

一维链状三环己基锡羧酸酯的合成、晶体结构及生物活性

阿达玛 杜大峰 朱东升* 许 林

(东北师范大学化学学院, 长春 130024)

摘要: 本文以含酯基刚性一元酸 L¹H(8-乙氧羰基-1-萘甲酸)和含羰基柔性一元酸 L²H(4-羰基-4-苯基丁酸)作为多齿配体, 分别与三环己基氢氧化锡发生自组装反应, 获得了 2 个新型三环己基锡羧酸酯配合物[(C₆H₁₁)₃SnL¹] (**1**)和[(C₆H₁₁)₃SnL²] (**2**)(C₆H₁₁ 为环己基)。采用元素分析、¹H NMR、FTIR 及晶体结构测定等手段对配合物 **1** 和 **2** 进行了结构表征, 在 2 个新配合物中, 锡原子均为六配位, 构成以锡原子为中心的扭曲单加帽三角双锥构型, 并且通过 O→Sn 分子间配位键形成了一维超分子链。初步研究了杀菌活性和抗癌活性。

关键词: 有机锡羧酸酯; 三环己基氢氧化锡; 8-乙氧羰基-1-萘甲酸; 4-羰基-4-苯基丁酸; 晶体结构; 生物活性
中图分类号: O614.43*2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2011)01-0107-07

The One-Dimensional Chain: Synthesis, Crystal Structure and Biological Activities of Tricyclohexyl Tin Carboxylates

ADAMA Moussa Sakho DU Da-Feng ZHU Dong-Sheng* XU Lin

(Faculty of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024, China)

Abstract: Two new supramolecular chains, namely [(R)₃SnL¹] (**1**) and [(R)₃SnL²] (**2**) (where R=cyclohexyl, HL¹=8-(ethoxycarbonyl)-1-naphthoic acid, HL²=4-cyclohexyl-4-oxobutanoic acid), were synthesized by the self-assemble reaction of R₃SnOH with the corresponding acids in a suitable mole ratios respectively. Complexes **1** and **2** were structurally characterized by elemental analyses, FTIR spectroscopy, ¹H NMR spectroscopy and single crystal X-ray diffraction analysis. The tin atom in complexes **1** and **2** adopts distorted monocapped trigonal bipyramidal geometry with six-coordinated, and exhibits a one-dimensional supramolecular chain through intermolecular O → Sn interactions. The complexes **1** and **2** show antibiotic and anti-tumour activities *in vitro* experiments. CCDC: 796811, **1**; 796812, **2**.

Key words: organotin carboxylate; tricyclohexyltin hydroxide; 8-(ethoxycarbonyl)-1-naphthoic acid, 4-cyclohexyl-4-oxobutanoic acid; crystal structure; biological activity

在过去的几十年里,有机锡碳酸酯由于具有广泛的生物活性、催化活性和新奇多变的结构^[1-4],一直受到人们的高度重视。文献报道了单体、二聚体、四聚体、低聚梯形、六聚鼓形、一维、二维和三维等结构的有机锡羧酸酯^[5-6]。到目前为止,通过 O→Sn 分子间配位形成的一维链状有机锡羧酸酯中,与锡原子成键和分子间配位的 2 个氧原子来源于同 1

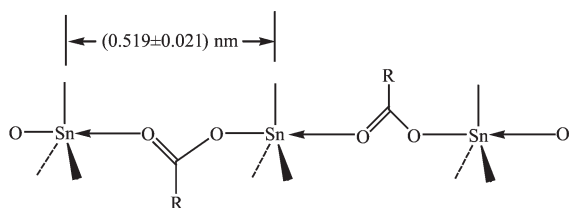
个羧基(Scheme 1)^[7-9],2 个相邻锡原子均间隔 3 个原子(0.519±0.021) nm^[8]。

为了使与锡原子成键和分子间配位的 2 个氧原子来源不同的基团,也就是使 2 个相邻的锡原子间隔更多个原子,进一步探究一维链状有机锡羧酸酯新的配位模式。本文以含酯基刚性一元酸 L¹H(8-乙氧羰基-1-萘甲酸)和含羰基柔性一元酸 L²H(4-羰

