

“金属苯”的合成及反应性的研究进展

何国梅 夏海平 贾国成

(厦门大学化学化工学院, 厦门 361005; 香港科技大学化学系, 香港. E-mail: hpxia@xmu.edu.cn)

摘要 “金属苯”是苯环上部分碳原子被过渡金属取代所形成的一系列“金属杂环己三烯”化合物的总称。关于“金属苯”的合成及其芳香性的研究受到了化学界的极大关注。本文总结了有关“金属苯”的合成、芳香性、反应性的研究进展; 介绍了含各种金属(钷、铽、钕等)的“金属苯”的合成及其反应性的研究工作; 阐述了新近报道的一例新奇的“金属萘”和目前少有的奇异、稳定的“金属苯炔”的合成与结构。展望了该领域的未来发展趋势。

关键词 芳香性 金属卡宾 金属卡拜 “金属苯” “金属萘” “金属苯炔”

1865年, Kekulé^[1,2]引入了“芳香性”这一术语来描述苯的独特性能。一个多世纪以来, 芳香化学一直是理论化学家和实验化学家经久不衰的研究主题。已有一大族含苯环的化合物被证实具有“芳香性”(包括高的热力学稳定性、低的化学反应性、 π 电子离域、以及抗磁环电流等特性), 甚至在其苯环上的一个CH基团被等电子杂原子(N, P, As, O⁺, S⁺)取代之后所生成的稳定杂环化合物, 也仍然保留着这种芳香性^[3,4]。虽然人们对于这些所谓的“杂苯”已有很深入的研究, 但是对于杂原子是过渡金属的类似化合物——“金属苯”却知之甚少。特别是对于“金属苯”是否(或在什么程度上)还会表现出芳香性等问题, 科学家们表现出了极大的兴趣。

过渡金属的一个特点是它们能以配位的形式稳定一些寿命较短的活泼中间体。过渡金属碳多键化合物已有很多实例。一般可用一个含配体的金属中心取代烯或炔的一个碳原子来构筑这类化合物, 如图1中所示的卡宾配合物(1), 或卡拜配合物(2)。一种特别有趣的环卡宾配合物的例子是“金属苯”(3), 它是由一个含配体的过渡金属取代苯中的一个CH基团而构筑的。

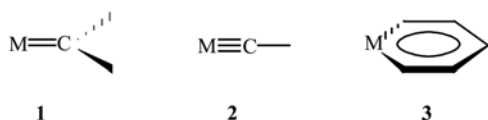


图1 一些已知的含金属碳多键的化合物

“金属杂环己三烯”或“金属苯”存在的可能性最早是在理论上推测出来的。1979年, Thorn和

Hoffmann^[5]在Hückel分子轨道计算的理论上预言如图2中所示的三类金属环(4, 5, 6; 其中, L = 含孤对电子的中性配体, X = 卤素)应该存在着离域键并且可能显示一些芳香特性。在这些结构中, 每个金属-配体基团都是与CH基团等瓣的。

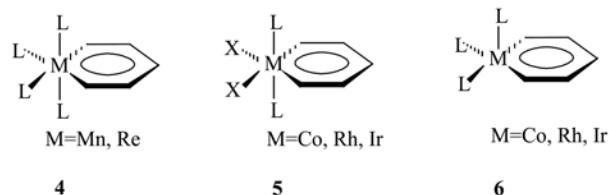


图2 理论推测具芳香特性的三类金属环

Bleeke^[6]在2001年对前人关于“金属苯”的工作特别是在合成、结构及其光谱表征等方面的研究进展进行过总结。本文主要就“金属苯”、“多杂苯”和“双金属苯”的合成、芳香性及反应性方面的最新研究进展进行评述, 同时对早期的研究工作给予简要介绍。

1 “钷苯”

1.1 首例稳定“金属苯”的合成

1982年, Elliott等^[7]通过硫羰基钷配合物与乙炔环化反应, 成功地制得了首例稳定的“金属苯”(7, 图3)。由于金属杂环戊二烯配合物通常可直接通过乙炔和低价金属中心的关环反应制得, 所以他们曾设想通过乙炔与过渡金属卡拜配合物($L_nM\equiv CR$)类似的环化反应来合成“金属苯”。但是, 配位饱和的18电子卡拜配合物如 $Os(CR)Cl(CO)(PPh_3)_2$ 并不与乙炔反应; 而配位不饱和的卡拜配合物又不易得到。考虑到配合物 $Os(CO)(CS)(PPh_3)_3$ 具有一个易解离的膦配体, 而且具有一个可以通过硫的烷基化转化成硫代卡拜

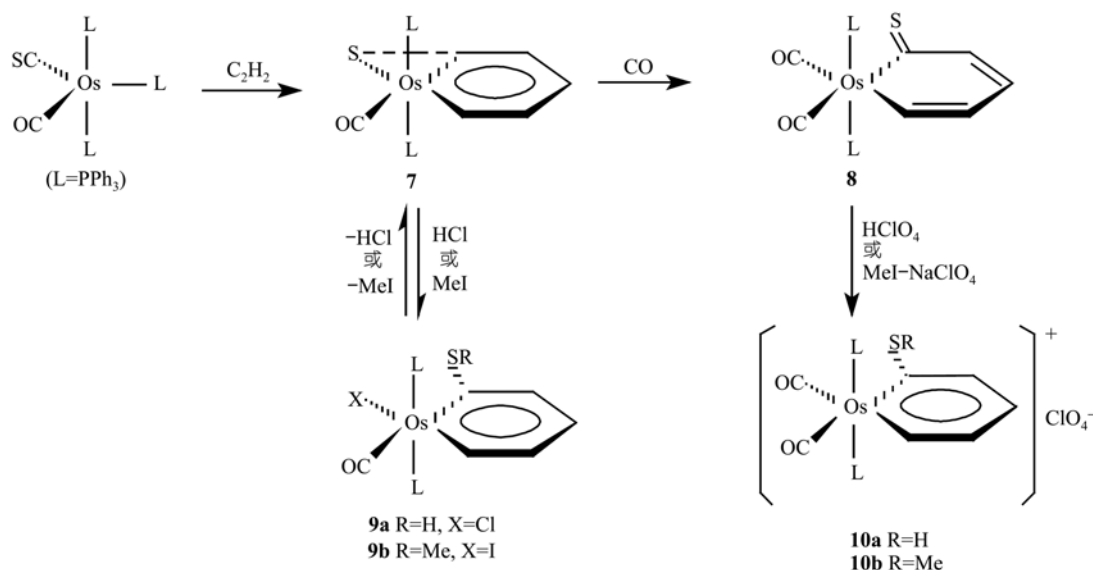
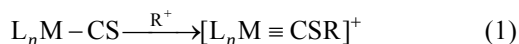


图 3 “钨苯”的合成与反应性

的硫代羰基配体(反应式(1)), Elliott等尝试选用它作为配位不饱和的卡拜前体。果然, 通过其与乙炔在苯中的反应, 得到了“钨苯”7。单晶衍射结果表明, 7 具有平面六元环结构, 且环上的C—C键长没有明显差别, 从而支持了环内电子离域的设想。此外还在 1H NMR谱中观察到环质子化学位移向低场偏移, 成为其具芳香性的又一佐证^[8]。



1.2 “钨苯”的反应性

配合物 7^[7]与CO反应, 将Os—S键打开, 得到一种青铜色的配合物 8。7 和 8 分别与HCl, MeI和HClO₄, MeI-NaClO₄反应, 得到相应的配合物 9a, 9b和 10a, 10b(图 3)。这些“钨苯”衍生物都仍保留着“金属苯”结构, 代表着一类新型的杂环。

