

一维链状配位聚合物乙醇合二丁基锡-3,5-二硝基-2-氧苯甲酸酯的合成、结构和性质

田来进^{*1} 赵燕翔¹ 郑晓亮² 董 杰¹ 颜冬梅² 屠凌岚²

(¹曲阜师范大学化学系, 曲阜 273165)

(²浙江省医学科学院药物研究所, 杭州 310013)

摘要: 利用二丁基氧化锡和 3,5-二硝基水杨酸在苯-乙醇中反应合成了新配合物乙醇合二丁基锡 3,5-二硝基-2-氧苯甲酸酯($(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(2\text{-O-3,5-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{COO})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ (**1**)), 通过元素分析、IR、¹H NMR 和 X-射线单晶衍射表征了其结构。化合物 **1** 属单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群, $a=1.363\ 33(10)$ nm, $b=1.861\ 90(14)$ nm, $c=0.841\ 51(6)$ nm, $\beta=93.311(1)^\circ$, $Z=4$, $V=2.132\ 5(3)$ nm³, $R_1=0.033\ 6$, $wR_2=0.090\ 0$ 。该化合物为由羧基桥联配位和分子间氢键形成的新型一维链状有机锡配合物, 锡原子具有六配位[SnC₂O₄]畸变八面体构型。化合物 **1** 对 2 种人癌细胞 A549 和 CoLo205 增殖均有强的抑制作用, 对乙酰乙酸乙酯与醇的酯交换反应具有高选择性和良好的催化活性。

关键词: 有机锡羧酸酯; 3,5-二硝基水杨酸; 晶体结构; 抗癌活性; 催化

中图分类号: O614.43² 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2010)12-2165-05

Synthesis, Structure and Property of One-Dimension Chain Coordination Polymer (Ethanol)dibutyltin 3,5-Dinitro-2-oxybenzoate

TIAN Lai-Jin^{*1} ZHAO Yan-Xiang¹ ZHENG Xiao-Liang² DONG Jie¹ YAN Dong-Mei² TU Ling-Lan²

(¹Department of Chemistry, Qufu Normal University, Qufu, Shandong 273165)

(²Institute of Materia Medica, Zhejiang Academy of Medical Science, Hangzhou 310013)

Abstract: A novel organotin complex (ethanol)dibutyltin 3,5-dinitro-2-oxybenzoate, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(2\text{-O-3,5-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{COO})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ (**1**), has been prepared by the reaction of dibutyltin oxide and 3,5-dinitrosalicylic acid in the benzene-ethanol and characterized by elemental analysis, IR, ¹H NMR and X-ray single crystal diffraction. The crystal for **1** belongs to monoclinic space group $P2_1/c$ with $a=1.363\ 33(10)$ nm, $b=1.861\ 90(14)$ nm, $c=0.841\ 51(6)$ nm, $\beta=93.311(1)^\circ$, $Z=4$, $V=2.132\ 5(3)$ nm³, $R_1=0.033\ 6$, $wR_2=0.090\ 0$. The compound **1** is a novel one-dimension chain coordination polymer formed by the bridged coordination of carboxyl group and intermolecular hydrogen bond, and tin atom possesses a distorted [SnC₂O₄] octahedral geometry. The compound display strong *in vitro* anti-tumor activity against two human tumor cell lines, A549 and CoLo205, and high selectivity and good catalysis activity on the transesterification reaction of ethyl acetoacetate with an alcohol. CCDC: 797927.

Key words: organotin carboxylate; 3,5-dinitrosalicylic acid; crystal structure; anti-tumor activity; catalysis

收稿日期: 2010-05-04。收修改稿日期: 2010-09-16。

山东省博士后创新项目专项资金(No.200702021)、山东大学胶体与界面化学教育部重点实验室开放基金(No.200707)和国家自然科学基金(No.20701027)资助。

