

二正丁基锡对氨基苯乙酸酯配合物 $\{[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-}p)]_2\text{O}\}_2$ 的合成、结构及量子化学研究

张复兴 王剑秋 邝代治* 冯泳兰 许志锋 陈志敏 曾荣英
(衡阳师范学院化学与材料科学系, 衡阳 421008)

摘要: 二正丁基氧化锡和对氨基苯乙酸按 1:1 反应, 合成了二正丁基锡对氨基苯乙酸酯配合物 $\{[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-}p)]_2\text{O}\}_2$ 。经 X-射线衍射方法测定了其晶体结构, 结构属单斜晶系, 空间群 $P2_1/n$ 。配合物是以 Sn_2O_2 构成的平面四元环为中心环的二聚体结构, 锡原子均为五配位的畸变三角双锥构型。对其结构进行量子化学从头计算, 探讨了配合物的稳定性、分子轨道能量以及一些前沿分子轨道的组成特征。

关键词: 二正丁基锡; 对氨基苯乙酸; 合成; 晶体结构; 从头计算

中图分类号: O614.43*2; O641.12*1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2009)02-0213-05

Synthesis and Crystal Structure of Dialkyltin *p*-aminophenylacetate Compound $\{[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-}p)]_2\text{O}\}_2$

ZHANG Fu-Xing WANG Jian-Qiu KUANG Dai-Zhi* FENG Yong-Lan
XU Zhi-Feng CHEN Zhi-Min ZENG Rong-Ying

(Department of Chemistry and Material Science, Hengyang Normal University, Hengyang, Hunan 421008)

Abstract: The dialkyltin *p*-aminophenylacetate complex $\{[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-}p)]_2\text{O}\}_2$ was synthesized by the reaction of dialkyltin oxide with *p*-aminophenylacetic acid. Its structure has been determined by X-ray single crystal diffraction. The crystal belongs to monoclinic space group $P2_1/n$, with $a=1.336\ 3(2)$ nm, $b=1.168\ 5(2)$ nm, $c=2.267\ 3(4)$ nm, $\beta=93.391(3)^\circ$, $Z=2$, $V=3.534\ 1(11)$ nm³, $D_c=1.470$ Mg·m⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=1.451$ mm⁻¹, $F(000)=1\ 592$, $R_1=0.032\ 6$, $wR_2=0.062\ 6$. In the complex, the tin atoms are rendered five-coordination in a distorted trigonal bipyramidal structure, and the dimer structure is shaped by one Sn_2O_2 planar four-membered ring. The study on title complex has been performed with quantum chemistry calculation by means of G98W package and taking Lanl2dz basis set. The stabilities of the complex, the orbital energies and composition characteristics of some frontier molecular orbitals have been investigated. CCDC: 709272.

Key words: dialkyltin; *p*-aminophenylacetic acid; synthesis; crystal structure; *ab initio* method

有机锡化合物具有多变的结构特征、丰富的反应性和较强的生物活性, 因而具有广泛的用途, 近年来而引起人们的兴趣^[1~5]。研究表明, 有机锡化合物的生物活性与中心锡原子的配位状态有关, 而中

心锡原子的配位形式决定于直接与锡原子相连的烃基的结构和羧酸基配体的类型^[6~10]。从锡原子的构型来看, 有机锡化合物中锡原子可以形成四配位、五配位、六配位或七配位的结构^[11~14]。从聚集状态来