2000 年, Rickard等^[9]首次报道了“金属苯”的亲电取代行为。“钨苯”9b能发生硝化和卤化反应(图 4)。硝化和溴化产物 11 和 12 的单晶结构表明, 硝基或溴均位于“钨苯”环平面内, 且均处于SMe基团的对位。PhICl₂同样可以使9b环的同样位置氯化。这些结果说明, “钨苯”(9b)可以发生经典的芳香环亲电取代反应, 表现出明确的化学芳香特性, 而且, 芳环正常的定向取代效应也很明显。

2 “钨苯”

2.1 首例符合 Thorn 和 Hoffmann 推测的“金属苯”——“钨苯”

用过渡金属活化戊二烯阴离子中的C—H键, 可以为合成不饱和六元金属环提供一种方便的途径。Bleeke等^[10,11]1991 年发展了一种合成“金属苯”的新方法: 由戊二烯的金属前体制得金属杂环己二烯配合物, 再经两步“脱氢”, 得到“金属苯”13(图 5)。这也是Thorn和Hoffmann理论推测的三类“金属环”(图 2)被首次成功地制备。

2.2 一步法合成“钨苯”

环丙烯因具有较大的环张力, 易于与配合物反应而得到有趣的产物。Gilbertson等^[12,13]报道了与 13 具有类似结构的“钨苯”14a和 14b(图 6)。所不同的是, 该“钨苯”是用新颖的直接方法一步合成的。亲核的五碳化合物 3-乙基-1-环丙烯与Vaska配合物 Ir(CO)ClL₂(L=PPh₃, PMe₃)直接反应, 经过环丙烯的分子内钨-中间体重排, 生成“钨苯”14a和 14b。此后, Gilbertson等^[14]还用其他含各种不同配体的Vaska配合物 Ir(CO)ClL₂(L= PMe₂Ph, PEt₃, PMePh₂, P(i-Bu)₃, P(p-MeOPh)₃)制备了一系列“钨苯”。在这一系列“钨苯”制备中涉及的特别反应(如: 碳亲核体加成到低价

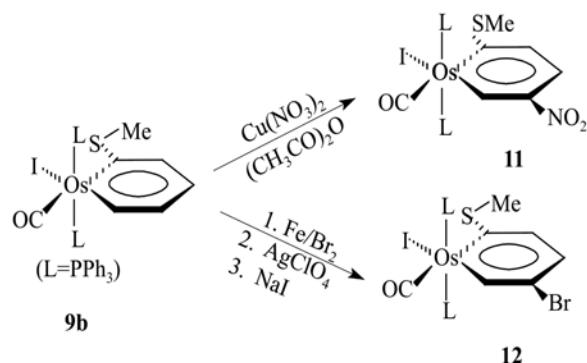


图4 “钌苯”芳香环上的亲电取代反应

金属, 金属-环丙烯的重排)也会在其他一些过渡金属上发生^[15~18], 因此, 还可尝试将上述方法延伸到含不同过渡金属的“金属苯”的制备。

2.3 “铱苯”的化学反应性

虽然许多“金属苯”只是形成各种各样的环戊二烯金属配合物的中间体^[19~23], 但配合物 **13** 却是很稳定的: 其固体或溶液在 N_2 气氛、室温下可长期保存而不分解; 在苯中回流会慢慢分解, 但过量 PEt_3 的加入可明显延缓这一过程, 表明磷的解离发生在热分解之前。

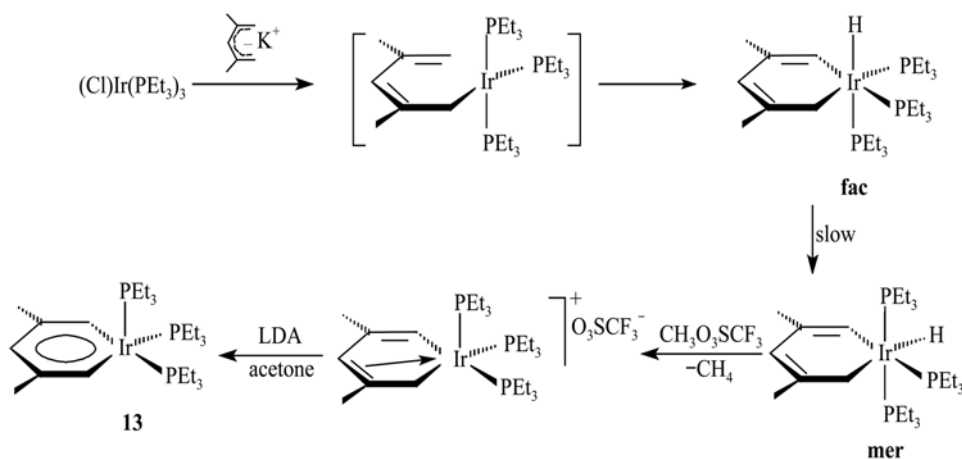


图5 首例“铱苯”的合成

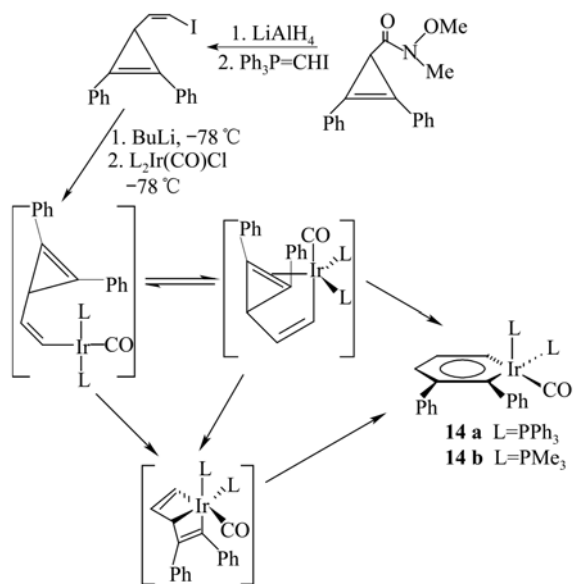


图6 一步法合成“铱苯”

虽然 **13** 的稳定性好, 但仍能与很多物质反应^[24, 25]。

配体取代: “铱苯”**13** 与许多位阻小的含孤对电子配体 L , 包括 PMe_3 , $P(OMe)_3$ 和 CO , 经过配体取代反应生成相应的配合物 **15a~c**(反应式(2)), 其中, L 占据四方锥构型底面上的一个配位位置。

氧化加成/氧化反应: “铱苯”**13** 在常压、常温下, 与过量的 H_2 反应生成 2,4-二甲基-1,3-戊二烯、2,4-二甲基-1-戊烯和铱的多氢化物(图 7)。可能是由于这些配合物无法解离成 16 电子的中间体的缘故, 配合物 **15a~c**在 25 °C 下不与 H_2 反应。“铱苯”**13** 与 I_2 或 Br_2 能迅速反应生成结构相似的氧化产物 **16a**和 **16b**; 与两当量的 $AgBF_4$ 在乙腈溶液中反应则生成配合物 **16c**(图 8)。

环加成: “铱苯”**13** 很容易发生环加成反应。与 O_2 , $PhNO$, 马来酸酐或 CS_2 发生的是[4+2]环加成反应(底物加成到铱和“铱苯”环上的C3上), 分别得到

