氯化物的反应性与 Zr 类似, 需要先用丁基锂对配体进行处理形成锂配合物, 然后才能与金属氯化物反应形成配合物. Fe, Co, Ni 配合物的结构式如图式 7 所示, 其中, Fe 与吡咯双亚胺形成 1:2 的配合物 **11**, 而 Co 则形成 1:1 的配合物 **12**. 有趣的是, 当与吡咯单亚胺反应时, Co 和 Ni 都形成 1:2 型且不含氯离子的配合物 (**13**, **14**). 研究表明, Fe 配合物 **11** 和不含卤素离子的配合物 (**13**, **14**) 对乙烯聚合反应没有任何催化活性, 而含氯的 Co 配合物 **12** 对乙烯和丙烯共聚表现出中等的催化活性, 可生成线性及带有支链的聚合物.

Tenza 等^[22]研究发现, 虽然吡咯双亚胺配体中含有三个 N 原子, 可提供三个配位点, 但它与很多



图式 7 吡咯双亚胺或单亚胺配体与 Fe, Co, Ni 的配合物
Scheme 7. The complexes of bis- or mono-iminopyrrole ligand with Fe, Co, and Ni.

金属如 Zr, Cr, Fe, Co 等都是二齿进行配位的 (见图式 8). 这可能是由于吡咯五元环自身的位阻导致了三个 N 原子不能同时发生配位. 为了证明这一点, 他们还合成了双亚胺咪唑配体, 发现该配体能够利用较长的亚胺基臂与 Fe 以 N[^]N[^]N 三齿进行配位 (**16**), 但该配合物对乙烯齐聚没有催化能力.



图式 8 吡咯环位阻效应对配位形式的影响

Scheme 8. The steric effect of pyrrole ring on coordination pattern.

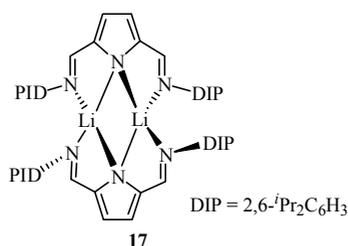
韩福彬^[23]合成了一系列吡咯亚胺 Ni(II) 和 Pd(II) 配合物, 并表征了其结构. 在助催化剂改性甲基铝氧烷 (MMAO) 存在下, Ni(II) 配合物对降冰片烯聚合具有极高的催化活性. 研究表明, 该类催化剂在聚合过程中可形成单一的活性中心, 得到分子量分布较窄 (PDI 为 1.24~1.27) 的聚合物. 聚合物的 IR, ¹H NMR 和 ¹³C NMR 结果排除了降冰片烯开环复分解聚合机理和阳离子或自由基聚合催化的可能性, 从而得出配位聚合催化的结论.

李艳荣^[24]设计合成了 4 种新型吡咯亚胺中性 Ni 配合物. X 射线晶体结构分析表明, 该 Ni 配合物的构型为平面四边形. 在 MMAO 助催化剂的作用下, 该类配合物可催化降冰片烯的聚合反应. 聚合物的 IR 谱表明, 降冰片烯的聚合是以加成方式进行的; 而聚合物在有机溶剂中的溶解性说明所得聚降冰片烯属于无规立构. 在最佳实验条件下, 该类吡

咯亚胺中性 Ni 催化剂的活性可高达 4.2×10^4 kg/(mol·bar·h). 另外, 李悦生等^[25,26]在吡咯亚胺钒烯烃聚合催化剂、中性吡咯亚胺镍环烯烃聚合催化剂等方面也做了大量的工作.

3.3 稀土金属 Y, Ir, Lu, Nd 配合物

吡咯亚胺的稀土配合物通常由盐置换反应或胺基、烷基的消除反应合成. 盐置换反应首先需要制备配体的碱金属配合物. 2000 年, Dawson 等^[5]首次由丁基锂和配体中含有 2,6-二异丙基取代基 (DIP) 的吡咯亚胺反应合成了如图式 9 所示的 Li 配合物 (17). 配合物中的两个配体通过两个 Li 原子连接起来形成 M_2N_6 中心^[27]. 此结构在 Li 化合物中非常少见^[28,29]. 碱金属配合物也可由 NaH 或 KH 在热的四氢呋喃 (THF) 中对吡咯亚胺配体进行处理而得到.

