

配合物 $\{(n\text{-Bu})_2\text{Sn}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{COO}]_2\}_2$ 的合成、
谱学表征及晶体结构卢文贯^{1,2} 陶家洵^{*,1} 马喆生³ 熊明³ 王玉珍⁴⁽¹⁾ 清华大学化学系, 北京 100084⁽²⁾ 韶关学院化学系, 韶关 512005⁽³⁾ 中国地质大学, 北京 100083⁽⁴⁾ 中国科学院化学研究所, 北京 100080

合成了新型配合物 $\{(n\text{-Bu})_2\text{Sn}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{COO}]_2\}_2$, 用元素分析、红外光谱和核磁共振谱(^1H 、 ^{13}C 、 ^{119}Sn)进行了表征, 并用 X-射线单晶衍射分析法测定其晶体结构。晶体属单斜晶系, 空间群 $P2_1/c$, 晶胞参数 $a = 11.753(4) \text{ \AA}$, $b = 21.133(7) \text{ \AA}$, $c = 23.374(9) \text{ \AA}$, $\beta = 101.62(3)^\circ$, $V = 5687(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.614 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 1.912 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 2800$, 最终可靠因子 $R_1 = 0.0827$, $wR_2 = 0.2085$ 。配合物分子呈中心对称, 是具有 Sn_2O_2 中心内环的二聚体结构; 每个锡原子与 5 个 O 原子和 2 个 C 原子形成扭曲的五角双锥几何构型, 其中 5 个 O 原子为赤道配位原子, 而 C-Sn-C 为配合物的轴。

关键词: 二有机锡羧酸酯 二茂铁 谱学表征 晶体结构

分类号: O61.43 O627.8 O641.4 O743.53

有生物活性的二有机锡羧酸酯配合物已广泛地用作杀菌(虫)剂、船舶涂料、PVC 塑料热稳定剂及制造聚氨基甲酸酯反应的均相催化剂等^[1], 近年来已实验证明这类化合物还具有很好的抗癌活性^[2-4]。自从 Lockhart 等^[5]首先报道 $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ 的晶体结构以来, 二有机锡二羧酸酯配合物的结构与它们独特性质间的关系引起了众多化学工作者的浓厚兴趣, 近年来对其合成、结构测定及其体外抗癌活性的研究已有较多的报道^[6-9]。考虑到一些二茂铁衍生物本身就具有催化活性、低毒性, 也有良好的生物(理)活性等^[10], 因此合成含二茂铁基的二有机锡羧酸酯类配合物, 并研究其抗癌活性, 对拓宽二茂铁衍生物的用途和寻找高效低毒的有机锡抗癌药物是很有意义的^[11-15]。本文报道了标题配合物的合成, 通过元素分析、红外光谱、多种核的核磁共振谱(^1H 、 ^{13}C 、 ^{119}Sn)等对配合物进行了结构表征, 并通过单晶 X-射线衍射法测定了它的晶体结构。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

二茂铁(北京西中化工厂生产)为化学纯, 升华后使用; $(n\text{-Bu})_2\text{SnO}$ (北京化工三厂生厂)及其余试剂均为分析纯, 直接使用; 二茂铁甲酸 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{COOH}]$ 参照文献^[16, 17]的方法合成并纯化。碳氢元素分析用 Carlo Erba 1106 型元素分析仪测定; 红外光谱测定用 Pekin-Elmer FI-IR 1160 型红外光谱仪($4000 \sim 450 \text{ cm}^{-1}$)测得(KBr 压片法); 以 CDCl_3 作溶剂在 Bruker ACP-200 型核磁共振仪测得 ^1H NMR 谱, 在 Varian UNITY-200 型核磁共振仪测得 ^{13}C NMR 和 ^{119}Sn NMR 谱, 测 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱以 TMS 作内标, 测 ^{119}Sn NMR 谱以 $(n\text{-Bu})_4\text{Sn}$ (-6.60) 作外标; 熔点用 X4 型显微熔点测定仪测得(温度计未经校正); 以 Rigaku AFC-6 四圆衍射仪测定配合物的晶体结构。