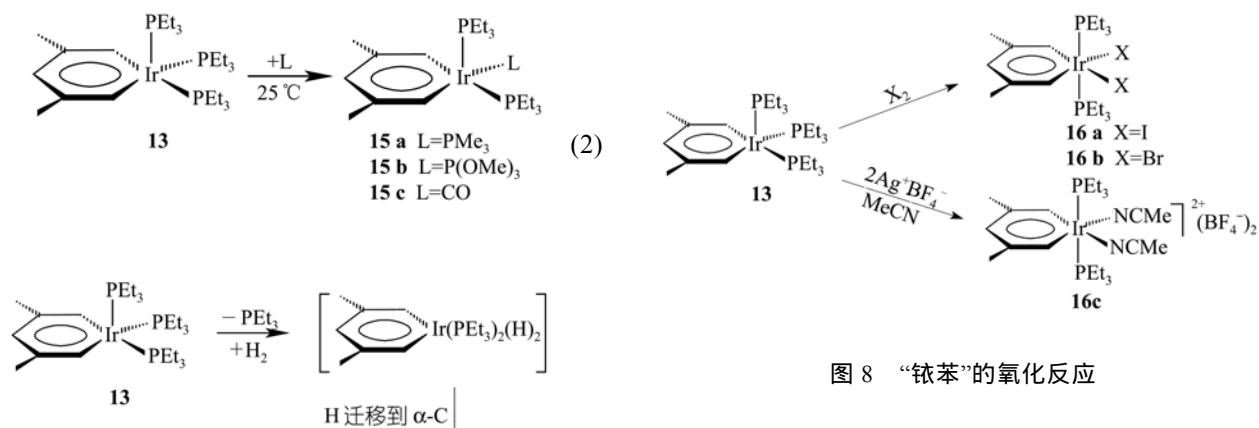


图8 “铱苯”的氧化反应

化合物 **17**~**20**; 类似地, 与 SO_2 发生 Cheletropic $[4+2]$ 环加成反应, 得到化合物 **21**。不同的是, **13** 与 CO_2 发生的是 $[2+2]$ 环加成反应, 产物为 **22** (图 9)。

13 与 N_2O 反应会引起环收缩而形成铱杂环戊二烯配合物 **23** (图 10); 与胺 N-氧化物包括 4-甲基吗啉 N-氧化物和三甲胺 N-氧化物反应也得到同样的产物。

“铱苯”配体取代和氧化加成反应的产物都仍然保留着六元环。然而, 环加成反应却破坏了 **13** 的芳香性, 生成的是八面体铱()络合物, 其六元铱环已变成船式的铱杂环己-2,5-二烯 ($[4+2]$ 环加成) 或半船式的铱杂环己-2,4-二烯 ($[2+2]$ 环加成)。

图7 “铱苯”的氧化加成

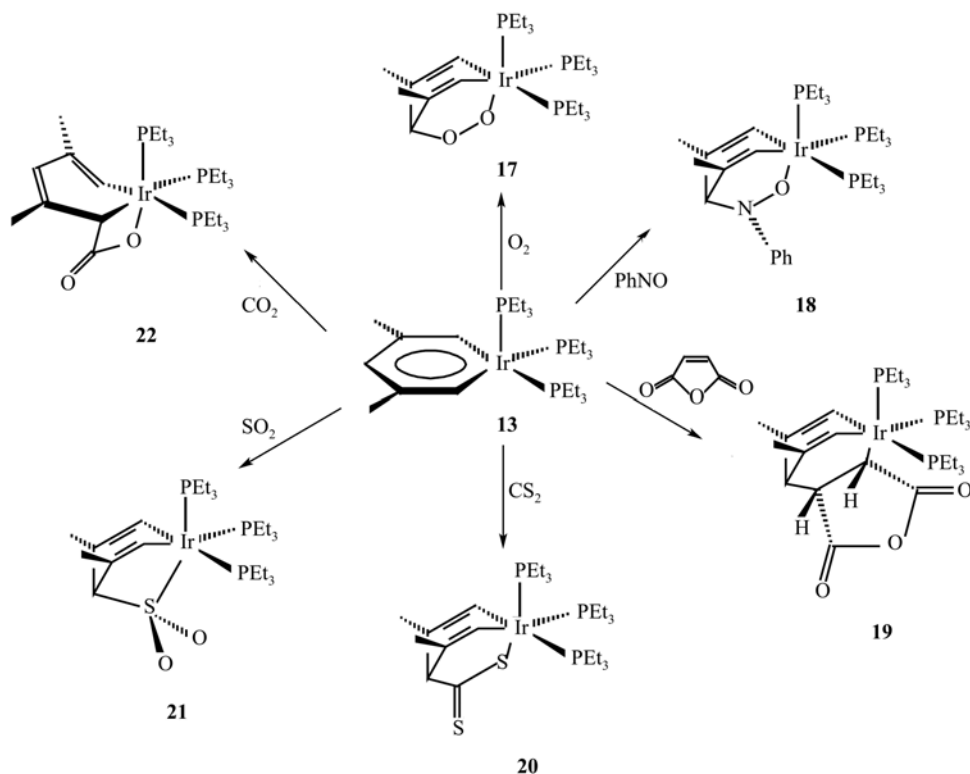


图9 “铱苯”的环加成反应

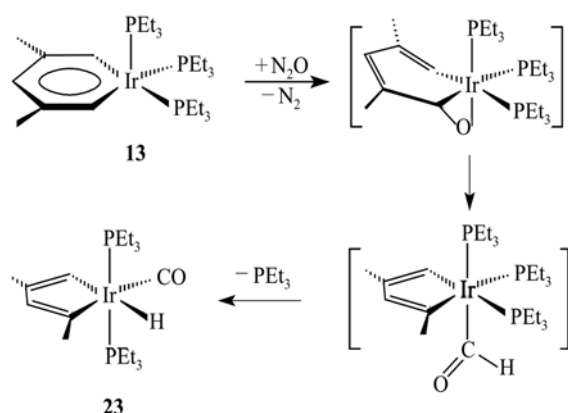


图10 “铱苯”的环收缩反应

亲电加成: 与“钨苯”**9b**(图4)不同的是,“铱苯”**13**与亲电试剂反应不会发生经典的亲电取代反应,而是在富电子环 α -C原子C1和C5上发生反应,生成各种各样有趣的产物(图11): **13**与等摩尔的 $\text{H}^+\text{O}_3\text{SCF}_3^-$ 反应,得到 α -C完全质子化的产物**24**。类似地,**13**与乙酰丙酮($\text{pK}_a \approx 9$)或丙二酸二乙酯($\text{pK}_a \approx 13$)反应也会引起 α -C的质子化,但是,这里戊二烯负离子很快又受酸阳离子进攻,最后得到的是中性配合物**25**和**26**。“铱苯”**13**不与 pK_a 值约大于15的酸(包括水)反应。当**13**与两当量的强酸如 $\text{H}^+\text{O}_3\text{SCF}_3^-$ 反应时,C1和C5都发生质子化,生成配合物**27**。当**13**与过量的 BF_3 反应时,则生成新颖的(η^6 -“硼苯”)铱配合物**28**。

对 $\text{Mo}(\text{CO})_3$ 的配位: 在THF溶剂中,配合物**13**可以完全取代三羰基·(对-二甲苯)合钼中的对-二甲苯,生成金属配位的“金属苯”配合物**29a**(图12)^[26,27]。