收稿日期: 2008-08-03。收修改稿日期: 2008-10-17。

湖南省科技计划项目(No.2007FJ4140)、湖南省教育厅重点项目(No.06A009)、湖南省重点学科基金和湖南省重点实验室基金资助。

*通讯联系人。E-mail: hnkdz@yahoo.com.cn

第一作者: 张复兴, 男, 45 岁, 教授; 研究方向: 金属有机化学。

看,有机锡化合物可以形成单锡核配合物,也可以形成多锡核聚合物。有机锡聚合物在海洋防污涂料、木材防腐保护、荧光染料、光化学反应、微晶学、聚合物改性和有机合成催化剂等方面的有着广泛的应用。有机锡氧羧酸簇合物是多锡核有机锡化合物的一种重要类型,由于这类化合物独特的性质和广泛的用途,引起了化学工作者的广泛关注^[15-17]。我们曾合成了梯状结构有机锡聚合物 $\{[(C_6H_5CH_2)_2SnO]_n \cdot 2OOC_6H_5OH\}_2$ 和 $\{[(p-MeC_6H_4CH_2)_2Sn]_2(O)(Cl)OC_2H_5\}_2$ 并报道了它们的晶体结构^[18,19],为了进一步探索该类化合物的结构与性能的关系,本文合成了二正丁基锡对氨基苯乙酸酯配合物 $\{[n-Bu_2Sn(O_2CCH_2C_6H_4NH_2-p)]_2O\}_2$ 。通过元素分析和红外光谱进行了表征,并利用 X-射线单晶衍射测定了晶体结构。对结构进行量子化学从头计算,探讨了配合物的稳定性、分子轨道能量以及一些前沿分子轨道的组成特征。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

IR 用日本岛津 FTIR-8700 红外光谱仪(4 000~400 cm^{-1} , KBr)测定,元素分析用 PE-2400(II)元素分析仪测定,晶体结构用 Bruker SMART APEX 1000X-射线衍射仪测定,熔点用 X4 数字显微熔点测定仪测定。所用试剂均为分析纯。

1.2 标题配合物的合成

在 50 mL 圆底烧瓶中,加入 0.497 g (2 mmol)二正丁基氧化锡、0.300 g (2 mmol)对氨基苯乙酸和 40 mL 苯,在电磁搅拌下加热回流分水反应 5 h。旋转蒸发除去部分溶剂后静置析出白色固体,用适当的溶剂重结晶得无色晶体 0.512 g,产率 65.6%,熔点 148~150 $^{\circ}C$ 。红外光谱主要吸收峰:3 448.5(m, N-H), 3 003.0(m, 苯 C-H), 2 956.7(m), 2 925.8(m) [C-H], 1 647.1(s), 1 583.4(s) [$\nu_{as}(\text{COO})$], 1 421.4(m), 1 379.8(m) [$\nu_s(\text{COO})$], 638.4 (m, Sn-O-Sn), 596.0 (m, Sn-O), 499.5 (w, Sn-C) cm^{-1} 。元素分析($C_{64}H_{104}N_4O_{10}Sn_4$), 计算值(%): C, 49.14; H, 6.65; N, 3.58。实测值(%): C, 49.62; H, 6.02; N, 3.74。

1.3 晶体结构测定

选取一颗大小为 0.24 mm×0.22 mm×0.16 mm 的晶体,在 Bruker SMART APEX 1000X-射线衍射仪上,采用经石墨单色化的 Mo K α 射线($\lambda=0.071\ 073$ nm),于 294(2) K,以 $\varphi \sim \omega$ 扫描方式收集数据。在 $1.80^{\circ} \leq \theta \leq 26.42^{\circ}$ 范围内共收集 19 926 个衍射点,

其中独立衍射点 7 209 个($R_{int}=0.036\ 4$),可观察衍射点 5 117 个 $[I>2\sigma(I)]$ 。部分数据经 Lp 因子和经验吸收校正。晶体结构由直接法解出,部分非氢原子坐标在差值 Fourier 合成中陆续确定,理论加氢法给出氢原子在晶胞中的位置。对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正,最终偏差因子 $R_1=0.032\ 6$, $wR_2=0.062\ 6$; $\Delta\rho_{max}=662\ e \cdot nm^{-3}$, $\Delta\rho_{min}=-479\ e \cdot nm^{-3}$ 。全部结构分析计算工作采用 SHELX-97 程序系统完成。