1.2 标题配合物的合成

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{COOH}$ 2.30g (10mmol) 和

收稿日期: 2002-08-28。收修改稿日期: 2002-11-26。

* 通讯联系人。E-mail: taojx@mail.tsinghua.edu.cn

第一作者: 卢文贯, 男, 37 岁, 副教授; 研究方向: 金属有机化学。

(*n*-Bu)₂SnO 1.25g(5.0mmol) 混合加入 100mL 单口烧瓶中, 加入 C₆H₆/C₂H₅OH(V/V, 3/1) 混合溶剂 50mL, 在分水条件下搅拌回流 6h, 趁热过滤, 在减压条件下抽干溶剂, 得到橙黄色固体粉末, 以 CCl₄ 作溶剂重结晶提纯二次得纯品 3.10g, 产率为 89%, m. p. 175.0 ~ 176.0°C, 元素分析 C₆₀H₇₂Fe₄O₈Sn₂ (% , 计算值): C 52.12(52.15), H 5.24(5.25)。配合物在晶体状态下为橙红色透明状态, 在空气中可稳定存在, 碾碎时为橙黄色粉末, 易溶于 C₆H₆、CCl₄、CHCl₃、(CH₃)₂SO 等溶剂中, 并且能稳定存在, 难溶于 C₂H₅OH、CH₃OH、水等。

1.3 晶体结构的测定

将纯化的配合物少许溶于适量的 C₆H₆/C₂H₅OH(V/V, 1/1) 混合溶剂中, 让溶剂缓慢挥发, 数天后得到橙红色透明晶体。选取大小 0.5 × 0.4 × 0.6mm 长方体橙红色单晶, 在 Rigaku AFC-6 四圆衍射仪上, 室温 293(2)K 下, 用经石墨单色器化的 MoK α 射线 ($\lambda = 0.71069\text{\AA}$), 以 $\omega/2\theta$ 扫描方式收集衍射强度数据。用直接法, 以 SHELXS-86 程序解得晶体结构, 并用全矩阵最小二乘法, 以 SHELXL-93 程序修正结构, 氢原子通过理论计算加入。

CCDC: 193108。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

在 (η^5 -C₅H₅)Fe(η^5 -C₅H₄)COOH 和 ((*n*-Bu)₂Sn[(η^5 -C₅H₅)Fe(η^5 -C₅H₄)COO]₂)₂ 的红外光谱中均有单取代二茂铁的各种特征吸收峰 (ν/cm^{-1}): ~3100, ~1100, ~1000(9 ~ 10 μm 规则), ~820, ~480 等, 说明配体酸在与 (*n*-Bu)₂SnO 形成配合物后金属锡与茂环无直接作用。与配体酸比较, 强而宽的 $\nu(\text{OH})$ 吸收峰 (3000 ~ 2500 cm^{-1}) 及中等强度的 $\delta(\text{OH})$ 吸收峰 (937 cm^{-1}) 在配合物中消失, 而长链烷基的反对称和对称伸缩振动区域中有强而尖锐的吸收峰 (2958 ~ 2850 cm^{-1}) 出现, 表明了羧基的去质子化和其氧原子的配位; 并且配合物在 687 cm^{-1} 处出现新的中等强度的尖锐 $\nu(\text{Sn-O})$ 吸收峰^[11~15], 都证实了配合物的形成; 此外, 形成配合物后, 配体酸中强而尖锐的 $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ (1659 cm^{-1}) 和 $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ (1284 cm^{-1}) 吸收峰分别移至 1574 cm^{-1} 和 1334 cm^{-1} 处, 进一步表明配体酸中羧基与锡的配位。

2.2 核磁共振谱

对 (η^5 -C₅H₅)Fe(η^5 -C₅H₄)COOH 及配合物 ((*n*-Bu)₂Sn[(η^5 -C₅H₅)Fe(η^5 -C₅H₄)COO]₂)₂ 进行了 ¹H NMR、¹³C NMR、¹¹⁹Sn NMR 表征。

2.2.1 配体酸 (η^5 -C₅H₅)Fe(η^5 -C₅H₄)COOH

¹H NMR(DMSO-d₆ 为溶剂), δ : 4.70[s, 2H, C₅H₄(o)], 4.45[s, 2H, C₅H₄(m)], 4.22(s, 5H, C₅H₅); 12.15(s, 1H, COOH)。