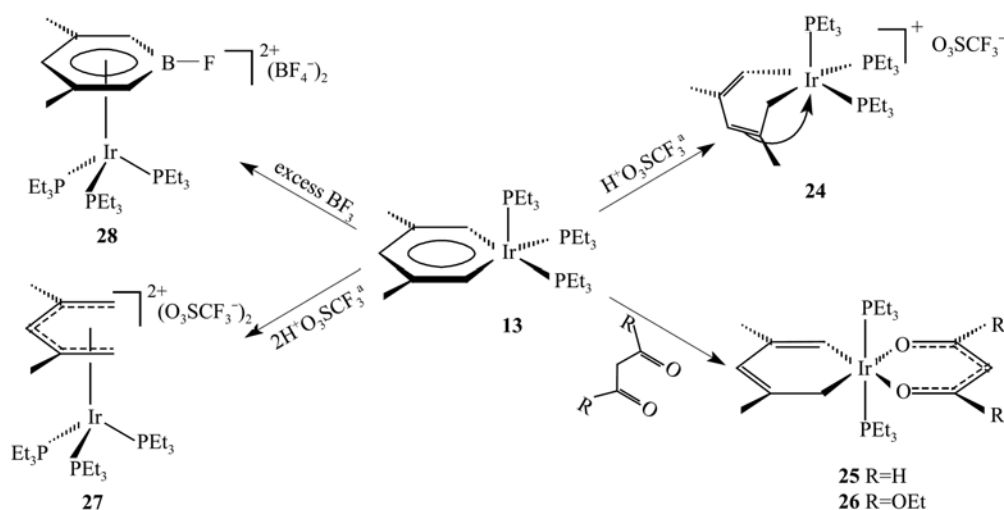


图11 “铱苯”的亲电加成反应

13和**29a**是第一对相对应的“金属苯”和金属配位的“金属苯”配合物,这为进行这两类化合物物理和化学性能的比较研究提供了极好的机会。**13**很容易进行分子内膦交换;而**29a**则不能。与**13**一样,**29a**能和各种各样的双电子配体L(包括 PMe_3 和CO)反应生成相应的配体取代配合物**29b**,**29c**,其中L占据四方锥构型底面上的一个配位位置(图12)。**13**与酸反应会引起环上 α -C的质子化;而用 $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ 对**29a~c**进行质子化,反应却发生在金属中心上,生成新颖的杂双金属 μ -H配合物**30a~c**。在溶液中,配合物**29**,**30**的 $\text{Mo}(\text{CO})_3$ 基团均会发生旋转。中性配合物**29a~c**中的旋转势垒($\Delta G^\ddagger$)(由变温CO碳谱(VT- ^{13}C NMR)测得^[27])小于33.5 kJ/mol,而质子化配合物**30a~c**则约为56.5~62.8 kJ/mol。

Iron等^[28]就“铱苯”的反应性做了深入的研究并取得了相当的进展。Bleeke小组在“铱苯”的合成及反应性研究方面也做了大量的工作。

3 “钨苯”

3.1 首例碳上无取代的“金属苯”

1993年,Lin等^[29]报道了首例碳上无取代的“金属苯”:由乙炔与次甲基桥钨二聚体反应所生成的一种由 η^6 -“钨苯”和 Cp^* 配位的夹心配合物**31**(图13)。该配合物与1992年Bosch等^[30]报道的另一种含 η^6 -“钨苯”的夹心配合物**32**在结构上非常相似,但配合物**31**在芳环的碳上是无取代的。这两种夹心化合物化学与物理性能的对比研究或许会成为将来一件有意义的工作。

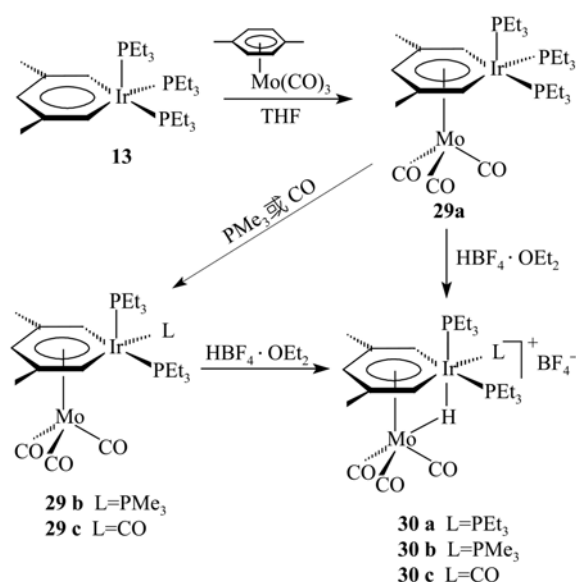


图 12 “铱苯”的配位反应和金属配位的“金属苯”的反应

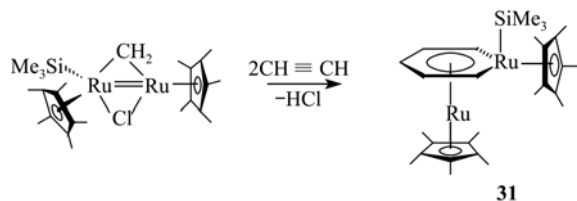


图 13 首例碳上无取代的“钕苯”的合成

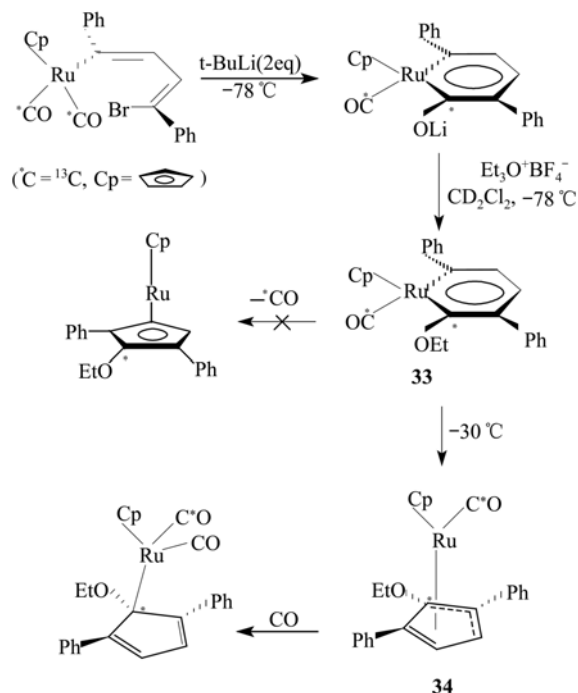


图 14 低温合成的“钪苯”及其稳定性

3.2 一种低温存在的“钕苯”

1995 年, Yand 等^[31]报道了经低温核磁共振表征的一种“钉苯”33(图 14). 它是由丁二烯锂配体分子内进攻钉上的键合羰基而得到的. “钉苯”33 在-50 时稳定, 但在-30 下会经过卡宾迁移插入重排而生成(η^3 -环戊二烯)钉配合物 34.

3.3 首例含双金属环配体的夹心双“钕苯”

1998 年, Englert 等^[32]报道了将不饱和金属基团插入“半开放”金属茂中得到的首例含两个金属环配体的、稳定的夹心型配合物 35(图 15).

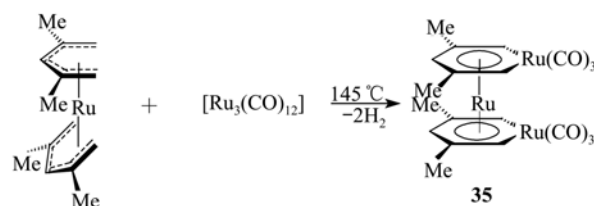


图 15 夹心双“钕苯”的合成

3.4 中央层为“钕苯”的三层双夹心配合物

2002 年, Liu 等^[33]报道了首例“金属苯”配位的三层双夹心配合物. 这个有趣配合物 **36** (图 16)是通过降冰片二烯上的 C—C 键的活化而制得的, 其分子内共有 3 个钌, 中央层为“钌苯”.

4 含有其他金属的“金属苯”与“多杂苯”

尽管 Os, Ir, Ru 是目前报道最多的 3 种组成“金属苯”的金属原子, 但构成“金属苯”的金属还包括 Fe, Ni, Pt, Mo, Ta, Nb, W 等过渡金属. 此外, 还发现了一些由金属与 N, S 等原子“混杂”的“多杂苯”及由双金属参与的“双金属苯”分子.

4.1 “铁苯”

Hein等^[34]最早报道了一例“铁苯”配合物 37(图 17). 它是由双金属配合物与两当量的 2-丁炔经过关环及碳原子间的氢迁移反应而制得的. 但该方法制备“铁苯”配合物的产率不高(5%~10%).