CCDC: 709272。

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构分析

晶体结构分析表明,配合物晶体属单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群,晶体学参数 $a=1.336\ 3(2)$ nm, $b=1.168\ 5(2)$ nm, $c=2.267\ 3(4)$ nm, $\beta=93.391(3)^{\circ}$, $Z=2$, $V=3.534\ 1(11)$ nm³, $D_c=1.470$ Mg $\cdot m^{-3}$, $\mu(\text{Mo K}\alpha)=1.451$ mm⁻¹, $F(000)=1\ 592$, $R_1=0.032\ 6$, $wR_2=0.062\ 6$, $\Delta\rho_{max}=662\ e \cdot nm^{-3}$, $\Delta\rho_{min}=-479\ e \cdot nm^{-3}$ 。配合物的分子结构见图 1,主要键长和键角见表 1。

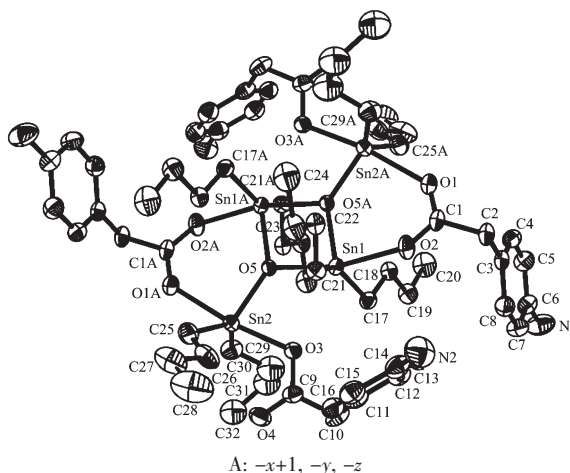


图 1 化合物的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of the title complex

如图 1 所示,配合物是三环二聚体结构,为中心对称分子。在分子结构中,存在 1 个由 Sn_2O_2 构成的平面四元内环,该环的中心就是分子的对称中心。接于内环两侧的 2 个外环为由羧基和 Sn-O-Sn 单元构成的六元环。内环锡 Sn(1)与外环锡 Sn(2)的成键方式不同,但有相同的构型,均为五配位的畸变三角双锥构型。每个内环锡原子与 2 个正丁基的亚甲基碳形成 2 个 Sn-C 键,与 2 个内环氧原子形成了 2 个 Sn-O 键,还与 1 个外环羧基氧原子形成 1

表 1 配合物的主要键长和键角

Table 1 Selected bond distances (nm) and bond angles ($^\circ$) of the title complex

Sn(1)-O(5A)	0.204 8(2)	Sn(2)-C(25)	0.213 7(4)	O(4)-C(9)	0.122 4(5)
Sn(1)-C(21)	0.211 7(4)	Sn(2)-O(3)	0.216 1(2)	O(5)-Sn(1A)	0.204 8(2)
Sn(1)-C(17)	0.211 9(4)	Sn(2)-O(1A)	0.230 6(3)	C(1)-C(2)	0.150 8(5)
Sn(1)-O(5)	0.218 6(2)	O(1)-C(1)	0.125 2(5)	C(9)-C(10)	0.151 5(6)
Sn(1)-O(2)	0.226 3(3)	O(1)-Sn(2A)	0.230 6(3)	Sn(1) $\cdots$ O(3)	0.280 2(3)
Sn(2)-O(5)	0.202 8(2)	O(2)-C(1)	0.125 1(5)	Sn(1) $\cdots$ O(4)	0.500 5(4)
Sn(2)-C(29)	0.212 2(4)	O(3)-C(9)	0.129 2(5)	Sn(2) $\cdots$ O(4)	0.296 4(3)
O(5A)-Sn(1)-C(21)	109.45(13)	O(5)-Sn(1)-O(2)	166.28(10)	C(25)-Sn(2)-O(1A)	81.35(15)
O(5A)-Sn(1)-C(17)	106.31(12)	O(5)-Sn(2)-C(29)	110.11(15)	O(3)-Sn(2)-O(1A)	171.46(10)
C(21)-Sn(1)-C(17)	143.51(15)	O(5)-Sn(2)-C(25)	114.83(15)	C(1)-O(1)-Sn(2A)	133.3(3)
O(5A)-Sn(1)-O(5)	76.37(9)	C(29)-Sn(2)-C(25)	133.44(19)	C(1)-O(2)-Sn(1)	136.9(3)
C(21)-Sn(1)-O(5)	96.61(13)	O(5)-Sn(2)-O(3)	80.12(9)	C(9)-O(3)-Sn(2)	113.5(3)
C(17)-Sn(1)-O(5)	98.60(12)	C(29)-Sn(2)-O(3)	101.10(15)	Sn(2)-O(5)-Sn(1A)	135.47(12)
O(5A)-Sn(1)-O(2)	90.04(10)	C(25)-Sn(2)-O(3)	97.91(14)	Sn(2)-O(5)-Sn(1)	120.86(11)
C(21)-Sn(1)-O(2)	86.01(13)	O(5)-Sn(2)-O(1A)	92.43(10)	Sn(1A)-O(5)-Sn(1)	103.63(10)
C(17)-Sn(1)-O(2)	86.92(13)	C(29)-Sn(2)-O(1A)	85.32(15)		