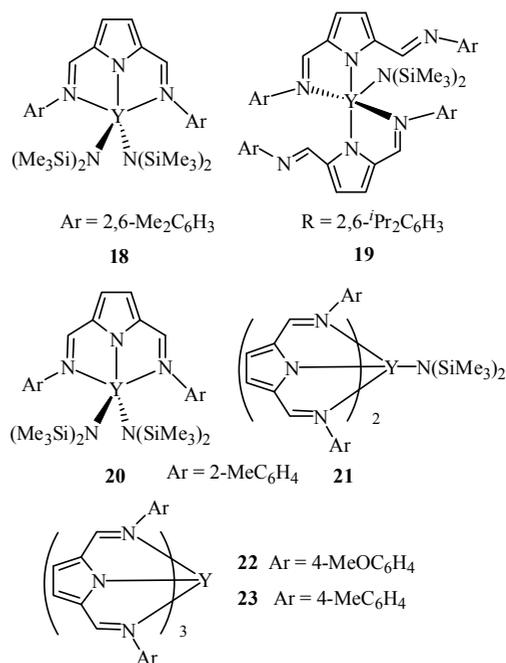


图式 9 吡咯双亚胺 Li 配合物

Scheme 9. Bis-iminopyrrole-Li complex.

2001 年, Matsuo 等^[30]首次制备了一系列吡咯双亚胺的稀土金属配合物. 他们采用 $[Y(N(SiMe_3)_2)_3]$ 与含有不同苯胺取代基团的吡咯亚胺配体反应, 得到了不同的产物 (见图式 10). 当与含有 2,6-二甲基苯基的配体反应时, 生成 1:1 的配合物 18, 其中配体作为三齿配体与 Y 配位; 当与含有较大位阻的 2,6-二异丙基的配体反应时, 得到 2:1 的配合物 19, 其中配体以双齿形式与 Y 配位; 当与含有 2-甲基苯基的配体反应时, 同时得到配体和金属比分别为 1:1 和 2:1 的配合物 20 和 21, 二者比例为 4:1. 当配体含有 4-甲氧基苯基或 4-甲基苯基取代基时, 配体作为三齿配体与金属 Y 进行配位, 生成 3:1 的配合物 22 和 23. 将配合物 18, 19, 22, 23 应用于己内酯聚合反应, 发现 22 和 23 没有催化活性, 而 18 和 19 则能够较好地催化己内酯聚合. 该类配合物用于烯烃聚合尚未见报道.

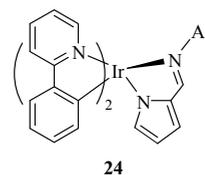
2008 年, 李文瑛等^[31]将吡咯单亚胺配体作为辅助配体与 2-苯基吡啶铱反应得到混配体配合物



图式 10 吡咯亚胺配体与 Y 的不同配位方式

Scheme 10. The different coordination patterns of iminopyrrole with Y.

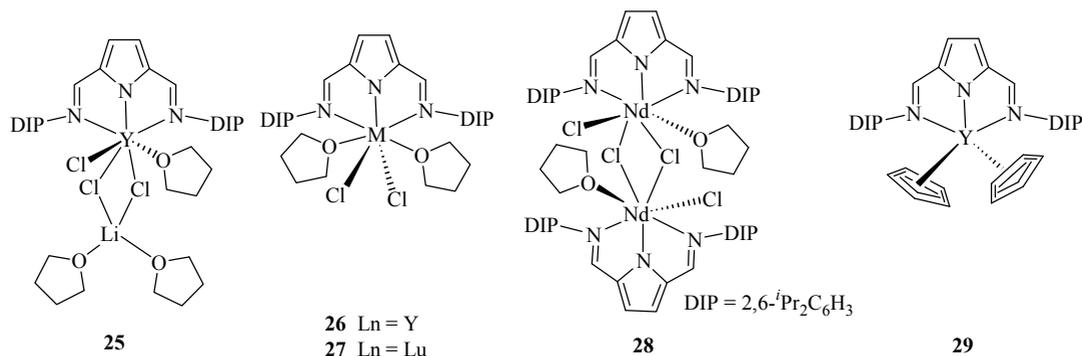
$[(ppy)_2Ir(N^{\wedge}N)]$ ($ppy = 2$ -苯基吡啶, $N^{\wedge}N =$ 吡咯亚胺, 24, 见图式 11). 研究发现, 2-苯基吡啶作为第一配体与 $IrCl_3 \cdot 3H_2O$ 形成氯桥联配合物之后, 使得单亚胺吡咯作为第二配体的配位反应变得容易.