2.2.2 配合物 ((*n*-Bu)₂Sn[(η^5 -C₅H₅)Fe(η^5 -C₅H₄)COO]₂)₂

¹H NMR, δ : 4.89[s, 2H, C₅H₄(o)], 4.44[s, 2H, C₅H₄(m)], 4.25(s, 5H, C₅H₅); *n*-Bu: 1.70 ~ 1.90 [mb, 4H, (CH₂)₂(α , β)], 1.35 ~ 1.55 [mb, 2H, CH₂(γ)], 0.94(t, 3H, CH₃)。

¹³C{¹H} NMR, δ : 71.00[C₅H₄(o)], 71.54[C₅H₄(m)], 69.85(C₅H₅), 70.85[C₅H₄(q)]; 181.92(COO); *n*-Bu: 25.78[CH₂(α)], 26.82[CH₂(β)], 26.63[CH₂(γ)], 13.59(CH₃)。

¹¹⁹Sn{¹H} NMR, δ : -152.51。

配合物 ((*n*-Bu)₂Sn[(η^5 -C₅H₅)Fe(η^5 -C₅H₄)COO]₂)₂ 的 ¹H NMR 谱及化学位移数据表明, 配体酸中的羧基质子峰 COOH(12.15) 消失, 长链烷基的质子峰 (0.94 ~ 1.90) 出现, 这是配合物形成的重要信息, 也表明配体酸是通过去质子化与锡配位的, 这与红外光谱的推测一致。与配体酸比较, 配合物中茂环上邻位氢的化学位移明显向低场移动达 $\Delta\delta = 0.19$, 这可能是羧基与锡生成配位键后使配体的电子向金属转移, 致使茂环邻位氢的电子云密度大大降低, 对质子产生强去屏蔽效应。配合物的 ¹³C NMR 谱中只观察到一组正丁基的 ¹³C 共振峰, 说明分子中两个正丁基相对应的 ¹³C 核在溶液中等价。¹¹⁹Sn NMR 谱在 -152.51 处出现一单峰, 它与文献^[3, 4, 9]报道类似结构配合物中出现的 ¹¹⁹Sn 核共振峰的位置相一致。

2.3 晶体结构

表 1 给出了标题配合物的晶体学数据。

配合物的分子结构和在晶胞中的堆积图示于图 1 和图 2, 非氢原子坐标及热参数列于表 2, 部分键长及主要键角列于表 3。

配合物晶体的单胞中包含着组成及配位构型均相同但空间取向各不相同的两套晶体学独立分子 ((*n*-Bu)₂Sn[(η^5 -C₅H₅)Fe(η^5 -C₅H₄)COO]₂)₂ 构成。

表 1 标题配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal Structure Parameters of the Title Complex

empirical formula	$\text{C}_{60}\text{H}_{72}\text{Fe}_4\text{O}_8\text{Sn}_2$
formula weight	1381.96
temperature/K	293(2)
crystal system	monoclinic
space group	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	11.753(4)
$b/\text{\AA}$	21.133(7)
$c/\text{\AA}$	23.374(9)
$\beta/^\circ$	101.62(3)
volume/ $\text{\AA}^3$	5687(4)
Z	4
density (calculated)/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.614
absorption coefficient	1.912
$\mu(\text{Mo K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	1.912
$F(000)$	2800
theta range for data collection	1.77° to 25.00°
index ranges	$-13 \leq h \leq 13, 0 \leq k \leq 25, 0 \leq l \leq 27$
reflections collected	7546
independent reflections	7487
refinement method	full-matrix least-squares on F^2
data/restraints/parameters	4171/0/669
goodness-of-fit on F^2	0.828
final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0827, wR_2 = 0.2085$
R indices (all data)	$R_1 = 0.1537, wR_2 = 0.2556$
largest diff. peak and hole/($e \cdot \text{\AA}^{-3}$)	1.076 and -0.995

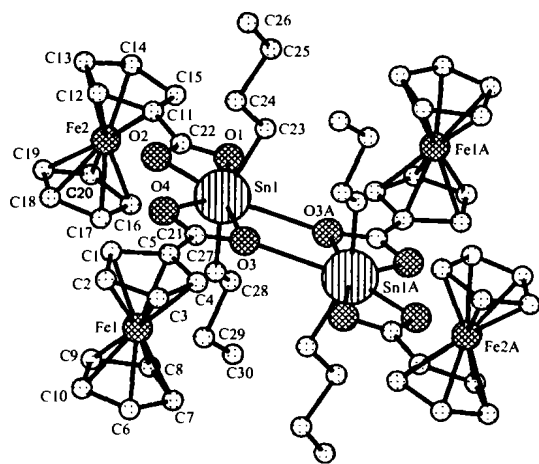


图 1 标题配合物的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of the title complex