4.2 “镍苯”

Salzer等^[30, 35]用“半开放”的金属环戊二烯配合物**38**分别与 $[\text{CpRu}(\text{MeCN})_3]^+$ 和 $[\text{Cp}_3\text{Ni}_2]^+$ 反应, 制备了 η^6 配位的阳离子“钌苯”**32**和“镍苯”**39**(图 18). 这些反应的中间体似乎都是含中央戊二烯配体的三层配合物.

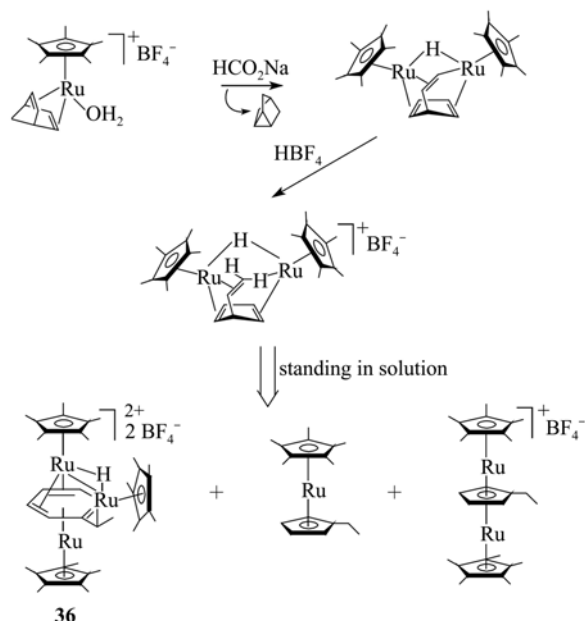


图16 中央含“钉苯”的三层双夹心配合物的合成

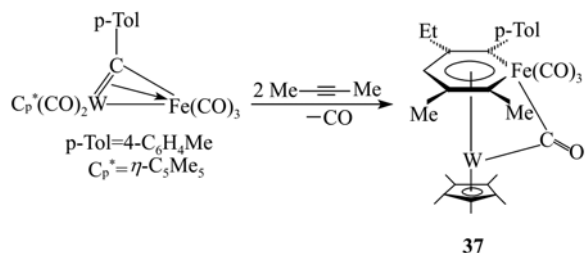


图17 “铁苯”的合成

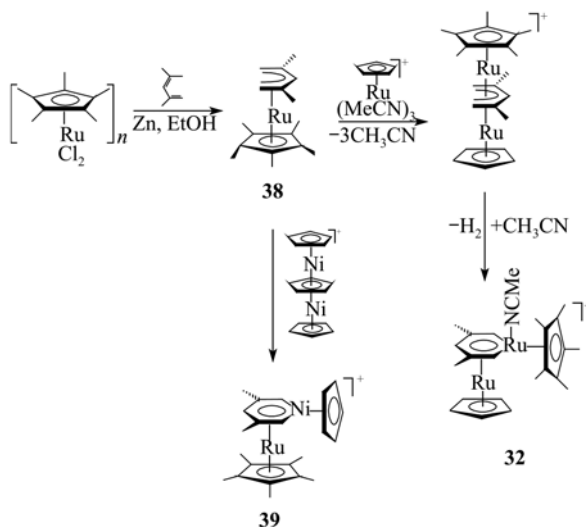


图18 “钉苯”和“镍苯”的合成

4.3 “铂苯”

2.2 节中介绍的制备“铱苯”的简便方法^[12]可以扩展到含有铱以外的其他过渡金属的“金属苯”的合成。2002 年, Jacob等^[36]成功地制备了首例“铂苯”**40**(图19)。配合物**40**作为该复杂反应中的稳定产物, 可以认为是其 η^5 -键合环戊二烯配体与“铂苯”相互稳定的结果。

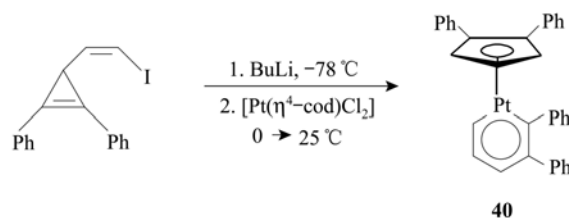


图19 “铂苯”的合成

4.4 其他相关化合物

除了以上介绍的一些“金属苯”, 还有一些值得一提的相关分子。如: Kralik等^[37]由两当量的(2,4-Me₂C₅H₃)Mo(CO)₃⁻与IC₂H₄I反应制备了一种金属配位的 η^6 -“钼苯”配合物**41**(图20)。键参数表明, “钼苯”是以 η^6 配位到另一个钼原子上的。此外, Chen^[38]和 Bianchini等^[39,40]分别通过Ir插入到噻吩中的C-S键等方法, 合成了铱硫杂苯**42, 43**。类似的铑化合物**44**^[41]也可同样由噻吩开环反应得到。一种钼吡啶配合物**45**已由Wigley等^[42]报道; 而钨噻吩类配合物**46**也已由Feng等^[42]合成。Profilet等^[43, 44]报道了由快插入到双金属环丁二烯而制得的一族1,3-“双金属苯”**47**。

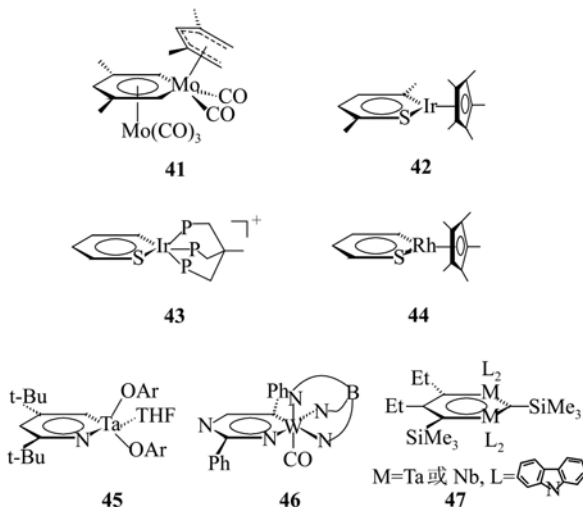


图20 一些含其他金属的“金属苯”与“多杂苯”

5 “金属萘”、“金属苯炔”

5.1 新奇的“金属萘”

前不久, Paneque等^[45]报道用过量的 $t\text{-BuOOH}$ 氧化铱杂双环配合物 **48** 和 **49**^[46] 分别制得了奇特的含酯基配体的配合物 **50** 和 **51** (图 21). **50** 是一例新的“铱苯”; 而 **51** 则是一例奇特的“铱萘”, 也是目前已知的一例“金属萘”化合物. 尤其是 **50** 和 **51** 都含吸电子基团(CO_2Me), 属首例报道. **51** 的单晶衍射结果表明, “铱萘”环中所有的 $\text{C}-\text{C}$ 键长均与萘环中的 $\text{C}-\text{C}$ 键长相似(图 22), 成为金属萘环具有电子离域结构的有力证据.

50 和 **51** 在溶液中都是稳定的配合物, 而且还显示出有趣的反应性. **51** 过硅胶柱后能得到铱杂环己二烯配合物 **52** (图 21). 其机理可能是: **51** 在硅胶柱中先水解生成含羟配体的中间体, 羟配体再亲核进攻缺电子的“铱萘”环上的 $\gamma\text{-C}$ 原子, 最终得到配合物 **52**. 该反应是可逆的, **52** 在吡啶中, 又能与 $\text{ClC}(\text{O})\text{CO}_2\text{Me}$ 反应而完全转化为 **51** (图 21).