图式 11 吡咯亚胺类 Ir(III) 混合配体配合物

Scheme 11. The complex of Ir(III) with the multiple ligand.

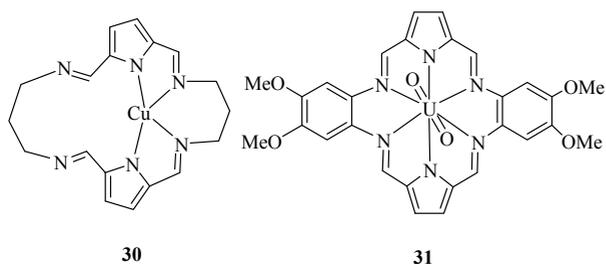
2010 年, Roesky 课题组^[32-34]对稀土金属和吡咯亚胺阴离子配体的配位化学、反应性、烯烃聚合催化性能等进行了研究 (见图式 12). 吡咯亚胺锂盐和无水 YCl_3 进行金属置换反应可得到酸根型配合物 25; 吡咯亚胺钾盐和无水 YCl_3 , $LuCl_3$, $NdCl_3$ 的金属置换反应则得到中性配合物 26, 27 和 28. 其中, Nd 配合物为双核结构; 半径较小的金属 Y 和 Lu 为单核结构. 当具有不同结构的 Y 配合物 25 和 26 分别与茂钠 $Na(C_5H_5)$ 在 THF 中反应时, 得到相同的含有茂环的 Y 配合物 29. 结果表明, 虽然 Y 的配合物 25 和 26 结构不同, 但反应性相同.



图式 12 吡咯亚胺阴离子配体与 Y, Lu, Nd 的配合物
Scheme 12. The complexes of Y, Lu, and Nd with iminopyrrole ligand.

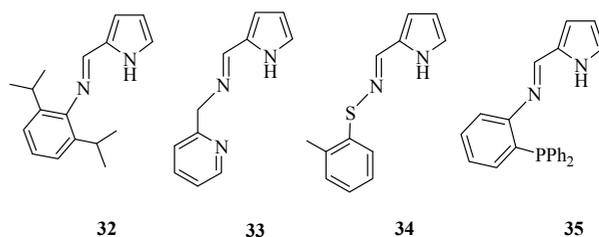
3.4 其它金属 Cu, U, Cr 等配合物

Adams 等^[35]报道了亚胺基上带有脂肪胺的吡咯亚胺配体与 Cu 形成的配合物 (见图式 13)。环状吡咯亚胺作为四齿配体与 Cu 形成配合物 **30**, 与文献^[36,37]报道的 Zn 和 Cr 配合物类似。而 U 与环状吡咯亚胺配体的反应则显著不同, 吡咯亚胺作为六齿配体对 U 进行配位 (**31**)^[38,39]。这可能与亚胺基侧链的长短有关。如配合物 **30** 中相邻的两个亚胺基与金属配位后形成六元环, 而 **31** 中形成的是五元环, 紧凑的空间结构有利于另一侧亚胺基与金属配位。



图式 13 吡咯亚胺配体与脂肪胺或芳香胺的配位性
Scheme 13. The coordination properties of iminopyrrole ligand with aliphatic amine and aromatic amine.