它们均为通过一个羧基氧原子作氧桥原子连接两个锡原子而形成具有中心对称的二聚体结构。每个配合物分子中均存在一个 Sn_2O_2 平面四边形中心内环, 两个配合物分子的 Sn_2O_2 四边形中心内环平面间的二面角为 $78.07(4)^\circ$ 。除了二茂铁甲酸中的羧基配体与锡(IV)所形成的键长和键角有些差异外, 这

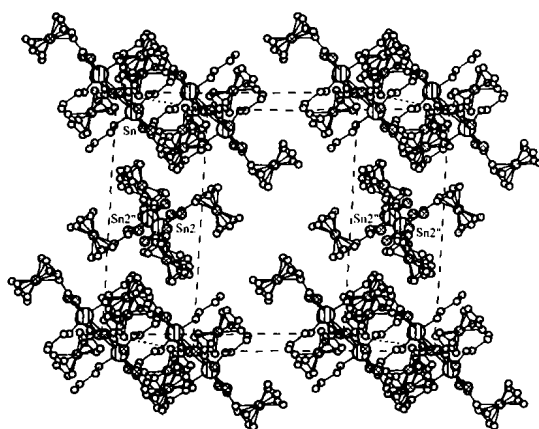


图 2 标题配合物分子在晶胞中的堆积

Fig. 2 Packing of the title complex molecules in a unit cell

两个分子的几何构型基本相同。这里仅着重讨论 Sn1 为中心配位结构。

在 Sn1 配合物分子中, 两个正丁基碳原子与 Sn1 直接键合的 Sn1-C23 和 Sn1-C27 的键长值分别为 $2.098(8)\text{\AA}$ 和 $2.092(10)\text{\AA}$; 二茂铁甲酸配体中的羧基氧原子与 Sn1 形成的 Sn1-O1、Sn1-O2、Sn1-O3 和 Sn1-O4 的键长值分别为 $2.453(5)\text{\AA}$ 、 $2.132(6)\text{\AA}$ 、 $2.509(5)\text{\AA}$ 和 $2.158(5)\text{\AA}$; 二茂铁甲酸中作桥的 O3 原子与 Sn1A 形成的配位键键长为 $2.743(20)\text{\AA}$, 比 $\text{O} \rightarrow \text{Sn}$ 分子内配键 ($r_c(\text{O}) + r_c(\text{Sn}) + 0.50 = 0.66 + 1.40 + 0.50 = 2.56\text{\AA}$) 键长略长, 它们之间存在着比较弱的配位作用。可见在该配合物分子中, 二茂铁甲酸配体除以非均性的双齿形式与锡原子键合外, 其中一个氧原子还与另一个相邻锡原子形成了较弱的配位键, 生成了以锡原子为中心的七配位有机锡化合物。Sn1 原子周围的配位环境是: O1、O2、O3、O4 和 O3A 组成的五角形平面为赤道平面, C23-Sn1-C27 为五角双锥的轴, 其轴向键角为 $154.7(4)^\circ$, 而不是 180° , 形成了扭曲的五角双锥几何构型。处于赤道位置上的五个夹角 [O1-Sn1-O2 $56.4(2)^\circ$, O2-Sn1-O4 $84.6(2)^\circ$, O3-Sn1-O4 $55.4(2)^\circ$, O3-Sn1-O3A $66.1(6)^\circ$, O1-Sn1-O3A $97.6(6)^\circ$] 之和为 360.1° 。说明 O1、O2、O3、O4、O3A 与 Sn1 几乎处于一个平面上。与类似配合物 $[\text{R}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{CX})_2]_2$ [7,8] 的相应键长值比较, Sn1-O1、Sn1-O2、Sn1-O3 和 Sn1-O4 的键长值基本相似, 但标题配合物的 O3-Sn1A 键长偏短约 $0.15\text{\AA}$ 以上, 表明标题配合物是具有明显的二聚体结构, 与已报道的大多数为具有 6 配位的扭曲八面体单体结构 [2, 3, 5, 6, 9] 二有机锡二羧酸酯类配