Symmetry transform ation used to generate equivalent atoms: A: $-x+1$, $-y$, $-z$.

个 Sn-O 键。而每个外环锡原子则是除与 2 个正丁基的亚甲基碳形成 2 个 Sn-C 键外,再分别与 1 个内环氧原子、1 个外环羧基氧和 1 个环外羧基氧形成 3 个不同的 Sn-O 键。在分子中 4 个羧基以两种不同的方式与锡原子配位:第一类羧基为环外羧基,通过羧基中的 1 个氧原子以单齿形式与外环锡相连;第二类羧基为外环羧基,它的 2 个氧原子以桥式双齿配位方式分别与 1 个外环锡和 1 个内环锡相连。这种结构类型与已报道的二聚体丁基锡化合物是不同的^[20,21]。

内环锡原子 Sn(1)的配位环境是:2 个正丁基的碳原子 C(17)、C(21)和桥氧原子 O(5A)占据了三角双锥赤道平面上的 3 个位置,而外环羧基中的氧原子 O(2)和内环桥氧原子 O(5),则占据了该平面两侧的轴向位置。处于赤道位置的 3 个原子之间的配位键角之和为 359.27° ,与 360° 很接近,说明 O(5A)、C(17)、C(21)和 Sn(1)有很好的共平面性。处于轴向位置的 2 个原子 O(2)和 O(5)与处于赤道位置的 3 个原子 O(5A)、C(17)、C(21)的配位键角,只有其中的 1 个角接近 90° ,其他角均与 90° 偏差较大。处于轴向位置的原子的键角 O(5)-Sn(1)-O(2)= $166.28(10)^\circ$,与 180° 线性角相差约 14° 。由此说明,化合物中内环锡原子 Sn(1)的配位构型为畸变程度较大的三角双锥。

外环锡原子 Sn(2)的配位环境是:2 个正丁基的碳原子 C(25)、C(29)和内环桥氧原子 O(5)占据了三角双锥赤道平面上的 3 个位置,而环外羧基氧原子 O(3)和外环羧基氧原子 O(1A),则占据了该平面两侧的轴向位置。处于赤道位置的 3 个原子之间的配位键角之和为 358.38° ,与 360° 较接近,说明 O(5)、C(25)、C(29)和 Sn(2)有较好的共平面性。处于轴向位置的 2 个原子 O(3)和 O(1A)与处于赤道位置的 3 个原子 O(5)、C(25)、C(29)的配位键角均偏离了 90° ,其中偏差最大的达 11° 之多。处于轴向位置的原子的键角 O(3)-Sn(2)-O(1A)= $171.47(10)^\circ$,与 180° 线性角相差约 8.5° 。由此说明,化合物中外环锡原子 Sn(2)也为畸变的三角双锥配位构型。

外环中 Sn-O 键的键长分别为 Sn(1)-O(2)= $0.226\ 3(3)\ \text{nm}$, Sn(2A)-O(1)= $0.230\ 6(3)\ \text{nm}$,说明通过羧基的氧原子 O(1)和 O(2)以桥式双齿配位方式分别与外环锡 Sn(2A)和内环锡 Sn(1)很好地键合,形成了六元环结构。环外羧基氧 O(3)与外环锡 Sn(2)形成的 Sn-O 键键长为 $0.216\ 1(2)\ \text{nm}$,环外羧基的另一氧原子 O(4)与相近的锡原子之间的距离分别为 Sn(1) $\cdots$ O(4) $0.508\ 3(5)\ \text{nm}$ 、Sn(2) $\cdots$ O(4) $0.302\ 8(5)\ \text{nm}$,远大于两原子的共价半径之和,因此可以认为它们之间无键合作用,故环外羧基是以单齿形式与锡原子配位。