李悦生课题组^[40]合成了一系列含边臂的吡咯单亚胺配体 **32~35** (见图式 14), 并考察了它们与 $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ 混合制成的原位催化剂对乙烯聚合的催化活性。结果发现, 二齿吡咯亚胺/ $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ 体系没有催化活性, 而带有边臂原子的三齿吡咯亚胺/ $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ 体系可有效催化乙烯聚合。含有“软”电子“S, P”配体 (**34, 35**)/ $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ 体系的催化能力要明显优于含有“硬”电子“N”配体 **33**/ $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ 体系。其中含 P 的配体 **35**/ $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ 对乙烯聚合



图式 14 带有边臂的吡咯单亚胺配体

Scheme 14. A series of mono-iminopyrrole ligands with different side arms.

表现出最高的催化活性, 并得到单峰分布、末端带有双键的低分子量线性聚乙烯。

4 结论与展望

吡咯单亚胺配体通常作为二齿配体与金属进行配位, 吡咯双亚胺既可作为二齿配体又可作为三齿配体与金属进行配位, 具体的配位方式不但取决于中心金属离子的类型, 也取决于配体上所含的取代基。可以发现, 吡咯双亚胺在与前过渡金属 (Ti, Zr), 后过渡金属 (Fe, Co, Ni, Pd) 以及其它金属 (Cu, Cr) 反应时, 通常采用二齿配位方式; 而与稀土金属 (Y, Ir, Lu, Nd 等) 则通常采用三齿进行配位; 当吡咯双亚胺配体上边臂变长时, 则有利于以三齿和金属进行配位。然而, 当吡咯环的主体发生改变时, 配合物催化乙烯聚合的活性会有所下降。另外, 不同中心金属离子对于烯烃聚合的催化性能也各不相同。由于吡咯亚胺类过渡金属催化剂的研究尚处于起步阶段, 目前尚不能得出中心金属离子和催化剂活性之间明确的构效关系。这也是未来该领域研究的一个重要方面。

随着新型烯烃聚合催化剂的不断开发, 吡咯亚胺类过渡金属配合物已经逐步成为研究热点之一。吡咯环特殊的电子效应和位阻效应可设计出众多有别于吡啶亚胺配体的配合物类型。这有利于新型高效烯烃聚合催化剂的开发。近几年吡咯亚胺类过渡金属烯烃聚合催化剂虽然受到了广泛的关注, 但相对而言仍处于起步阶段。另外, 参考经典的吡啶双亚胺的结构, 可将亚胺 C 的边臂 H 以甲基或其它基团取代, 将有可能提高吡咯亚胺类过渡金属配合物的催化性能。