^{*}通讯联系人。E-mail: laijintian@163.com

第一作者: 田来进, 男, 47 岁, 教授; 研究方向: 金属有机化学。

有机锡羧酸酯作为一类重要的有机锡化合物被广泛用作催化剂、热稳定剂、杀菌剂、防污涂料及木材防腐剂^[1],特别是近年发现有机锡羧酸酯具有良好的抗癌活性以来,有关其结构和抗癌活性的研究已倍加重视^[1-5]。实验研究表明^[2-9],有机锡羧酸酯的抗癌活性和与锡原子直接相连的烃基及羧酸配体均密切相关,通过改变与锡直接相连的羧酸配体,既可导致结构的多样性,又可改善有机锡化合物的抗癌活性。水杨酸是重要的精细有机合成中间体,广泛应用于医药和合成香料等领域,其有机锡衍生物如四丁基二锡氧二(水杨酸酯)^[10]、三苯基锡(水杨酸酯)^[11]、四丁基二锡氧二(3,5-二叔丁基水杨酸酯)^[12]已被报道,配体酸的酚羟基是游离的,没有与锡原子结合。为继续探索有机基锡羧酸酯的结构与性质间的关系,筛选高效抗癌药物和反应催化剂,最近我们^[13-15]报道了芬布芬、1,2,3-三氮唑羧酸及水杨醛缩 α -氨基酸的有机锡酯的合成与体外抗癌活性,本文将 3,5-二硝基水杨酸引入二丁基锡分子合成了具有新型一维链状结构的乙醇合二丁基锡-3,5-二硝基-2-氧苯甲酸酯,并测定了其抗癌活性和催化性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

二丁基氧化锡购自 Aldrich 公司,其他试剂和溶剂为市售分析纯试剂。所用仪器为 WRS-1A 数字熔点仪,PE 2400 Series II 元素分析仪,Nicolet NEXUS-470 FTIR 谱仪(KBr 压片),Bruker Avance 300 核磁共振仪(TMS 作内标,CDCl₃ 为溶剂),HP GC6890/MS5973 气相色谱-质谱联用仪。

1.2 配合物 1 的合成

在 100 mL 圆底烧瓶中,分别加入二丁基氧化锡(1.26 g,5 mmol)、3,5-二硝基水杨酸(1.14 g,5 mmol)、15 mL 乙醇和 45 mL 苯,装上 Dean-Stark 分水器,加热回流反应 5 h,趁热过滤,滤液用旋转蒸发器除去溶剂,得淡黄色固体,用乙醇重结晶,收率 83.2%。该化合物也溶于四氢呋喃、氯仿、丙酮等有机溶剂,m.p. 230 °C(分解)。元素分析 C₁₇H₂₆N₂O₈Sn,实测值(计算值,%):C 40.17 (40.42),H 4.93(5.19),N 5.48(5.55)。IR(KBr, ν /cm⁻¹):1 578[$\nu_{as}(\text{COO})$],1 524 [$\nu_{as}(\text{NO}_2)$],1 421[$\nu_s(\text{COO})$],1 339[$\nu_s(\text{NO}_2)$],1 289(Ar-O),521(Sn-O)。¹H NMR(ppm) δ :0.92(t, J =7.4 Hz,6H,2CH₃),1.18~1.37(m,7H,CH₃+2CH₂),1.48~1.70(m,8H,2CH₂CH₂),2.47(s,1H,OH),3.68(q, J =7.2 Hz,2H,CH₂),9.32(s,2H,Ar-H)。

1.3 晶体结构测定

将 1 的乙醇溶液于室温下慢慢挥发,得到淡黄色块状单晶。选取大小为 0.22 nm×0.18 nm×0.14 nm 的晶体置于 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪上,以石墨单色化的 Mo K α 辐射(λ =0.071 073 nm)为光源,以 φ - ω 扫描方式扫描,在 1.50°≤ θ ≤26.00° 范围内共搜集 11 362 个衍射点,其中独立衍射点 4 180 个,可观测的衍射点 3 293 个。晶体结构由直接法解出,非氢原子坐标是在以后的数轮差值 Fourier 合成中陆续确定的。基于 F^2 以全矩阵最小二乘法对全部非氢原子坐标及各向异性热参数进行精修,氢原子坐标由理论计算加入。结构解析及修正的全部计算用 SHELX-97 程序完成。化合物的晶体数据列于表 1。