2.2 配合物的能量和前沿分子轨道组成

根据晶体结构的原子坐标,运用 Gaussian 98W 程序和 HF/lanl2dz 基组水平,在 P4 计算机上进行能量计算和分子轨道成份分析。

计算得到分子的总能量为 $-1\,730.636\,722\,8\text{ a.u.}$,最高占据轨道能量为 $-0.281\,3\text{ a.u.}$,最低空轨道能量为 $0.023\,7\text{ a.u.}$,可见总能量和占有轨道能量均较低,表明分子结构稳定。从氧化还原转移的角度分析,HOMO 能级较低,难以给出电子而被氧化。

表 2 分子轨道组成

Table 2 Calculated some frontier molecular orbitals composition of complex

MO	$\varepsilon / \text{Hartree}$	Sn	O	N	C(I)	C(II)	C(III)	C(IV)	H
149	-0.364 6	9.936 3	30.315 8	0.001 2	0.163 2	0.081 5	1.189 0	54.767 9	3.544 9
150	-0.344 6	0.124 5	0.904 8	0.001 7	0.075 4	0.110 6	97.303 9	1.256 7	0.132 4
151	-0.333 3	0.240 7	0.951 0	0.128 4	0.030 1	0.081 9	97.827 2	0.616 7	0.225 6
152	-0.293 2	0.033 3	2.486 2	29.034 7	2.499 5	0.763 4	63.677 0	0.449 0	1.054 8
153HO	-0.28 13	0.081 8	2.565 3	25.175 4	3.009 1	1.751 9	65.869 0	0.741 4	0.805 9
154LU	0.023 7	59.071 9	7.194 4	0.014 7	4.980 5	2.561 0	2.432 4	20.996 1	2.749 5
155	0.066 6	54.082 7	18.620 8	0.013 5	5.889 3	3.177 8	2.946 5	13.562 4	1.706 3
156	0.120 8	1.459 5	0.977 8	0.066 8	3.189 7	2.289 2	82.558 2	6.997 8	2.461 1
157	0.138 9	0.055 3	0.359 8	0.052 5	0.552 3	0.7996	93.868 5	2.346 8	1.965 2
158	0.151 6	4.398 0	1.606 5	3.911 6	3.864 2	0.845 7	71.824 4	10.149 6	3.400 2

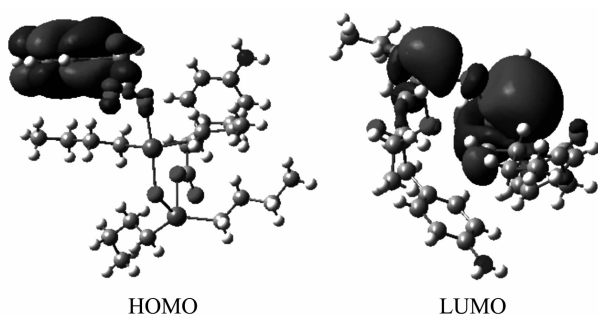


图 2 配合物的前沿分子轨道示意图

Fig.2 Schematic diagram of frontier MO for complex

表 2 和图 2 显示分子的成键特征:(1) 前沿占有分子轨道中,苯环碳对整个轨道的贡献大于 65%,并且在分子轨道中分子的一些部位出现较密集的电子云,说明苯环具有良好的共轭离域性;氨基氮原子对分子轨道的贡献较大,为 25.18%,说明氨基与苯环有一定程度的共轭;锡原子对分子轨道的贡献很小。(2) 前沿占有分子轨道中,羧基碳原子和与羧酸相连的亚甲基碳原子对占有轨道有一定的贡献,但贡献较小,仅为 3.01%和 1.75%,说明它们与苯环的共轭作用很小,而正丁基碳原子的贡献更小,只有不到 1%。(3) 比较 HOMO 与 LUMO 的