收稿日期:2010-05-24。收修改稿日期:2010-08-24。

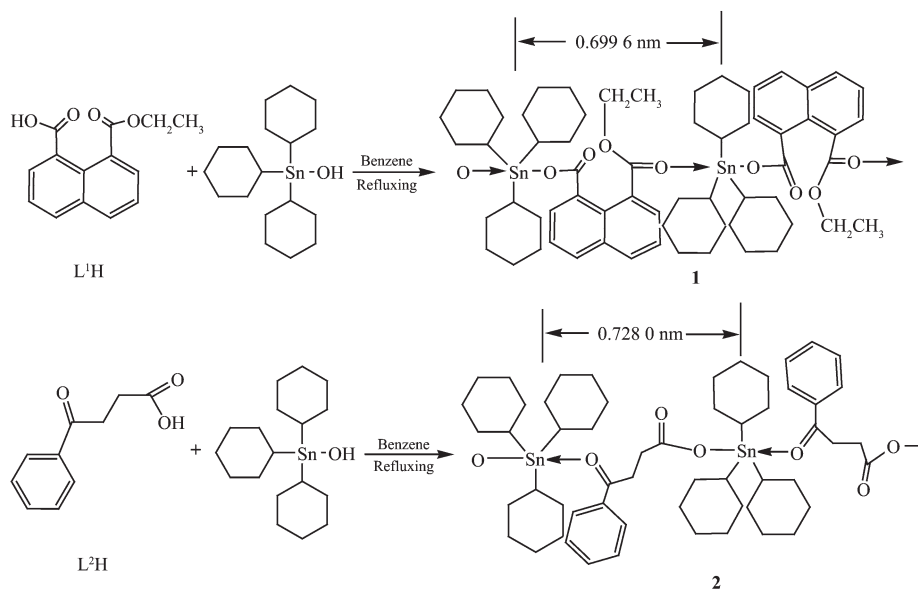
国家自然科学基金(No.20971019)和吉林省科学技术厅科研基金(No.20060571,20070406)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:zhuds206@nenu.edu.cn



Scheme 1 One-dimensional supramolecular chain through intermolecular $\text{Sn} \cdots \text{O}$ interactions

基-4-苯基丁酸)作为多齿配体,分别与三环己基氢氧化锡发生自组装反应,获得了2个未见文献报道的三环己基锡羧酸酯配合物 $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{SnL}^1]$ (**1**)和 $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{SnL}^2]$ (**2**)(C_6H_{11} 为环己基)(Scheme 2)。在配合物**1**中,



Scheme 2 Synthetic routes of the complexes **1** and **2**

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

4-羧基-4-苯基丁酸 L^2H 按文献^[10]方法合成;其它试剂均为分析纯。

Perkin-Elmer PE 2400 CHN 元素分析仪(美国);锡含量用重量法测定;Vertex 70 FTIR 型红外光谱仪(德国),KBr 压片;WRS-1A 数字熔点仪(上海);Bruker AV 300 MHz 型核磁共振仪(瑞士),溶剂为 CDCl_3 ,内标 TMS;Bruker Smart Apex CCD 射线衍射仪(德国)。

1.2 配合物 **1** 和 **2** 的合成

将三环己基氢氧化锡(0.385 g, 1 mmol)和配体 L^1H (0.244 g, 1 mmol)加入到 50 mL 苯中,搅拌回流分水,反应 6 h,达到理论脱水量。减压蒸去溶剂,剩

8-乙氧羰基-1-萘甲酸的羧基氧原子与锡原子成键,酯基氧原子与锡原子形成分子间配位键,2个相邻锡原子间隔7个原子(0.6996 nm);在配合物**2**中,4-羧基-4-苯基丁酸的羧基氧原子与锡原子成键,并发现尚未见报道的羧基氧原子与锡原子形成分子间配位键,2个相邻锡原子间隔6个原子(0.7280 nm);获得的重要结果是使相邻的2个锡原子距离从(0.519 ± 0.021) nm 增大到 0.7280 nm,2个新配合物均通过 $\text{O} \rightarrow \text{Sn}$ 分子间配位键形成一维超分子链。初步生物活性测试结果表明,新配合物**1**和**2**具有一定抑菌性和抗癌活性,这一结果为进一步研究有机锡羧酸酯的构效关系,提供了重要信息。