参 考 文 献

- 1 Small B L, Brookhart M, Bennett A M A. *J Am Chem Soc*, 1998, **120**: 4049
- 2 Britovsek G J P, Gibson V C, Kimberley B S, Maddox P J, McTavish S J, Solan G A, White A J P, Williams D J. *Chem Commun*, 1998: 849
- 3 Britovsek G J P, Gibson V C, Hoarau O D, Spitzmesser S K, White A J P, Williams D J. *Inorg Chem*, 2003, **42**: 3454
- 4 Beaufort L, Benvenuti F, Noels A F. *J Mol Catal A*, 2006, **260**: 210
- 5 Dawson D M, Walker D A, Thornton-Pett M, Bochmann M. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 2000: 459
- 6 Gibson V C, Spitzmesser S K, White A J P, Williams D J. *Dalton Trans*, 2003: 2718
- 7 Nomura K, Sidokmai W, Imanishi Y. *Bull Chem Soc Jpn*, 2000, **73**: 599
- 8 Su B Y, Zhao J S, Gao Q C. *Chin J Chem*, 2007, **25**: 121
- 9 Su B Y, Zhao J S. *Polyhedron*, 2006, **25**: 3289
- 10 Su B Y, Feng G X. *Polym Int*, 2010, **59**: 1058
- 11 Su B Y, Zhao J S, Zhang Q Z, Qin W L. *Polym Int*, 2009, **58**: 1051
- 12 Mashima K, Tsurugia H. *J Organometal Chem*, 2005, **690**: 4414
- 13 Jenter J. [PhD Dissertation]. Karlsruhe (Germany): Karlsruhe Institute of Technologie (KIT), 2010. 22
- 14 Matsuo Y, Tsurugi H, Yamagata T, Tani K, Mashima K. *Bull Chem Soc Jpn*, 2003, **76**: 1965
- 15 Tsurugi H, Matsuo Y, Yamagata T, Mashima K. *Organometallics*, 2004, **23**: 2797
- 16 Salisbury B A, Young J F, Yap G P A, Theopold K H. *Collect Czech Chem Commun*, 2007: 637
- 17 Matsuo Y, Mashima K, Tani K. *Organometallics*, 2001, **20**: 3510
- 18 Yoshida Y, Matsui S, Takagi Y, Mitani M, Nitabaru M, Nakano T, Tanaka H, Fujita T. *Chem Lett*, 2000: 1270
- 19 Yoshida Y, Matsui S, Takagi Y, Mitani M, Nakano T, Tanaka H, Kashiwa N, Fujita T. *Organometallics*, 2001, **20**: 4793
- 20 Dawson D M, Walker D A, Thornton-Pett M, Bochmann M. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 2000: 459
- 21 Gibson V C, Spitzmesser S K. *Chem Rev*, 2003, **103**: 283
- 22 Tenza K, Hanton M J, Slawin A M Z. *Organometallics*, 2009, **28**: 4852
- 23 韩福彬. [硕士学位论文]. 呼和浩特: 内蒙古大学 (Han F B. [Ms Dissertation]. Hohhot: Inner Mongolia Univ), 2008. 18
- 24 李艳荣. [硕士学位论文]. 南京: 南京师范大学 (Li Y R. [Ms Dissertation]. Nanjing: Nanjing Normal Univ), 2002. 40
- 25 刘靖宇, 徐宝昌, 李悦生, 李彦国, 刘三荣 (Liu J Y, Xu B Ch, Li Y Sh, Li Y G, Liu S R). CN 101 555 299. 2009
- 26 李悦生, 李艳荣 (Li Y Sh, Li Y R). CN 1 335 325. 2002
- 27 Jenter J, Roesky P W. *New J Chem*, 2010, **34**: 1541
- 28 Kuo P C, Chang J C, Lee W Y, Lee H M, Huang J H. *J Organomet Chem*, 2005, **690**: 4168
- 29 van Vliet G L J, de Kanter F J J, Schakel M, Klumpp G W, Spek A L, Lutz M. *Chem Eur J*, 1999, **5**: 1091
- 30 Matsuo Y, Mashima K, Tani K. *Organometallics*, 2001, **20**: 3510
- 31 李文璞, 毛礼胜, 吕龙, 贺红武. 化学学报 (Li W Y, Mao L Sh, Lü L, He H W. *Acta Chim Sin*), 2008, **66**: 2141
- 32 Li T S, Jenter J, Roesky P W. *Z Anorg Allg Chem*, 2010, **636**: 2148
- 33 Meyer N, Kuzdrowska M, Roesky P W. *Eur J Inorg Chem*, 2008: 1475
- 34 Roesky P W, Jenter J, Koppe R. *C R Chimie*. 2010, **13**: 603
- 35 Adams H, Bailey N A, Fenton D E, Moss S, Rodriguez de Barbarin C O, Jones G. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1986: 693
- 36 Minkin V I, Korobov M S, Nivorozhkin L E, Kompan O E, Olekhovich R Y, Borodkin G S, Struchkov Y T. *Mendeleev Commun*, 1993: 2
- 37 Gibson V C, Newton C, Redshaw C, Solan G A, White A J P, Williams D J, Maddox P J. *Chem Commun*, 1998: 1651
- 38 Sessler J L, Mody T D, Lynch V. *Inorg Chem*, 1992, **31**: 529
- 39 Sessler J L, Mody T D, Dulay M T, Espinoza R, Lynch V. *Inorg Chim Acta*, 1996, **246**: 23
- 40 He L P, Liu J Y, Pan L, Wu J Q, Xu B C, Li Y S. *J Polym Sci Pol Chem*, 2009, **47**: 713