CCDC:797927。

表 1 配合物 1 的晶体数据

Table 1 Crystallographic data and structure refinements of 1

Empirical formula	C ₁₇ H ₂₆ N ₂ O ₈ Sn	Z	4
Formula weight	505.09	$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.573
Crystal system	Monoclinic	μ / mm^{-1}	1.242
Temperature / K	295(2)	$F(000)$	1024
Space group	$P2_1/c$	Uniq. reflections (R_{int})	4 180 (0.028 7)
a / nm	1.363 33(10)	Reflections with $I > 2\sigma(I)$	3 293
b / nm	1.861 90(14)	GOF on F^2	1.044
c / nm	0.841 51(6)	$R_1, wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.033 6, 0.082 8
$\beta / (^\circ)$	93.311(1)	$R_1, wR_2 (\text{all data})$	0.047 2, 0.090 0
Volume / nm ³	2.132 5(3)	$\Delta\rho_{min}, \Delta\rho_{max} / (\text{e} \cdot \text{nm}^{-3})$	-550, 690

1.4 体外抗癌活性测定

将 **1** 溶于乙醇, 准确配制 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的存储液, 临用前以无血清 DMEM 培养液稀释至所需浓度(乙醇终浓度小于 0.1%)。人肺癌 A549 细胞及人结肠癌 COLO205 细胞购自中科院上海细胞库, 用含 10% 新生牛血清、 $40 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 庆大霉素的 DMEM 培养液, 于 37°C 、5% CO_2 和饱和湿度的培养箱中传代培养。化合物的体外抗癌活性用 MTT 法测定^[16], 将各浓度下的细胞增殖抑制率用 NDST 软件^[17]处理得到半数抑制浓度 IC_{50} 值。

1.5 催化乙酰乙酸乙酯与醇的酯交换反应

在三口烧瓶中加入 50 mmol 乙酰乙酸乙酯、100 mmol 醇、0.5 mmol 催化剂和 40 mL 甲苯, 加热回流, 用 GC-MS 跟踪监测反应, 最后减压分馏得产物。色谱条件: HP-5MS(30m×250 μm ×0.25 μm) 弹性石英毛细管柱, 气化室温度 250°C , 采用程序升温, 从 60°C 以 $15^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 150°C (保持 1 min), 再以 $25^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 230°C (保持 3 min)。柱内载气(He)流量 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 分流比 10:1。用峰面积归一化计算化合物的含量, 成分鉴定用 NIST02 数据库检索分析。

2 结果与讨论

2.1 波谱分析

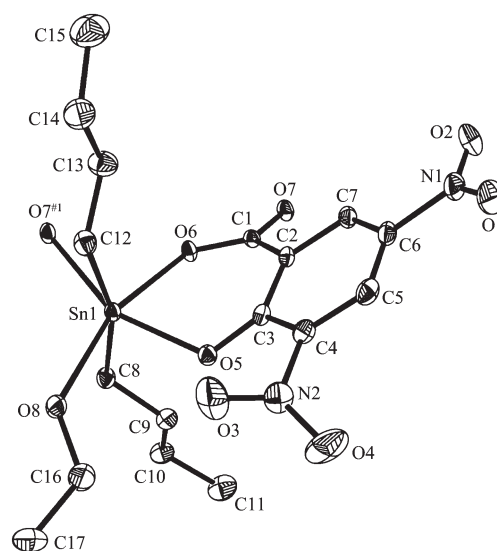
在配合物的红外光谱中, 配体分子在 1682 ($\nu\text{C}=\text{O}$) 和 $2500\sim3600 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{O}-\text{H}$) 的羧基特征吸收峰消失, 表明羧基质子被羟基锡取代而形成了配合物, 这被出现在 521 cm^{-1} 处的 Sn-O 键的伸缩振动进一步证实。配体硝基的不对称伸缩振动(1524 cm^{-1})和对称伸缩振动(1339 cm^{-1}) 在配位前后没有变化。配合物羧基的不对称伸缩振动 $\nu(\text{COO})_{\text{as}}$ 和对称伸缩振动 $\nu(\text{COO})_{\text{s}}$ 分别出现在 1578 和 1421 cm^{-1} , 二者之差为 157 cm^{-1} , 表明羧基是以双齿桥联形式和锡原子结合^[18]。

在配合物的 ^1H NMR 谱中, 没有观察到配体中羧基和酚羟基的质子峰, 进一步证明羧基和酚羟基质子被羟基锡取代。配合物分子中乙醇的质子共振出现在正常的位置, 苯环上的 2 个氢化学位移出现在 $\delta 9.32 \text{ ppm}$, 丁基质子在 $\delta 0.92\sim1.70 \text{ ppm}$ 之间。