表 2 非氢原子坐标及热参数

Table 2 Nonhydrogen Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

atom	X	Y	Z	Ueq [*]	atom	X	Y	Z	Ueq [*]
Sn1	9174(1)	724(1)	458(1)	50(1)	C24	10779(8)	1702(5)	111(4)	101(4)
Sn2	6496(1)	5292(1)	795(1)	54(1)	C25	11149(9)	2145(4)	-3634(9)	98(4)
Fe1	12441(1)	-645(1)	1932(1)	47(1)	C26	11256(11)	2463(6)	-161(7)	180(7)
Fe2	5578(1)	1959(1)	1216(1)	57(1)	C27	8310(7)	-65(5)	704(5)	91(3)
Fe3	9471(1)	6856(1)	2298(1)	54(1)	C28	7205(9)	-173(6)	560(8)	218(8)
Fe4	2718(1)	4326(1)	1465(1)	60(1)	C29	6657(10)	-666(7)	903(7)	191(7)
O1	7284(4)	1243(2)	150(2)	62(2)	C30	5808(14)	-933(9)	635(6)	234(9)
O2	8545(4)	1445(3)	952(2)	66(2)	C31	8557(11)	7653(5)	2109(5)	131(5)
O3	10946(4)	51(3)	493(2)	62(2)	C32	9346(9)	7757(5)	2526(6)	137(4)
O4	10634(4)	689(3)	1185(2)	59(2)	C33	9336(7)	7376(5)	2998(4)	93(3)
O5	4575(5)	4650(3)	481(2)	69(2)	C34	8334(7)	7038(4)	2797(5)	129(3)
O6	5681(4)	4716(2)	1339(2)	57(2)	C35	7837(9)	7170(7)	2272(8)	220(7)
O7	7752(4)	5465(2)	1569(2)	56(2)	C36	11068(6)	6691(3)	2111(3)	54(2)
O8	8169(4)	5979(3)	836(2)	77(2)	C37	10915(5)	6290(3)	2574(3)	50(2)
C1	12783(6)	295(3)	1978(3)	50(2)	C38	9892(6)	5919(3)	2376(3)	52(2)
C2	13823(6)	-60(4)	2189(3)	57(2)	C39	9423(5)	6108(3)	1767(3)	50(2)
C3	14029(5)	-449(4)	1729(3)	54(2)	C40	10175(6)	6573(4)	1603(3)	64(2)
C4	13101(6)	-370(4)	1228(3)	54(2)	C41	2785(9)	4985(5)	2269(4)	108(3)
C5	12325(5)	90(3)	1378(3)	44(2)	C42	2588(9)	5276(5)	1678(6)	137(5)
C6	12527(7)	-1551(3)	2269(3)	62(2)	C43	1507(9)	5012(5)	1376(6)	134(4)
C7	11617(6)	-1538(4)	1751(4)	62(3)	C44	1085(7)	4603(5)	1750(4)	100(4)
C8	10792(7)	-1038(4)	1824(4)	74(3)	C45	1865(8)	4604(6)	2289(4)	105(4)
C9	11194(6)	-770(4)	2415(3)	60(2)	C46	4045(6)	4077(4)	1250(3)	54(2)
C10	12233(7)	-1121(4)	2663(3)	67(2)	C47	4250(6)	3833(4)	1838(3)	60(2)
C11	6859(5)	2067(3)	738(3)	45(2)	C48	3291(7)	3439(4)	1870(4)	81(3)
C12	7070(6)	2457(3)	1246(3)	53(2)	C49	2497(7)	3442(4)	1310(4)	70(3)
C13	6107(6)	2094(3)	1223(4)	63(3)	C50	2933(7)	3848(4)	898(4)	73(3)
C14	5298(7)	2741(4)	701(4)	67(3)	C51	8404(6)	5861(4)	1371(3)	55(2)
C15	5741(7)	2225(4)	397(3)	72(3)	C52	4795(6)	4503(3)	990(3)	49(2)
C16	4496(11)	1182(6)	1103(5)	135(5)	C53	5481(10)	6128(4)	703(4)	109(4)
C17	5583(11)	1078(5)	1529(5)	123(4)	C54	5116(13)	6340(7)	1192(5)	202(6)
C18	5718(9)	1485(5)	1972(4)	99(4)	C55	4614(11)	7097(8)	1137(6)	243(6)
C19	4750(8)	1872(6)	1899(4)	105(4)	C56	3574(17)	6991(10)	1078(9)	283(13)
C20	4045(8)	1693(6)	1388(4)	95(4)	C57	7325(7)	4587(5)	378(4)	94(4)
C21	11275(6)	264(3)	984(3)	50(2)	C58	8167(12)	4272(8)	659(7)	223(9)
C22	7589(7)	1563(4)	605(4)	62(2)	C59	8850(13)	3696(12)	397(18)	270(12)
C23	9730(7)	1330(4)	-142(3)	66(3)	C60	8448(20)	3693(12)	-168(9)	374(16)