为探索配合物的电子结构与成键特征,对配合物分子轨道进行分析,用参与组合的各类原子轨道系数的平方和来表示该部分在分子轨道中的贡献,并经归一化。把配合物原子分为八部分:(a) Sn 原子;(b) O 原子;(c) 氨基 N 原子;(d) 羧基碳原子 C(I);(e) 与羧酸相连的亚甲基碳原子 C(II);(f) 苯环碳原子 C(III);(g) 正丁基碳原子 C(IV);(h) H 原子。前沿占有轨道和未占有轨道各取 5 个,计算结果如表 2 和图 2 所示。

类原子轨道成份,可以看出,当电子从 HOMO 激发到 LUMO 轨道时,主要是氨基和苯环上的电子向锡原子上转移,苯环和锡原子之间的亚甲基和羧基是电子转移的桥梁,同时它们也是电子的部分受体。

2.3 电子结构研究

由 Mulliken 布居分析得到结构单元的原子电荷如表 3 所示,显示出电荷布居的一些规律和特征:(1) 中心锡原子失去较多电子而分别荷 1.834 015 和 1.806 991 的正电,所有氢原子均荷正电,所有氧原子和氮原子均荷负电。(2) 碳原子中仅羧基碳和苯环上与亚甲基及氨基相连的碳荷正电,其他碳原子均荷负电。(3) 与 Sn 原子直接相连的原子负电荷最集中,分别达到 O(1): $-0.538\,175$ 、O(2): $-0.741\,460$ 、O(3): $-0.836\,549$ 、O(5): $-1.159\,900$ 、C(17): $-0.810\,916$ 、C(21): $-0.799\,568$ 、C(25): $-0.872\,270$ 、C(29): $-0.861\,023$,表明锡原子通过 Sn-C 键和 Sn-O 键将电荷转移到 C 和 O 原子上;也表明这些键具有较强的极性,因此,Sn-C 和 Sn-O 键的稳定性有一定的限度,较易发生分子碎裂。(4) 苯环上的电荷布居虽差异较大,但仍遵守电荷分布的基本规律。

表3 原子电荷(e)

Table 3 Atom's charge (e)

Sn(1)	1.834 015	H(9)	0.255 048	C(19)	-0.321 140	C(26)	-0.246 707	Sn(2)	1.806 991
C(8)	-0.342 939	H(21)	0.167 607	H(37)	0.187 420	O(1)	-0.538 175	H(10)	0.259 773
H(22)	0.194 703	H(38)	0.207 296	O(2)	-0.741 460	C(9)	0.544 441	C(20)	-0.631 271
C(27)	-0.325 742	O(3)	-0.836 549	C(10)	-0.488 936	H(23)	0.191 670	H(39)	0.176 742
O(4)	-0.516 875	H(11)	0.244 414	H(24)	0.194 156	H(40)	0.178 284	O(5)	-1.159 900
H(12)	0.213 038	H(25)	0.212 915	C(28)	-0.626 826	N(1)	-0.759 506	C(11)	0.275 646
C(21)	-0.799 568	H(41)	0.191 896	H(1)	0.314 062	C(12)	-0.383 515	H(26)	0.224 624
H(42)	0.206 772	H(2)	0.312 123	H(13)	0.274 107	H(27)	0.277 632	H(43)	0.197 000
N(2)	-0.756 738	C(13)	-0.376 032	C(22)	-0.291 286	C(29)	-0.861 023	H(3)	0.317 133
H(14)	0.257 686	H(28)	0.170 275	H(44)	0.237 625	H(4)	0.316 556	C(14)	0.340 822
H(29)	0.212 444	H(45)	0.230 767	C(1)	0.516 550	C(15)	-0.407 548	C(23)	-0.313 637
C(30)	-0.297 842	C(2)	-0.468 493	H(15)	0.257 648	H(30)	0.161 422	H(46)	0.200 940
H(5)	0.223 467	C(16)	-0.314 019	H(31)	0.183 763	H(47)	0.196 257	H(6)	0.191 745
H(16)	0.274 609	C(24)	-0.622 965	C(31)	-0.311 417	C(3)	0.221 298	C(17)	-0.810 916
H(32)	0.196 391	H(48)	0.170 059	C(4)	-0.306 919	H(17)	0.244 692	H(33)	0.196 694
H(49)	0.188 895	H(7)	0.291 241	H(18)	0.244 764	H(34)	0.192 657	C(32)	-0.596 373
C(5)	-0.400 324	C(18)	-0.293 965	C(25)	-0.872 270	H(50)	0.192 531	H(8)	0.259 910
H(19)	0.179 647	H(35)	0.238 550	H(51)	0.195 682	C(6)	0.351 635	H(20)	0.222 453
H(36)	0.233 432	H(52)	0.183 610	C(7)	-0.415 348				