2.2 晶体结构描述

配合物 **1** 单晶通过其乙醇溶液慢慢挥发获得, 中心原子 Sn(IV) 的配位环境见图 1, 重要键长和键角

列于表 2。由图 1 可知, 化合物的中心锡原子是 6 配位的, 6 个配位原子分别来自 2 个丁基碳(C(8)和 C(12))、配体的酚氧(O(5))和羧基氧(O(6))、乙醇的羟基氧(O(8))以及邻近另一分子中配体的羰基氧(O(7)^{#1}) (对称操作 $^{\#1}x, -y+1/2, z-1/2$), 围绕 Sn 原子排列为畸变的八面体构型, 2 个碳原子处于反式轴向位置, 键角 C(8)-Sn(1)-C(12)为 $162.81(18)^\circ$, 4 个氧原子处于平伏位置。Sn 原子和配体的 2 个氧原子形成六元螯合环, 螯合环是非平面的, 最大扭转角 C(2)-C(3)-O(5)-Sn(1)为 $45.94(2)^\circ$ 。2 个 Sn-C 键长几乎相等 ($0.2107(4)$ 和 $0.2116(5) \text{ nm}$), 和反式二丁基锡八面体配合物 $[\text{PhCOCH}=\text{CH}(\text{Ph})\text{O}]_2\text{Sn}(\text{Bu}-n)_2$ ^[19] 和 $[3\text{-HO-2-C}_5\text{H}_3\text{N-COO}]\text{Sn}(\text{Bu}-n)_2$ ^[20] 的 Sn-C 键长一致。Sn(1)-O(5) 和 Sn(1)-O(6) 键长 ($0.2122(3)$, $0.2189(2) \text{ nm}$) 比 Sn(1)-O(8) 和 Sn(1)-O(7)^{#1} ($0.2392(3)$, $0.2456(3) \text{ nm}$) 短, 和文献^[19]数值相近。由于空间位阻的原因, 与苯环直接相连的硝基、羧基和苯环并不共平面, 2 个硝基 N(1)O(1)O(2) 和 N(2)O(3)O(4) 平面及羧基 C(1)O(6)O(7) 平面与苯环的二面角分别为 5.75° 、 52.94° 和 25.61° 。羧基的 2 个 C-O 键长分别为 $0.1273(4)$ 和 $0.1254(5) \text{ nm}$, 接近相等, 进一步证实了羧基的桥联双齿配位模式。



Symmetry code: $^{\#1}x, -y+1/2, z-1/2$

图 1 中心原子 Sn(IV) 的配位环境

Fig.1 Coordination environment of the center Sn(IV) atom in **1**

在晶体中, 邻近分子配体的羰基氧 O(7)^{#1} 对中心锡原子 Sn(1) 的配位以及乙醇分子的羟基与邻近分子的羰基氧 O(7)^{#2} 形成的分子间氢键 O(8)-H(8)

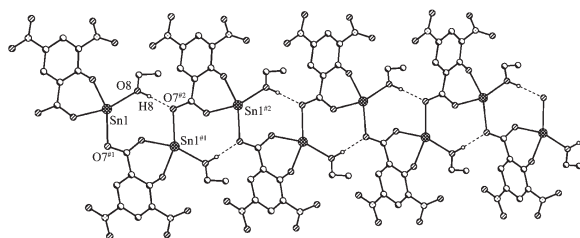
表 2 配合物的重要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^{\circ}$) of the complex

Sn(1)-C(8)	0.210 7(4)	Sn(1)-O(6)	0.218 9(2)	O(5)-C(3)	0.130 5(4)
Sn(1)-C(12)	0.211 6(5)	Sn(1)-O(8)	0.239 2(3)	O(6)-C(1)	0.127 3(4)
Sn(1)-O(5)	0.212 2(3)	Sn(1)-O(7) ^{#1}	0.245 6(3)	O(7)-C(1)	0.125 4(5)
C(8)-Sn(1)-C(12)	162.81(18)	C(12)-Sn(1)-O(8)	84.20(16)	O(8)-Sn(1)-O(7) ^{#1}	123.03(9)
C(8)-Sn(1)-O(5)	97.62(14)	O(5)-Sn(1)-O(8)	81.74(10)	C(3)-O(5)-Sn(1)	122.4(2)
C(12)-Sn(1)-O(5)	95.64(16)	O(6)-Sn(1)-O(8)	161.57(10)	C(1)-O(6)-Sn(1)	130.0(2)
C(8)-Sn(1)-O(6)	90.79(15)	C(8)-Sn(1)-O(7) ^{#1}	85.43(15)	C(1) ^{#1} -O(7) ^{#1} -Sn(1)	109.2(2)
C(12)-Sn(1)-O(6)	102.18(15)	C(12)-Sn(1)-O(7) ^{#1}	87.10(16)	C(16)-O(8)-Sn(1)	129.9(3)
O(5)-Sn(1)-O(6)	80.44(10)	O(5)-Sn(1)-O(7) ^{#1}	155.21(9)	O(7)-C(1)-C(2)	119.0(3)
C(8)-Sn(1)-O(8)	86.94(15)	O(6)-Sn(1)-O(7) ^{#1}	74.92(9)	O(5)-C(3)-C(2)	123.7(4)