余物用乙醇重结晶2次,获得配合物**1**,产率62%。m.p. 138~140 °C。IR (KBr 压片, cm^{-1}), $\bar{\nu}$: 480, 539, 1 397, 1 638; ^1H NMR (CDCl_3 , ppm), δ : 1.33(t, 3H, $\text{C}-\text{CH}_3$), 1.42~1.52(m, 33H, cyclohexyl-H), 4.25(q, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2$), 7.15~8.60(m, 6H, Ar-H)。Anal. Calcd. for $\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{Sn}$ (%): C 62.86, H 7.25, Sn 19.42; found(%): C 62.88, H 7.20, Sn 19.35。

同上操作,将配体 L^1H 换成配体 L^2H (0.178 g, 1 mmol),获得配合物**2**,产率68%。m.p. 110~112 °C。IR(KBr 压片, cm^{-1}), $\bar{\nu}$: 485, 549, 1 414, 1 637; ^1H NMR (CDCl_3 , ppm), δ : 1.43 ~ 1.54 (m, 33H, cyclohexane-H), 2.39(t, 2H, CH_2-COOSn), 2.79(t, 2H, $\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$), 7.34~7.89(m, 5H, Ar-H)。Anal. Calcd. for $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_3\text{Sn}$ (%): C 68.85, H 4.95, Sn 26.20; found(%): C 68.87, H 4.90, Sn 26.17。

1.3 晶体结构测定

在乙醇中培养配合物 **1** 和 **2** 的单晶, 分别取尺寸为 0.42 mm×0.37 mm×0.32 mm 和 0.40 mm×0.32 mm×0.27 mm 的单晶, 用 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪收集衍射数据。在(296±2) K 下, 用经过石墨单色化的 Mo K α (λ =0.071 073 nm)作为入射辐射, 以 ω - φ 扫描方式, 分别在 $3.62^\circ \leq 2\theta \leq 52.92^\circ$ 和 $3.72^\circ \leq 2\theta \leq 50.04^\circ$ 范围内共收集 6 111 和 4 705 个独立衍射强度数据, 其中 3 488 和 3 968 个为可观测点 ($I > 2\sigma(I)$), 并用于结构修正, 晶体结构用 SHEXS-97 程序由直接法解出, 部分非氢原子坐标在随后的数轮差值 Fourier 合成中陆续确定。全部非氢原子坐标及其各向异性热参数用 SHEXL-97 程序^[11]进行最小二乘法精修, 最终残差因子 $R_1=0.048 7$ 和 0.035 0。

1.4 生物活性实验

1.4.1 抑菌实验

培养皿及实验器材均经 180 °C 的高温灭菌处理 2 h。普通肉汤琼脂培养基用稀碱调节 pH 值为 7.2~7.4 后, 于 20 °C 灭菌处理 30 min。取 5 mL 培养基倾入培养皿中, 制成平板, 冷却至室温, 将 2 mL (1×10^{12} cfu·mL⁻¹) 菌液平铺于平板中, 涂抹均匀, 形成菌液膜。吸取 0.2 mL 一定浓度样品的乙醇溶液, 均匀喷洒到直径为 0.3 cm 的滤纸片上, 待乙醇挥发后, 将滤纸片盖在培养皿的中央, 置于 37 °C 培养箱中恒温培养 24 h, 取出, 测量抑菌圈直径。

1.4.2 抗癌实验

取处于对数生长期的 HeLa 细胞, 加入适量的 Trypsin 液消化, 使贴壁细胞脱落, 用 10 mL 含质量分数为 10% 的新生牛血清的 RPMI 1640 培养液配成单细胞悬液。计数后, 用完全培养液稀释成 10×10^5 cell·mL⁻¹ 的细胞悬液。取 96 孔板, 每孔加上述细胞悬液 100 μ L, 在含体积分数为 5% 的 CO₂ 的培

养箱内于 37 °C 下培养 24 h。依次加入 6 个浓度的样品和 DMSO, 每个浓度 4 孔。于前述培养箱条件下, 继续培养 48 h, 培养终止前 2 h, 每孔加入 1 mg·mL⁻¹ 的 MTT 100 μ L, 继续温育 4 h, 吸去上清液, 每孔加入 150 μ L 的酸性 DMSO, 摇匀, 用酶标仪于 570 nm 处测定每个小孔的 OD 值。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