5.2 奇异、稳定的“苯炔”

“苯炔”是极为重要的有机反应中间体, 却因其不稳定性而从未被分离出来过. 用过渡金属取代“苯炔”六角形中的一角可得到如 **53**, **54**, **55** (图 23) 所示配合物. 乍看起来, 这些配合物似乎也不可能稳定存

在. 正如“金属苯” **3** (图 1) 与金属卡宾配合物有关一样, 异构体 **53** 与金属卡宾有关. 许多金属卡宾配合物^[47]卡宾碳原子的角度通常是类似乙炔中碳的角度, 接近 180° (一般是 173° , 个别例外的情况可低至 160°). 因此, 推测 **53**, **54** 和 **55** 结构均有相当大的环扭曲, 因而也是不稳定的.

但最近的研究结果^[48,49]否定了 **53** 类型配合物可能不稳定的推测: 用 $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 与 $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$ 反应, 可以得到 4 种主产物, 其中之一是具有配合物 **53** 结构的“金属苯炔”**56**. 虽然已经分离出不少“金属苯”, 但配合物 **56** 是首例稳定的“金属苯炔”配合物. 其可能的反应机理如图 24 所示: $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 和 $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$ 在微量 H_2O 的存在下反应, 形成配位不饱和的亚乙烯基配合物 $\text{Os}(\text{C}=\text{CH}_2)\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2$; 继与 $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$ 经过环加成反应得到一种铱杂环丁烯; 再与另一个 $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$ 环加成得到一种铱杂环己二烯配合物. 每次加成方向可能是由电子/立体因素主导. 铱杂环己二烯配合物质子化后得到 **57**. 将 **57** 看作是“铱苯”配合物阳离子而描述为 **57a** 或 **57b** 也许更合理些. 最后脱去一个与金属键合的 $\alpha\text{-C}$ 原子上的质子, 便会得到“金属苯炔”产物 **56**. **56** 的 ^{13}C NMR谱上有两个不同的、与金属键合的碳原子信号(δ 306.6 和 227.8), 其中之一的化学位移与卡宾类似, 另一与卡宾类似. 单晶衍射结果表明, 一个 $\text{Os}-\text{C}$ 键长为

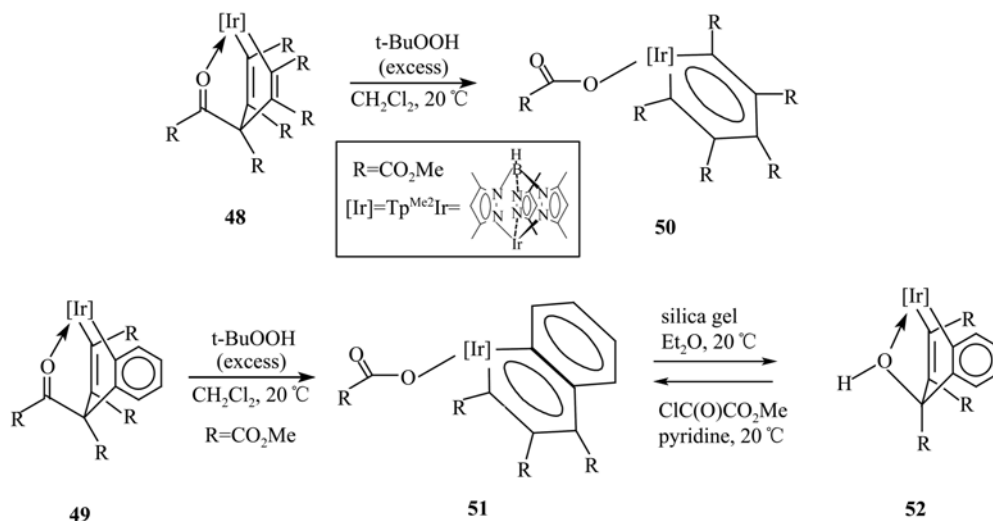


图 21 “铱苯”和“铱萘”的合成及其反应性

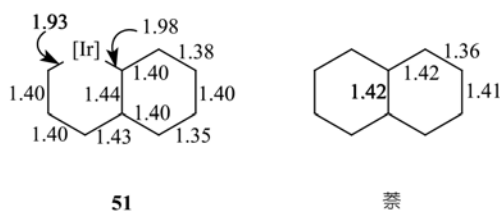


图22 “锇萘”与萘的 C—C 键长比较

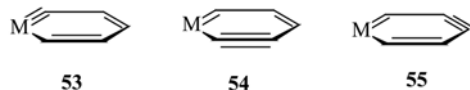


图23 一些已知与未知的“金属苯炔”化合物

1.815(4) Å(在Os≡C键^[50~54]的上限), 另一个Os—C键长为 1.939(5) Å(稍短于“锇苯”^[9]的Os—C键的数值), 其他的环上C—C键长都是正常的芳环体系的典型的长度. 卡拜碳原子的夹角是 148.7(3)°, 比另一个与金属键合的卡宾碳原子的夹角(138.6(5)°)大很多, 锇的夹角仅 78.1(2)°, 这部分调整了上述两个大角造成的环张力. 那么, “金属苯炔”56 为什么是一

种稳定到可分离出来的配合物? 由于Os上的配体和环上的三甲基硅基的空间保护效应, 56 上Os≡C键的活性会降低; 56 也不易通过简单的质子化反应回到中间体 57 或 57a, 57b, 因为这样形成的“锇苯”阳离子是 16 电子络合物并将呈强酸性; 也可能是因为环张力并没预期的那么大. 新近的研究^[55]表明实际上“锇苯炔”的环张力确实比苯炔小得多

“金属苯炔”56 经溴化或质子化可分别制得新奇的中性或阳离子“金属苯炔”产物 58~61^[49, 55](图 25). 可见, “金属苯炔”也可以发生经典的芳香环取代反应.

6 展望

迄今为止, 人们对“金属苯”、“金属苯炔”和“金属萘”的研究应该说在整体上尚处于探索阶段, 对其合成的设计性、性能的预见性等各方面均远不如对传统芳烃的了解. 因此, 需要研究的东西还很多. 过渡金属的多样性(不同的金属、配体、氧化态和几何结构等)虽然使得人们对其科学规律的全面掌握注定要比对传统的芳香化学的掌握要困难得多. 但是, 这种多样性也为分子设计展示了更多的机遇与挑战. “金属