Symmetry code: ^{#1} $x, -y+1/2, z-1/2$.

...O(7)^{#2}(对称操作 ^{#2} $x, y, z-1$)(H(8)···O(7)^{#2} 0.191 0(2) nm, O(8)···O(7)^{#2} 0.276 0(4) nm, O(8)-H(8)···O(7)^{#2} 172.19(19) $^{\circ}$)将化合物连接为一维链状配位聚合物(见图 2), 2 个锡原子间的距离为 0.491 5(2) nm。Sn(1)与相邻分子羧基氧 O(6)^{#1} 的距离为 0.295 6(2) nm, 远大于锡和氧的共价半径之和(0.206 nm), 而小于锡和氧的范德华半径之和(0.373 nm)^[21], 表明邻近分子的羧基氧 O(6)^{#1} 虽然没有和 Sn(1)配位, 但二者之间存在弱的相互作用。这种作用使键角 O(8)-Sn(1)-O(7)^{#1}(123.03(9) $^{\circ}$)增大, O(6)-Sn(1)-O(7)^{#1}(74.92(9) $^{\circ}$)和 O(5)-Sn(1)-O(8)(81.74(10) $^{\circ}$)减小, 是锡的八面体构型畸变的原因之一。



Symmetry code: ^{#1} $x, -y+1/2, z-1/2$; ^{#2} $x, y, z-1$; Butyl and H atoms except H8 are omitted for clarity

图 2 配合物 1 的一维链状结构

Fig.2 One-dimensional chain structure of 1

就作者所知, 在文献 (CCDC 数据库, 2010, version5.31)报道的几个二有机锡水杨酸及取代水杨酸配合物的结构中酚羟基都是游离的, 没有去质子与锡原子配位, 化合物 1 是第一个羧基和羟基整合配位的具有新型结构的有机锡化合物。原因可能是硝基的存在使得酚羟基的酸性增强, 易于去质子化而和锡原子结合。

2.3 体外抗癌活性

化合物 1 对人肺癌 A549 细胞和人结肠癌 CoLo205 细胞增殖均有强的抑制作用, 其 IC₅₀ 分别为(0.79±0.26)和(0.86±0.11) $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 活性高于临床上使用的抗癌药物顺铂 (IC₅₀ 为 (10.53±1.45)和(13.74±0.39) $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。这和我们以前报道的四丁基二锡氧二(4-联苯-4-丁酮酸酯)配合物相近^[13], 比四丁基二锡氧二(4-联苯乙酸酯)配合物活性高^[22]。显然, 通过羧酸配体的选择可以改善二丁基锡配合物的抗癌活性, 为合成更高效的有机锡抗癌药物指明了方向。

2.4 催化酯交换反应

有机锡化合物作为一种近乎中性的均相催化剂已广泛用于催化酯交换反应^[23], 乙酰乙酸酯类化合物不仅可用作香料, 而且是合成染料和药物等的重要原料。乙酰乙酸乙酯和醇 ROH 作用时可发生酯交换反应生成相应的乙酰乙酸酯 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOR}$, 还可发生 β -羰基与醇缩合生成缩酮产物 $\text{CH}_3\text{C(OR)}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ 。实验结果表明在加热回流条件下化合物 1 催化乙酰乙酸乙酯和丙醇反应时, GC-MS 没有监测到缩酮产物, 反应时间 1.0、2.0、3.0、4.0、5 h 酯交换产率分别为 40.2、63.0、80.4、87.2、88.3%。化合物 1 表现出了高选择性和良好的催化酯交换活性, 延长回流时间并没有进一步提高反应产率但仍然没有副产物, 可能是此时已经有一定量的乙醇生成使反应向反方向进行。乙酰乙酸乙酯和丙醇、烯丙醇、炔丙醇及苯甲醇按乙酰乙酸乙酯:醇:催化剂=1:2:0.01 的比率回流反应 5 h 的结果见表 3。由此可以看出, 化合物 1 的催化活性和报道