配体 L¹H 和 L²H 的红外光谱中, 在 3 443 和 2 800 cm⁻¹ 处存在 O-H 伸缩振动和 OH...O 缔合吸收峰。羧基与锡原子成键后, O-H 和 OH...O 的吸收峰消失, 相应的吸收峰发生了明显变化, $\bar{\nu}_{as}(\text{COO})$ 和 $\bar{\nu}_{sym}(\text{COO})$ 分别发生红移^[10]。用 $\bar{\nu}_{as}(\text{COO})$ 与 $\bar{\nu}_{sym}(\text{COO})$ 的差值 $\Delta\bar{\nu}$ 可以判断有机酸配体与金属原子反应后羧基的配位模式, 如果 $\Delta\bar{\nu}$ 小于 200 cm⁻¹ 羧基是双齿配位, 如果大于 200 cm⁻¹ 羧基是单齿配位^[12-13]。配合物 **1** 和 **2** 的不对称振动 $\bar{\nu}_{as}(\text{COO})$ 和对称伸缩振动 $\bar{\nu}_{sym}(\text{COO})$ 的吸收峰分别为 1 638, 1 637 和 1 397, 1 414 cm⁻¹, 二者相差 $\Delta\bar{\nu}(\bar{\nu}_{as}(\text{COO})-\bar{\nu}_{sym}(\text{COO}))$ 分别为 241 和 223 cm⁻¹, 表明配合物 **1** 和 **2** 的羧基应该均以单齿形式与 Sn 原子配位^[12-13]。但由于 $\Delta\bar{\nu}$ 值与 200 cm⁻¹ 非常接近, 可能羧基上未成键氧原子与锡原子形成了分子内配位, 而且配合物 **2** 的配位键比配合物 **1** 强, 该结果与 X 射线单晶衍射结果一致。480 和 485 cm⁻¹ 归属为 Sn-O 的振动吸收峰, 539 和 549 cm⁻¹ 归属为 Sn-C 的振动吸收峰^[14-15]。

2.2 配合物 **1** 和 **2** 的晶体结构分析

配合物 **1** 和 **2** 的晶体学参数列于表 1, 部分键长和键角数据列于表 2, 分子结构见图 1, 通过 O→Sn 分子间配位键形成一维超分子链见图 2。

CCDC: 796811, **1**; 796812, **2**。

表 1 配合物 **1** 和 **2** 的晶体学参数

Table 1 Crystal data and structural refinement parameters for complexes **1** and **2**

Crystal data	1	2
Formula	C ₃₂ H ₄₄ O ₄ Sn	C ₂₈ H ₄₂ O ₃ Sn
F.W.	611.36	545.31
Temperature / K	296(2)	296(2)
Crystal system	Monoclinic	Orthorhombic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> / nm	1.061 98(13)	1.100 51(14)
<i>b</i> / nm	1.334 15(16)	1.383 48(18)
<i>c</i> / nm	2.128 4(3)	1.784 2(2)