* $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

表 3 部分键长及主要键角

Table 3 Selected Bond Distances ($\text{\AA}$) and Bond Angles ($^\circ$) of the Title Complex

Sn1-O1	2.453(5)	Sn1-C23	2.098(8)	O1-C22	1.250(9)	C5-C21	1.431(9)
Sn1-O2	2.132(6)	Sn1-C27	2.092(10)	O2-C22	1.272(9)	C11-C22	1.439(10)
Sn1-O3	2.509(5)	Sn1-O3A	2.743(20)	O3-C21	1.221(8)		
Sn1-O4	2.158(5)	Sn1A-O3	2.743(20)	O4-C21	1.318(9)		
O1-Sn1-O2	56.4(2)	O3-Sn1-C23	90.0(2)	O1-C22-O2	120.1(7)	Sn1-O3-C21	85.7(4)
O3-Sn1-O4	55.4(2)	O4-Sn1-C23	104.0(2)	O1-C22-C11	120.2(7)	Sn1-O4-C21	99.5(4)
O2-Sn1-O4	84.6(2)	O3A-Sn1-C23	78.1(10)	O2-C22-C11	119.7(7)	Sn1-C23-C24	113.8(6)
O3-Sn1-O3A	66.1(6)	O1-Sn1-C27	88.6(3)	O3-C21-O4	119.3(6)	Sn1-C27-C28	125.9(9)
O1-Sn1-O3A	97.6(6)	O2-Sn1-C27	100.4(3)	O3-C21-C5	125.4(7)	Sn1-O3-Sn1A	113.9(7)
C23-Sn1-C27	154.7(4)	O3-Sn1-C27	89.1(3)	O4-C21-C5	115.3(6)		
O1-Sn1-C23	85.2(2)	O4-Sn1-C27	96.3(3)	Sn1-O1-C22	84.5(4)		
O2-Sn1-C23	96.5(3)	O3A-Sn1-C27	78.5(11)	Sn1-O2-C22	98.8(5)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: A: $2-x, -y, -z$.