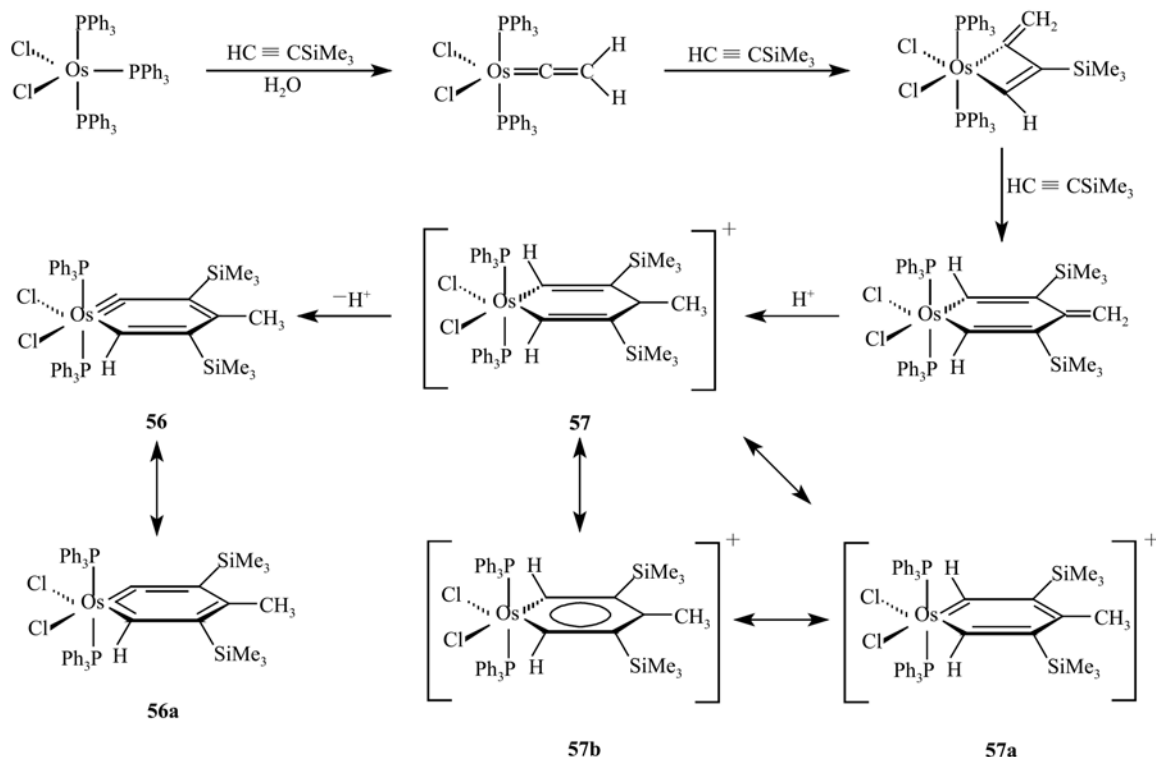


图24 合成“锇苯炔”可能的反应机理

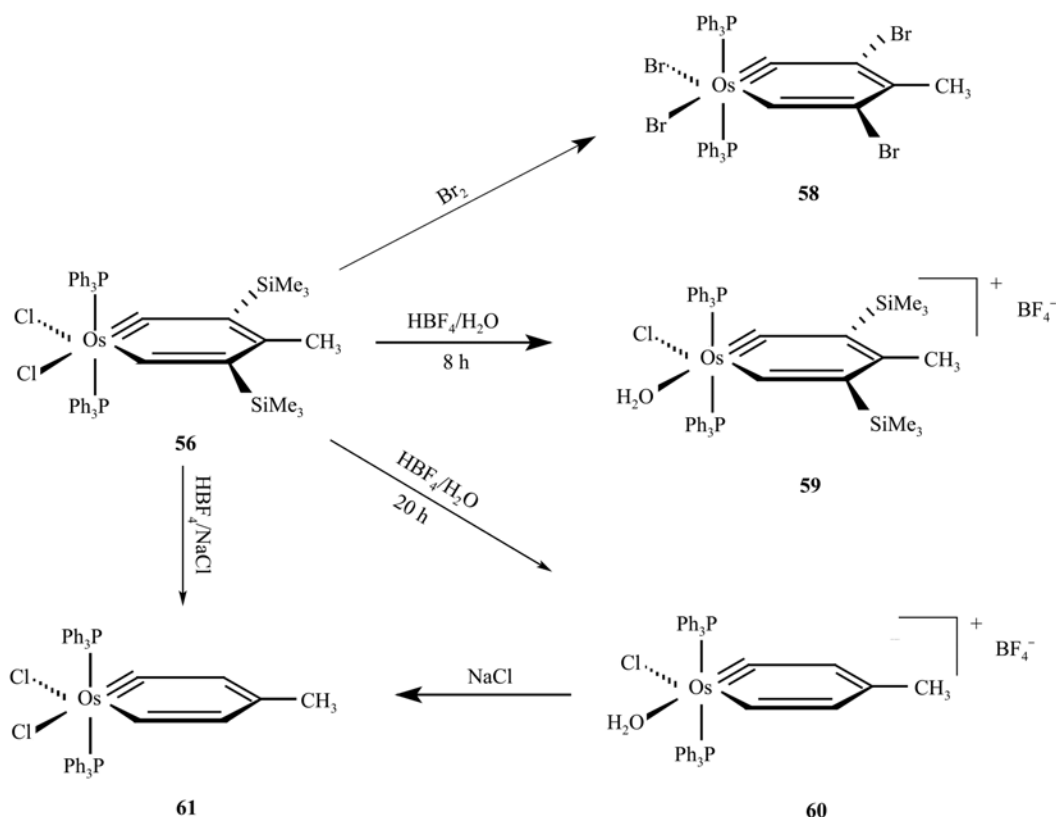


图 25 “钺苯炔”的合成

苯”、“金属苯炔”和“金属萘”化学有可能成为基础有机化学与基础无机化学一个新的交叉研究热点，在不久的将来得到更多更大的新进展。

参 考 文 献

- Kekulé F A. Sur la constitution des substances aromatiques. Bull Soc Chim, 1865, 3(2): 98~111
- Kekulé F A. Note sur quelques produits de substitution de la benzine. Bull Acad R Belg, 1865, 19: 551~563
- Ashe A J. The group 5 heterobenzenes. Acc Chem Res, 1978, 11(4): 153~157
- Jutzi P. New element-carbon (p-p) π bonds. Angew Chem Int Ed Engl, 1975, 14(4): 232~245
- Thorn D L, Hoffmann R. Delocalization in metallocycles. Nouv J Chim, 1979, 3(1): 39~45
- Bleeke J R. Metallabenzenes. Chem Rev, 2001, 101(5): 1205~1227 [DOI]
- Elliott G P, Roper W R, Waters J M. Metallacyclohexatrienes or 'metallabenzenes'. J Chem Soc Chem Commun, 1982, (14): 811~813
- Elliott G P, McAuley N M, Roper W R. An osmium containing benzene analog and its precursors. Inorg Synth, 1989, 26: 184~189
- Rickard C E F, Roper W R, Woodgate S D, et al. Electrophilic aromatic substitution reactions of a metallabenzene. Angew Chem Int Ed, 2000, 39(4): 750~752 [DOI]
- Bleeke J R, Peng W -J. Synthesis, structure, and spectroscopy of iridacyclohexadiene complexes. Organometallics, 1987, 6(7): 1576~1578
- Bleeke J R. Metallabenzene chemistry. Acc Chem Res, 1991, 24(9): 271~277
- Gilbertson R D, Weakley T J R, Haley M M. Direct synthesis of an iridabenzene from a nucleophilic 3-Vinyl-1-cyclopropene. J Am Chem Soc, 1999, 121(11): 2597~2598 [DOI]
- Gilbertson R D, Weakley T J R, Haley M M. Synthesis, characterization, and isomerization of an iridabenzvalene. Chem Eur J, 2000, 6(3): 437~441 [DOI]
- Gilbertson R D, Lau T L S, Lanza S, et al. Synthesis, spectroscopy, and structure of a family of iridabenzenes generated by the reaction of Vaska-type complexes with a nucleophilic 3-Vinyl-1-cyclopropene. Organometallics, 2003, 22(16): 3279~3289 [DOI]
- Hemond R C, Hughes R P, Robinson D J, et al. Activation of a fluorinated carbon-carbon bond by oxidative addition of tetrafluorocyclopropene to platinum(0). Organometallics, 1988, 7(10): 2239~2241
- Hughes R P, King M E, Robinson D J, et al. Stereoselective oxidative additions of a carbon-carbon σ -bond in tetrafluorocyclopropene to iridium() complexes. J Am Chem Soc, 1989, 111(24): 8919~8920
- Binger P, Müller P, Hermann A T, et al. Metallacyclobutene aus η^2 -Cyclopropen-Komplexen des titanocens und zirkonocens. Chem Ber, 1991, 124(10): 2165~2170
- Hughes R P, Trujillo H A, Gauri A J. Stereoselective ring expansion of 3-Vinyl-1-cyclopropenes to give (η^5 -Cyclopentadienyl) ruthenium and (η^4 -Cyclohexadienone)iron complexes. Organometallics, 1995, 14(9): 4319~4324
- Ferede R, Allison N T. Possible formation of ferrabenzene and its novel conversion to 1,3-Diphenyl-2-methoxyferrocene. Organom-