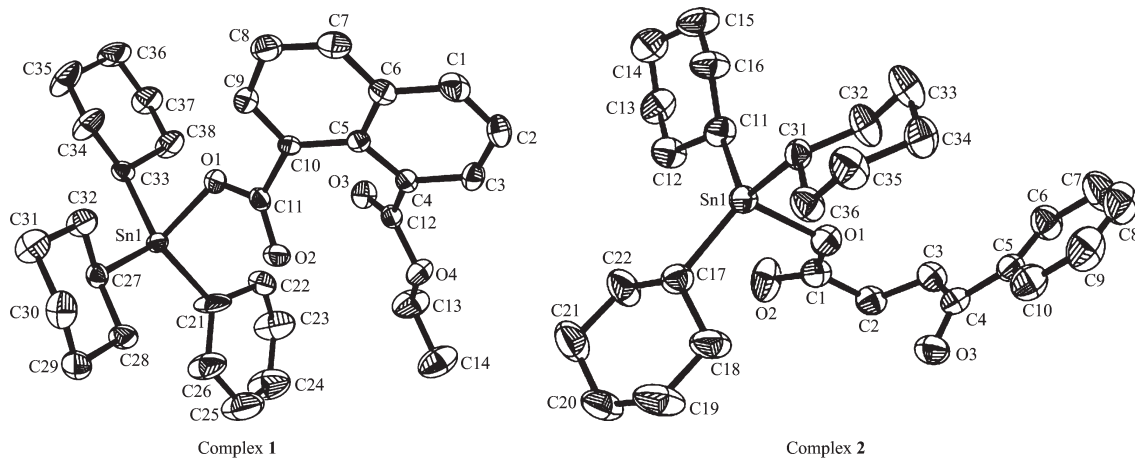
续表 1

$\beta / (^{\circ})$	98.471(2)	
V / nm^3	2.982 7(6)	2.716 6(6)
Z	4	4
$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.361	1.333
$F(000)$	1272	1136
Absorption coefficient / mm^{-1}	0.89	0.965
Reflections collected / unique	16 581 / 6 111	13 560 / 4 705
R_{int}	0.071 2	0.027 1
GOF on F^2	0.967	1.033
Final R_1 / wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.048 7 / 0.079 3	0.035 0 / 0.083 1

表 2 配合物 1 和 2 部分键长和键角数据

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^{\circ}$) for complexes 1 and 2

1					
Sn1-O1	0.208 2(3)	Sn1-C33	0.216 2(5)	Sn1-C21	0.214 0(5)
Sn1...O2	0.320 9	Sn1-C27	0.215 5(6)	Sn1...O3A	0.316 8
O1-Sn1-C27	100.37(16)	C21-Sn1-C33	115.1(2)	O1-Sn1-C21	107.1(2)
O1-Sn1-O3A	166.91	C27-Sn1-C21	119.8(2)	C21-Sn1-O3A	83.09
O1-Sn1-C33	91.21(16)	C27-Sn1-O3A	78.34	C27-Sn1-C33	116.72(18)
C33-Sn1-O3A	78.33				
2					
Sn1-O1	0.208 9(4)	Sn1-C11	0.217 3(5)	Sn1-C17	0.214 1(5)
Sn1...O2	0.294 3	Sn1-C31	0.216 6(5)	Sn1...O3A	0.318 4
O1-Sn1-C17	107.54(19)	C31-Sn1-C11	113.3(2)	O1-Sn1-C31	92.46(16)
O1-Sn1-O3A	168.33	C17-Sn1-C31	113.6(2)	C31-Sn1-O3A	77.23
O1-Sn1-C11	101.7(2)	C11-Sn1-O3A	85.23	C17-Sn1-C11	122.4(2)
C17-Sn1-O3A	72.49				

Symmetry code: 1: A: $1/2-x, 1/2+y, -1/2-z$; 2: A: $2-x, 1/2+y, 1/2-z$.

H atoms are omitted for clarity, thermal ellipsoids are drawn at 30 % probability level