表 3 乙酰乙酸乙酯和醇反应 5 h 的结果

Table 3 Results of ethyl acetoacetate reacted alcohol for 5 h

Alcohol	Yield / %	Isolated yield / %	MS m/z / %
1-Propanol	88.3	83.5	43.10(100), 85.00(63), 103.00(41), 144.00(M ⁺ ,10)
2-Propen-1-ol	79.5	71.2	43.10(100), 85.00(51), 100.00(13), 142.00(M ⁺ ,4)
2-Propyn-1-ol	87.2	80.6	43.10(100), 85.00(35), 98.00(52), 144.00(M ⁺ ,2)
Phenylmethanol	89.2	84.5	43.10(26), 85.00(8), 91.10(100), 192.10(M ⁺ ,9)

的四烷基二锡氧烷相近^[23]。

参考文献:

- [1] Davies A G, Gielen M, Gielen M, et al. *Tin Chemistry: Fundamentals, Frontiers, and Applications*. Weinheim: John Wiley & Sons, **2008**:413-719
- [2] Chandrasekhar V, Gopal K, Sasikumar P, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2005**,**249**:1745-1765
- [3] Gielen M, Biesemans M, Willem R. *Appl. Organometal. Chem.*, **2005**,**19**:440-450
- [4] Chandrasekhar V, Thilagar P, James F B, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**:11556-11557
- [5] Hadjikakou S K, Hadjiliadis N. *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, **253**:235-249
- [6] YIN Han-Dong(尹汉东), XUE Sheng-Cai(薛绳才), WANG Qi-Bao(王其宝). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**,**20**:421-425
- [7] Ma C, Han Y, Zhang R, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**: 3024-3033
- [8] Zhou Y, Jiang T, Ren S, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2005**, **690**:2186-2190
- [9] WANG Yan-Hua(王艳华), DU Xi-Guang(杜锡光), WU Xiao-Yan(吴晓燕), et al. *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2008**,**29**:1781-1785
- [10] Reisi R, Munirah S S, Misran M, et al. *Acta Cryst.*, **2008**, **E64**:m1103-
- [11] Vollano J F, Day R O, Rau D N, et al. *Inorg. Chem.*, **1984**, **23**:3153-3160
- [12] Murugavel R, Gogoi N. *J. Organomet. Chem.*, **2008**,**693**:3111-3116
- [13] Tian L, Yu Q, Zheng X, et al. *Appl. Organometal. Chem.*, **2005**,**19**:672-676
- [14] Tian L, Sun Y, Li H, et al. *J. Inorg. Biochem.*, **2005**,**99**:1646-1652
- [15] TIAN Lai-Jin(田来进), YANG Hong-Jun(杨红军), ZHENG Xiao-Liang(郑晓亮), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**:629-632
- [16] Denizot F, Lang R. *J. Immunol. Methods*, **1986**,**89**:271-275
- [17] Zheng X L, Sun H X, Liu X L, et al. *Acta Pharmacol. Sinica*, **2004**,**25**:1090-1095
- [18] Deacon G B, Phillips R J. *Coord. Chem. Rev.*, **1980**,**33**:227-250
- [19] Poli G, Cheer C J, Nelson W H. *J. Organomet. Chem.*, **1986**, **306**:347-354
- [20] Zhang R, Tian G, Ma C. *J. Organomet. Chem.*, **2005**,**690**: 4049-4057
- [21] HU Sheng-Zhi(胡盛志), ZHOU Chao-Hui(周朝晖), CAI Qi-Rui(蔡启瑞). *Acta Phys.-Chim. Sinica (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2003**,**19**:1073-1077
- [22] TIAN Lai-Jin(田来进), SUN Yu-Xi(孙玉希), ZHENG Xiao-Liang(郑晓亮), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**:2031-2036
- [23] Otera J. *Chem. Rev.*, **1993**,**93**:1449-1470