合物的结构存在着明显的不同。

参 考 文 献

- [1] Yamamoto A. (山本明夫), Translated by CHEN Hui-Lin (陈惠麟), LU Xi-Yan (陆熙炎) *Organometallics Chemistry — Base and Application* (有机金属化学——基础与应用), Beijing: Science Press, 1997, p138.
- [2] Gielen G., Khloufi A. E., Biesemans M., Willen R. *Polyhedron*, 1992, 11, 1861.
- [3] Gielen G., Boualam M., Mahieu B., Tiekink E. R. T. *Appl. Organomet. Chem.*, 1994, 8, 19.
- [4] Gielen G., Bouhdid A., Kayser F., Biesemans M., Vos D. D., Mahieu B., Willen R. *Appl. Organomet. Chem.*, 1995, 9, 251.
- [5] Lockhart T. P., Calabrese J. C., Davidson F. *Organometallics*, 1987, 6, 2479.
- [6] Chandrasekhar V., Day R. O., Holmes J. M., Holmes R. R. *Inorg. Chem.*, 1988, 27, 958.
- [7] Ng S. W., Das V. G. K., Yip W. H., Wang R. J., Mak C. W. *J. Organomet. Chem.*, 1990, 393, 201.
- [8] Narula S. P., Bharadwaj S. K., Sharda Y., Day R. O., Howe L., Holmes R. R. *Organometallics*, 1992, 11, 2206.
- [9] Teoh S. G., Ang S. H., Declercq J. P. *Polyhedron*, 1997, 16, 3729.
- [10] YUAN Yao-Feng (袁耀锋), YE Su-Ming (叶素明), ZHANG Yun-Wen (张蕴文), WANG Ji-Tao (王积涛) *Huaxue Tongbao (Chemistry)*, 1995, 5, 24.
- [11] (a) Tao J. X., Xiao W. J. *J. Organomet. Chem.*, 1996, 526, 21;
(b) Tao J. X., Xiao W. J., Yang Q. C. *J. Organomet. Chem.*, 1997, 531, 223;
(c) LU Wen-Guan (卢文贯), TAO Jia-Xun (陶家洵), MA Zhe-Sheng (马喆生), XIONG Ming (熊明) *Wuji Huxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, 2000, 16 (3), 439.
- [12] Tao J. X., Pan F., Gu Q., Xiao W. J., Lu W. G., Ma Z. S., Shi N. C., Wang R. J. *Main Group Metal Chem.*, 1999, 22 (8), 489.
- [13] LU Wen-Guan (卢文贯), TAO Jia-Xun (陶家洵), LI Xu-Yu (李旭宇), WANG Yu-Zhen (王玉珍) *Yingyong Huaxue (Chinese J. Appl. Chem.)*, 2000, 17 (2), 126.
- [14] LU Wen-Guan (卢文贯), TAO Jia-Xun (陶家洵), WANG Yu-Zhen (王玉珍), LU Yang (吕扬), ZHAO Bin (赵斌), ZHENG Qi-Tai (郑启泰) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chin. Univ.)*, 2000, 21 (4), 501.
- [15] (a) LU Wen-Guan (卢文贯), TAO Jia-Xun (陶家洵), LI Xu-Yu (李旭宇), WANG Yu-Zhen (王玉珍) *Wuli Huaxue Xuebao (Acta Phys.-Chim. Sin.)*, 2001, 17 (9), 836;
(b) TAO Jia-Xun (陶家洵), LI Xu-Yu (李旭宇), LU Wen-Guan (卢文贯) *Huaxue Xuebao (Acta Chim. Sin.)*, 2001, 59 (4), 538.
- [16] Haus C. R., Lindsay J. K. *J. Organomet. Chem.*, 1957, 22, 482.
- [17] Knobbch F. W. *J. Polymers Sci.*, 1961, 54, 655.

Synthesis, Spectroscopic Characterization and Crystal Structure of Complex $\{(n\text{-Bu})_2\text{Sn}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{COO}]_2\}_2$

LU Wen-Guan^{1,2} TAO Jia-Xun^{*1} MA Zhe-Sheng³ XIONG Ming³ WANG Yu-Zhen⁴

(¹ Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084)

(² Department of Chemistry, Shaoguan University, Shaoguan 512005)

(³ China University of Geosciences, Beijing 100083)

(⁴ Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

The novel complex $\{(n\text{-Bu})_2\text{Sn}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{COO}]_2\}_2$ has been synthesized and characterized by elemental analysis, IR and NMR(¹H, ¹³C and ¹¹⁹Sn) spectroscopy. The crystal structure of the title complex has been determined by single crystal X-ray diffraction techniques. The crystal belongs to monoclinic with space group $P2_1/c$. The cell parameters are: $a = 11.753(4) \text{ \AA}$, $b = 21.133(7) \text{ \AA}$, $c = 23.374(9) \text{ \AA}$, $\beta = 101.62(3)^\circ$, $V = 5687(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.614 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 1.912 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 2800$. The structure was refined to final $R_1 = 0.0827$, $wR_2 = 0.2085$. The title complex molecule structure has binuclear centrosymmetric dimeric structure in which features a planar Sn_2O_2 core. In the structure the tin atoms rendered seven-coordination in a distorted pentagonal bipyramidal structure. The oxygen atoms O1, O2, O3, O4, O3A formed the equatorial plane and C23-Sn1-C27 is the axis of the title complex. CCDC: 193108.

Keywords: diorganotin carboxylate ferrocene derivative spectroscopic characterization
crystal structure