图 1 配合物 1 和 2 分子结构图

Fig.1 Molecular structures of complexes 1 and 2

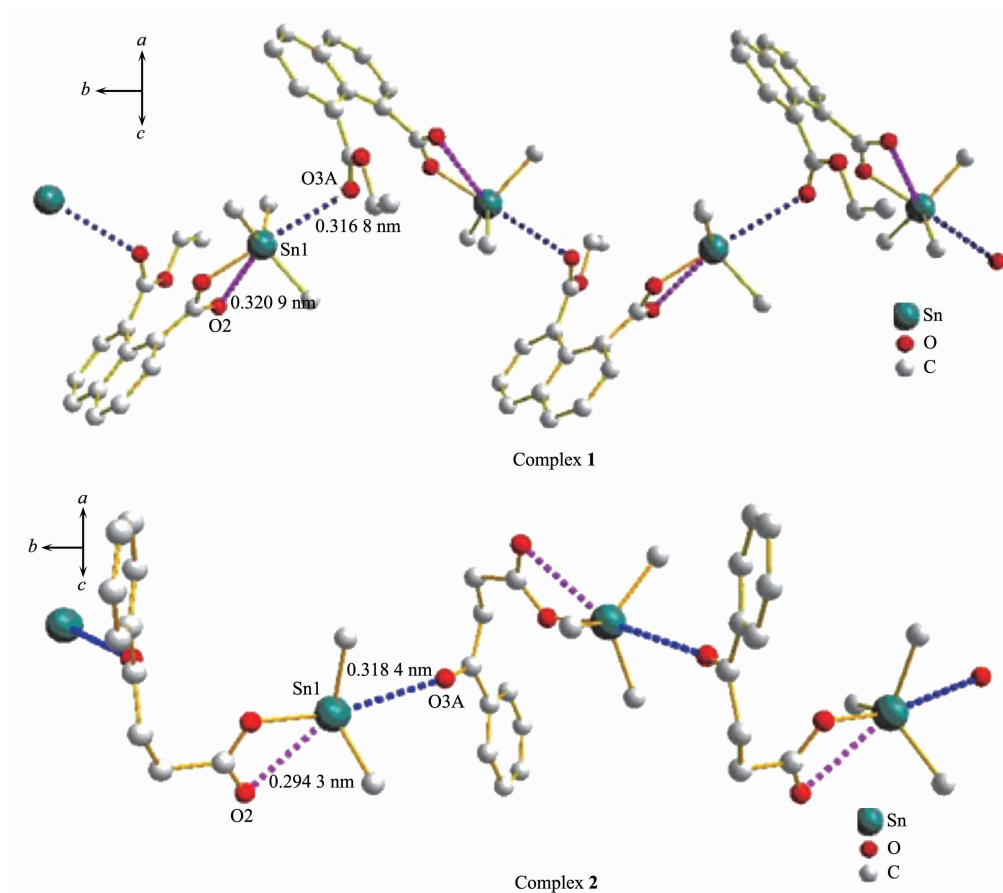


图 2 配合物 1 和 2 分别通过 O→Sn 分子间配位键形成一维超分子链

Fig.2 Perspective view of one-dimensional chain formed by intermolecular O→Sn interactions of complexes 1 and 2

在配合物 1 和 2 解析结构过程中,对配合物 1 的无序的环戊烷通过设置自由变量精修进行了无序的处理,在此基础上对 C21、C22a、C22b、C35 进行了限制性精修。对配合物 2 的 C18 和 C19 进行了限制性精修,对 C3-C4、C20-C21 的键长进行了限制性精修,C3-C4 和 C20-C21 的键长均在 C-C 单键允许的键长范围。从图 1 可以看出,在配合物 1 和 2 的晶体结构中,各存在 1 个独立分子,没有溶剂分子。锡原子均为四配位,分别与来自 3 个环己基 3 个碳原子和羧基 1 个氧原子相连,构成以锡原子为中心的畸变四面体构型[SnC₃O]。二者的 Sn-O 键长比与类似报道的相应键长要短 0.04 nm 左右^[16]。值得注意的是,配合物 1 和 2 的 Sn1...O2 距离分别为 0.3209 和 0.2943 nm,远大于共价半径之和 0.216 nm,却明显小于 Sn-O 范德华半径之和 0.368 nm^[17],可以认为它们之间存在着弱相互作用,这种 Sn1...O2 弱配位分别靠近配合物 1 的键角 C27-Sn1-C21 和配合物 2 的键角 C27-Sn1-C21。由于 Sn1...O2 弱配位的存在,使键角 C27-Sn1-C21(119.8(2)°)和 C17-

Sn1-C11(122.4(2)°)大于所有以锡原子为顶点的键角;使键角 O1-Sn1-C33(91.21(16)°)和 O1-Sn1-O31(92.46(16)°)小于所有以锡原子为顶点的键角(见表 2)。由于配合物 1 和 2 的有机酸配体分别是刚性和柔性的,配合物 1 的配体空阻碍要比配合物 2 的大,使配合物 2 的配位键键长 0.2943 nm 比配合物 1 的配位键键长 0.3209 nm 短,表明配合物 2 的分子内配位能力比配合物 1 强。

更值得注意的是,配合物 1 和 2 的中心锡原子偏离由 C21、C27 和 C33 组成的平面及由 C11、C17 和 C31 组成的平面距离分别为 0.03687 和 0.04100 nm,偏离的距离很微小,可以证明配合物 1 的中心锡原子处于由 C21、C27 和 C33 组成的平面上,配合物 2 的中心锡原子处于由 C11、C17 和 C31 组成的平面上,构型趋向于三角锥形构型(见图 1),由此可以判断,锡原子还应该存在配位键。经计算结果表明,在配合物 1 和 2 的中心锡原子 Sn1 与另一分子的 O3A 之间的距离分别为 0.3168 和 0.3184 nm,均小于范德华半径之和(0.368 nm)^[17],证明锡原子分