参考文献:

- [1] Dakternieks D, Duthie A, Smgth D R, et al. *Organometallics*, **2003**,**22**:4599~4603
- [2] Sadiq R, Khadija S, Saqib A. *J. Organomet. Chem.*, **2005**, **690**:1396~1408
- [3] Tian L J, Sun Y X, Li H J, et al. *J. Inorganic Biochem.*, **2005**,**99**:1646~1652
- [4] ZHANG Fu-Xing(张复兴), KUANG Dai-Zhi(邝代治), WANG Jian-Qiu(王剑秋), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(7):1321~1326
- [5] ZHANG Fu-Xing(张复兴), KUANG Dai-Zhi(邝代治), WANG Jian-Qiu(王剑秋), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(1):7~12
- [6] YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Chuan-Hua(王传华), WANG Yong(王勇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**,**18**(2):201~204
- [7] Ribot F, Sanchez C, Meddour A, et al. *J. Organomet. Chem.*, **1998**,**552**:177~186
- [8] YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Chuan-Hua(王传华), MA Chun-Lin(马春林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**,**18**(4):347~350
- [9] Gielen M, Khloufi A E, Biesmans M, et al. *Polyhedron*, **1992**,**11**:1861~1868
- [10] YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Chuan-Hua(王传华), MA Chun-Lin(马春林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**,**18**(8):819~832
- [11] XU Yu-Ming(许育明), TAO Wei-Guo(陶伟国), YUAN Yao-Feng(袁耀锋), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **1997**,**18**(3):404~408
- [12] Vadapali C, Viswanathan B, Alexander S, et al. *Organometallics*, **2002**,**21**:4528~4530.2
- [13] Dainis D, Andrew D, Bernhard Z. *Organometallics*, **2002**,**21**:647~650.2
- [14] WANG Jian-Qiu(王剑秋), ZHANG Fu-Xing(张复兴), KUANG Dai-Zhi(邝代治), et al. *Chinese J. Org. Chem. (Youji Huaxue)*, **2004**,**24**(7):815~818
- [15] Chandrasekhar V, Baskar V, Gopal K, et al. *Organometallics*, **2005**,**24**:4926~4932
- [16] Chandrasekhar V, Thilagar P, Bickley F, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**:2392~2393
- [17] YIN Han-Dong(尹汉东), XUE Sheng-Cai(薛绳才), WANG Qi-Bao(王其宝). *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2005**,**26**(4):631~633
- [18] WANG Jian-Qiu(王剑秋), CHEN Zhi-Min(陈志敏), ZENG Rong-Ying(曾荣英), et al. *Chinese J. Struct. Chem. (Jiegou Huaxue)*, **2005**,**24**(12):1387~1392
- [19] WANG Jian-Qiu(王剑秋), ZHANG Fu-Xing(张复兴), KUANG Dai-Zhi(邝代治), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(5):871~874
- [20] YIN Han-Dong(尹汉东), XUE Sheng-Cai(薛绳才), LIU Go-Fu(刘国富). *Acta Chim. Sinica (Huaxue Xuebao)*, **2004**,**62**(6):603~609
- [21] WANG Yong(王勇), YIN Han-Dong(尹汉东), XUE Sheng-Cai(薛绳才), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(4):656~660