- etallics, 1983, 2(3): 463~465
- 20 Ferede R, Hinton J F, Korfmacher W A, et al. Possible formation of rhenabenzene. *Organometallics*, 1985, 4(3): 614~616
- 21 Mike C A, Ferede R, Allison N T. Evidence for rhenaphenanthrene formation and its conversion to fluorenone. *Organometallics*, 1988, 7(7): 1457~1459
- 22 Schrock R R, Pedersen S F, Churchill M R, et al. Formation of cyclopentadienyl complexes from tungstenacyclobutadiene complexes and the X-ray crystal structure of an η^3 -Cyclopropenyl complex. *Organometallics*, 1984, 3(10): 1574~1583
- 23 Hughes R P, Trujillo H A, Egan J W, et al. Iridium-promoted reactions of carbon-carbon bonds: skeletal rearrangement of a vinyl-cyclopropene during iridacyclohexadiene formation and subsequent isomerization of iridacyclohexadienes via α , α' -substituent migrations. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(10): 2261~2271 [DOI]
- 24 Bleeke J R, Behm R, Xie Y-F, et al. Synthesis, structure, spectroscopy, and reactivity of a metallabenzene. *Organometallics*, 1997, 16(4): 606~623 [DOI]
- 25 Bleeke J R, Behm R. Synthesis, structure, and reactivity of iridacyclohexadienone and iridaphenol complexes. *J Am Chem Soc*, 1997, 119(36): 8503~8511 [DOI]
- 26 Bleeke J R, Xie Y-F, Bass L, et al. Chemical reactivity of a metallabenzene. *J Am Chem Soc*, 1991, 113(12): 4703~4704
- 27 Bleeke J R, Bass L, Xie Y-F, et al. Chemistry of an $(\eta^6\text{-Metallabenzene})\text{metal}$ complex. *J Am Chem Soc*, 1992, 114(11): 4213~4219
- 28 Iron M A, Martin J M L, Boom M E. Cycloaddition reactions of metalloaromatic complexes of iridium and rhodium: a mechanistic DFT investigation. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(38): 11702~11709 [DOI]
- 29 Lin W, Wilson S R, Girolami G S. The first unsubstituted metallabenzene complex. *J Chem Soc Chem Commun*, 1993, (3): 284~285
- 30 Bosch H W, Hund H-U, Nietlispach D, et al. General route to the "half-open" metallocenes $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ru}(\text{pentadienyl})$ and $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ru}(\text{diene})\text{Cl}$. *Organometallics*, 1992, 11(6): 2087~2098
- 31 Yand J, Jones W M. Detection of a ruthenabenzene, ruthenaphenoxide, and ruthenaphenanthrene oxide: the first metallaromatics of a second-row transition metal. *J Am Chem Soc*, 1995, 117(38): 9776~9777
- 32 Englert U, Podewils F, Schiffrers I, et al. The first homoleptic metallabenzene sandwich complex. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 37(15): 2134~2136 [DOI]
- 33 Liu S H, Ng W S, Chu H S, et al. A triple-decker complex with a central metallabenzene. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41(9): 1589~1591 [DOI]
- 34 Hein J, Jeffery J C, Sherwood P, et al. Chemistry of polynuclear metal complexes with bridging carbene or carbyne ligands. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1987, (9): 2211~2218
- 35 Bertling U, Englert U, Salzer A. From triple-decker to metallabenzene: a new generation of sandwich complexes. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1994, 33(9): 1003~1004 [DOI]
- 36 Jacob V, Weakley T J R, Haley M M. Metallabenzenes and valence isomers: synthesis and characterization of a platinabenzene. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41(18): 3470~3473 [DOI]
- 37 Kralik M S, Rheingold A L, Ernst R D. (Pentadienyl)molybdenum carbonyl chemistry: conversion of a pentadienyl ligand to a coordinated metallabenzene complex. *Organometallics*, 1987, 6(12): 2612~2614
- 38 Chen J, Daniels L M, Angelici R J. New modes of thiophene coordination and reactivity: structures of $\text{C}_p^*\text{Ir}(\eta^2\text{-thiophene})$, an iridathiabenzene, and $\text{C}_p^*\text{Ir}(\eta^4\text{-thiopheneBH}_3)$. *J Am Chem Soc*, 1990, 112(1): 199~204
- 39 Bianchini C, Meli A, Peruzzini M, et al. Opening, desulfurization, and hydrogenation of thiophene at iridium. *J Am Chem Soc*, 1993, 115(7): 2731~2742
- 40 Bianchini C, Meli A, Peruzzini M, et al. HDS model systems. coordination, opening, and hydrogenation of Benzo[b]thiophene at iridium. *J Am Chem Soc*, 1994, 116(10): 4370~4381
- 41 Chin R M, Jones W D. Dimerization of thiophene to give a linear $\text{S}(\text{CH})_8\text{S}$ fragment with $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1992, 31(3): 357~358 [DOI]
- 42 Feng S G, White P S, Templeton J L. Amine addition to coordinated nitriles in tungsten() alkyne complexes. *Organometallics*, 1993, 12(5): 1765~1774
- 43 Profflet R D, Fanwick P E, Rothwell I P. 1,3-Dimetallabenzene derivatives of niobium or tantalum. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1992, 31(9): 1261~1263 [DOI]
- 44 Riley P N, Profflet R D, Salberg M M, et al. 1,3-Dimetallabenzene derivatives of niobium or tantalum. *polyhedron*, 1998, 17(5-6): 773~779 [DOI]
- 45 Paneque M, Posadas C M, Poveda M L, et al. Formation of unusual iridabenzene and metallanaphthalene containing electron-withdrawing substituents. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(33): 9898~9899 [DOI]
- 46 Álvarez E, Gómez M, Paneque M, et al. Coupling of internal alkynes in $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}$ derivatives: selective oxidation of a noncoordinated double bond of the resulting iridacycloheptatrienes. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(6): 1478~1479 [DOI]
- 47 Roper W R. First metallabenzenes and now a stable metallabenzynes. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40(13): 2440~2441 [DOI]
- 48 Wen T B, Zhou Z Y, Jia G. Synthesis and characterization of a metallabenzynes. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40(10): 1951~1954 [DOI]
- 49 Wen T B, Ng S M, Hung W Y, et al. Protonation and bromination of an osmabenzynes: reactions leading to the formation of new metallabenzynes. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(4): 884~885 [DOI]
- 50 Clark G R, Edmonds N R, Pauptit R A, et al. Octahedral carbyneosmium() complexes. *J Organomet Chem*, 1983, 244(4): C57~C60 [DOI]
- 51 Clark G R, Cochrane C M, Marsden K, et al. Synthesis and some reactions of a terminal carbyne complex of osmium. *J Organomet Chem*, 1986, 315(2): 211~230 [DOI]
- 52 Hodges L M, Sabat M, Harman W D. Carbynes and carbenes in coordination chemistry: a new class of pentaammine and tetraammine complexes of osmium(). *Inorg Chem*, 1993, 32(4): 371~372
- 53 Baker L -J, Clark G R, Rickard C E F, et al. Syntheses and reactions of the carbyne complexes. *J Organomet Chem*, 1998, 551(1-2): 247~259 [DOI]
- 54 Werner H, Jung S, Weberndörfer B, et al. Vinylidene transition-metal complexes, 50 carbynehydrido- and vinylidenehydridoosmium complexes with $\text{Os}(\text{PCy}_3)_2$ as a molecular unit. *Eur J Inorg Chem*, 1999, (6): 951~957
- 55 Ng S M, Huang X, Wen T B, et al. Theoretical studies on the stabilities of metallabenzynes. *Organometallics*, 2003, 22(19): 3898~3904 [DOI]

(2004-01-07 收稿, 2004-04-13 收修改稿)