别与配合物 **1** 中的酯基氧原子或配合物 **2** 的羰基氧原子形成了 $O \rightarrow Sn$ 分子间配位。这种模式的分子间配位是非常特殊的, 到目前为止没有类似报道。已经报道的分子间配位都是与锡原子成键和分子间配位的 2 个氧原子来源于同一个羧基, 2 个相邻锡原子均间隔 3 个原子(0.519 ± 0.021) nm^[7-9]。由于分子内和分子间配位的存在, 使配合物 **1** 和 **2** 的中心锡原子成为了六配位, 分别与来自 3 个环己基 3 碳原子、羧基 2 个氧原子和另 1 个分子的酯基或羰基 1 个氧原子相连, 中心锡原子的几何配位更确切地应描述为的扭曲单加帽三角双锥构型。

通过 $O \rightarrow Sn$ 分子间配位键无限地连接, 使 2 个新配合物形成了一维链状超分子有机锡羧酸酯(见图 2)。在配合物 **1** 和 **2** 中, 2 个相邻锡原子间分别相隔 7 和 6 个原子, $Sn \cdots Sn$ 间距离分别是 0.6996 和 0.7280 nm, 比已报道的相邻的 2 个锡原子距离(0.519 ± 0.021) nm 更长^[9], 这是一个非常重要的结果。

2.3 生物活性

2.3.1 抑菌活性

分别检测了配体 L'H、配体 L²H、三环己基氢氧化锡、配合物 **1** 和 **2** 对大肠杆菌的抑制作用, 结果列于表 3。从表 3 结果可以看出, 配体 L'H 和配体

表 3 在 37 °C 抗菌活性

Table 3 Antimicrobial abilities at 37 °C

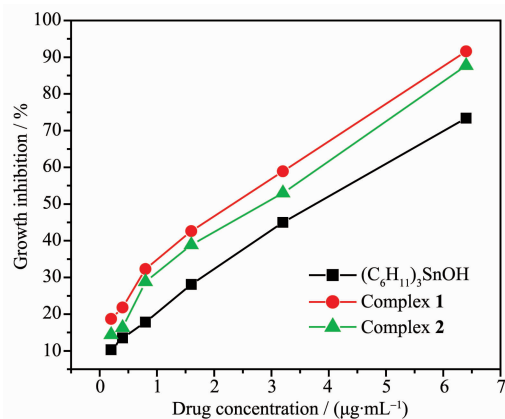
Compound	Concentration / ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	Antimicrobial circle diameter / mm
L'H	100	7.3
L ² H	100	6.1
$(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{SnOH}$	100	15.7
	80	10.3
	60	6.8
	40	5.6
	20	4
1	100	42.6
	80	39.9
	60	35
	40	31.2
	20	30.5
2	100	35.8
	80	32.4
	60	30.6
	40	23.5
	20	18.6

Diameter of the inhibiting circle was measured, which is described as the inhibiting effect against bacteria^[18-19].

L²H 对大肠杆菌的抑制效果较差, 三环己基氢氧化锡具有一定的抑菌效果, 相比之下, 配合物 **1** 和 **2** 对大肠杆菌的抑制效果较高。可见抑菌活性的大小顺序为配合物 **1** > 配合物 **2** > 三环己基氢氧化锡 > 配体 L'H > 配体 L²H。

2.3.2 抗癌活性

实验采用四氮唑盐还原法(MTT 法)^[20] 测定了 L'H、配体 L²H、三环己基氢氧化锡、配合物 **1** 和配合物 **2** 对 HeLa 肿瘤细胞的抑制作用, 测试结果见图 3。在所设计的最高浓度 $6.4 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时, L'H 和 L²H 对 HeLa 肿瘤细胞的抑制率分别为 $12.8\% \pm 1.6\%$ 和 $13.5\% \pm 2.1\%$, 可以看出配体 L'H 对 HeLa 肿瘤细胞抑制率比配体 L²H 略低。从图 3 和测试数据可知, 三环己基氢氧化锡对 HeLa 肿瘤细胞抑制率比配体 L'H 和 L²H 高, 但比由其获得的配合物低, 配合物 **1** 对 HeLa 肿瘤细胞抑制率比配合物 **2** 高。相比之下, 抑制率高低顺序为配合物 **1** > 配合物 **2** > 三环己基氢氧化锡 > L²H > L'H (见图 3)。当质量浓度达到最高 $6.4 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时, 配合物 **1** 和 **2** 对 HeLa 细胞的抑制率分别达到 $91.6\% \pm 0.9\%$ 和 $87.7\% \pm 0.3\%$, 其 IC_{50} 值分别为 2.2 和 $2.4 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 从而说明配合物 **1** 和 **2** 具有一定的抗肿瘤作用。



Each exposed to 0.2, 0.4, 0.8, 1.6, 3.2 and $6.4 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ solutions of $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{SnOH}$, **1** and **2**

图 3 三环己基氢氧化锡、配合物 **1** 和 **2** 对 HeLa 肿瘤细胞的抑制作用

Fig.3 Antitumor effects against HeLa cells

从抑菌和抗癌的生物活性测试结果来看, 可以发现三环己基氢氧化锡的生物活性大于配体, 由二者通过自组装反应, 互相修饰, 获得的配合物的生物活性最高。因此, 可以选择各种有机酸和有机锡, 经过修饰, 检测生物活性, 研究构效关系, 发现规律, 必将设计出生物活性更强的有机锡羧酸酯。

参考文献:

- [1] DU Zhi-Ping(杜治平), LIU Liang(刘亮), WANG Gong-Ying(王公应), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(12):2225-2228
- [2] 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):2225-2228
- [3] YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Chuan-Hua(王传华), WANG Yong(王勇), et al. *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2002**,**60**:143-149
- [4] GAO Zhong-Ju(高中军), MU Jin-Xiu(牟金秀), WANG Guang-Hui(王广辉). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(11):1916-1918
- [5] DENG Yi-Fang(邓奕芳), CHEN Man-Sheng(陈满生), ZHANG Chun-Hua(张春华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(12):2229-2232
- [6] Chandrasekhar V, Nagendran S, Baskar V. *Coord. Chem. Rev.*, **2002**,**235**:1-52
- [7] Willem R, Verbruggen I, Gielen M, et al. *Organometallics*, **1998**,**17**:5758-5766
- [8] Baul T S B, Masharing C, Basu S, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2006**,**691**:952-965
- [9] WANG Yan-Hua(王艳华), YE Zhang-Ji(叶章基), JIN Xiao-Hong(金晓鸿), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(1):145-148
- [10] Sun H T, Li Y, Duan X H. *J. Dystuffs. Color.*, **2004**,**41**:289-292
- [11] Sheldrick G M. *SHELXL-97, A Program for Structure Refinement*, Göttingen, University of Göttingen, **1997**.
- [12] Zubita J A, Zuckerman J. *J. Inorg. Chem.*, **1987**,**24**:251-258
- [13] Teoh S G, Ang S H, Declercq J P D. *Polyhedron.*, **1997**,**16**:3729-3735
- [14] Dey D K, Saha M K, Das M K, et al. *Polyhedron.*, **1999**,**18**:2687-2696
- [15] Kovala-Demertzi D, Dokorou V N, Jasinski J P, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2005**,**690**:1800-1086
- [16] Ng S W, Chen W, Kumar Das V G. *J. Organomet. Chem.*, **1988**,**345**:59-64
- [17] Bondi A. *J. Phys. Chem.*, **1964**,**68**:441-451
- [18] GAO Jian(高健), XU Xing-You(许兴友), XU Tong-Tao(许同桃), et al. *Chin. J. Appl. Chem. (Yingyong Huaxue)*, **2006**,**23**:173-176
- [19] WANG Zhan-Liang(王占良), ZHU Dong-Sheng(朱东升), WANG Rong-Sun(王荣顺). *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2008**,**29**:876-881
- [20] Varvaresou A, Iakovou K. *Anticancer Research*, **2005**,**25**:2253-2258