

二正丁基锡邻甲基水杨酸酯配合物的合成、结构及量子化学研究

张复兴* 王剑秋 邝代治 冯泳兰 许志锋 庾江喜

(衡阳师范学院化学与材料科学系, 功能金属有机材料湖南省普通高等学校重点实验室, 衡阳 421008)

摘要: 二正丁基氧化锡和邻甲基水杨酸按物质的量比 1:1 反应, 合成了二正丁基锡邻甲基水杨酸酯配合物 $\{[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_3\text{OHCH}_3)_2\text{O}]\}_2$ 。经 X-射线衍射方法测定了其晶体结构, 配合物属单斜晶系, 空间群为 $P2_1/c$, 晶体学参数 $a=2.436\ 89(10)$ nm, $b=1.909\ 58(8)$ nm, $c=1.632\ 04(7)$ nm, $\beta=107.467\ 0(10)^\circ$, $V=7.244\ 4(5)$ nm³, $Z=4$, $D_c=1.438$ g·cm⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=14.19$ cm⁻¹, $F(000)=3\ 184$, $R_1=0.034\ 7$, $wR_2=0.084\ 7$ 。晶体中每一个结构基元包含了 2 个结构相同而空间取向不同的以 Sn_2O_2 构成的平面四元环为中心环的双核结构分子, 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、分子轨道能量以及部分前沿分子轨道的组成特征。

关键词: 二正丁基锡邻甲基水杨酸酯; 合成; 晶体结构; 从头计算

中图分类号: O612.43²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)06-1195-05

Synthesis, Crystal Structure and Quantum Chemistry of the Dialkyltin *o*-Methylsalicylate

ZHANG Fu-Xing* WANG Jian-Qiu KUANG Dai-Zhi FENG Yong-Lan XU Zhi-Feng YU Jiang-Xi

(Department of Chemistry and Material Science, Hengyang Normal University; Key Laboratory of Functional

Organometallic Materials of Hengyang Normal University, College of Hunan Province, Hengyang, Hunan 421008, China)

Abstract: The dialkyltin *o*-methylsalicylate compound $\{[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_3)_2\text{O}]\}_2$ was synthesized. Its structure has been determined by X-ray single crystal diffraction. The crystal belongs to monoclinic with space group $P2_1/c$, $a=2.436\ 89(10)$ nm, $b=1.909\ 58(8)$ nm, $c=1.632\ 04(7)$ nm, $\beta=107.467\ 0(10)^\circ$, $V=7.244\ 4(5)$ nm³, $Z=4$, $D_c=1.438$ g·cm⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=14.19$ cm⁻¹, $F(000)=3\ 184$, $R_1=0.034\ 7$, $wR_2=0.084\ 7$. 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. The study on title complex has been performed, with quantum chemistry calculation by means of G98W package and taking RHF/CEP-31G basis set. The stabilities of the complex, the orbital energies and composition characteristics of some frontier molecular orbitals have been investigated. CCDC: 838338.

Key words: dialkyltin *o*-methylsalicylate; synthesis; crystal structure; *ab initio* method

有机锡化合物由于具有多样的结构、广泛的生物活性和较强的催化活性, 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。由于有机锡羧酸酯具有良好的抗癌活性, 有关其结构和生物活性的研究更引起人们的兴趣^[1-4]。研究表明, 有机锡化合物的生物活性与中心锡原子的配位构型有关, 而中心锡原子的配位构型取决于与锡原子相连

的羟基的结构和配体的类型^[5-9]。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, 有机锡羧酸簇合物是多核有机锡化合物的重要类型。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^[10-11]。近年来我们已合成了系列有机锡聚合物, 报道了它们的晶体结构^[12-15]。为了进一步探索该类化合物的结构与性能

收稿日期: 2011-10-07。收修改稿日期: 2012-02-01。

湖南省教育厅重点项目(No.10A014、10K010)、湖南省自然科学基金项目(No.11JJ3021)、湖南省重点学科基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zfx8056@yahoo.com.cn; 会员登记号: S060018907M。

的关系,本文报道了二正丁基锡邻甲基水杨酸酯配合物 $[(n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_3\text{OHCH}_3)_2\text{O})_2]$ 的合成和晶体结构,对化合物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,并研究了化合物的热稳定性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

MAS-II 微波合成仪,日本岛津 FTIR-8700 红外光谱仪($4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$, KBr 压片), PE-2400(II)元素分析仪, Bruker SMART APEX II CCD 单晶衍射仪, X4 数字显微熔点测定仪, BRUKER-400 核磁共振仪, TGAQ50 热分析仪。所用试剂均为分析纯。

1.2 实验过程

在 50 mL 圆底烧瓶中,加入 0.497 g(2 mmol)二正丁基氧化锡、0.304 g(2 mmol)邻甲基水杨酸和 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,放置析出白色固体,用适当的溶剂重结晶得无色晶体 0.542 g,产率 69.18%,熔点: $103\sim 105\text{ }^\circ\text{C}$ 。元素分析($\text{C}_{64}\text{H}_{100}\text{O}_{14}\text{Sn}_4$),计算值(%): C, 49.02; H, 6.38; 实测值(%): C, 49.56; H, 6.54。红外光谱主要吸收峰: $3151.5(\text{m}), 2958.6(\text{m}), 2925.8(\text{m}), 2869.9(\text{m}), 1602.7(\text{m}), 1552.6(\text{s}), 1458.1(\text{s}), 1303.8(\text{s}), 633.6(\text{m}), 1616.2(\text{s}), 1552.6(\text{s}), 1467.7(\text{m}), 1404.1(\text{s}), 1386.7(\text{m}), 1357.8(\text{s}), 800.4(\text{m}), 785.0(\text{s}), 640.3(\text{s}), 586.3(\text{m}), 497.6(\text{m})\text{ cm}^{-1}$ 。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, TMS 为内标), δ_{H} : 11.70 (s, 4H, Ar-OH), 6.85~7.88(m, 12H, Ph-H), 2.31 (s, 12H, Ar-CH₃), 0.81~1.86(m, 72H,

$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)

1.3 晶体结构测定

选取一颗大小为 $0.25\text{ mm}\times 0.14\text{ mm}\times 0.13\text{ mm}$ 的晶体,在 Bruker SMART APEX II CCD 单晶衍射仪上,采用经石墨单色化的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$),于 $296(2)\text{ K}$ 以 φ - ω 扫描方式收集数据。在 $1.38^\circ\leq\theta\leq 25.01^\circ$ 范围内共收集 36 653 个衍射点,其中独立衍射点 12 768 个($R_{\text{int}}=0.022\,6$),可观察衍射点 9 196 个($I>2\sigma(I)$)。全部数据经 L_p 因子和经验吸收校正。晶体结构由直接法解出,全部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坐标。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,残差因子 $R_1=0.034\,7$, $wR_2=0.084\,7$; $\Delta\rho_{\text{max}}=619\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$, $\Delta\rho_{\text{min}}=-408\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。全部结构分析计算工作采用 SHELX-97 程序系统完成。

CCDC: 838338。

2 结果与讨论

2.1 晶体和分子结构

配合物属单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$,晶体学参数 $a=2.436\,89(10)\text{ nm}$, $b=1.909\,58(8)\text{ nm}$, $c=1.632\,04(7)\text{ nm}$, $\beta=107.467\,0(10)^\circ$, $V=7.244\,4(5)\text{ nm}^3$, $Z=4$, $D_c=1.438\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=14.19\text{ cm}^{-1}$, $F(000)=3\,184$ 。晶体中正丁基碳原子 C(21)、C(22)、C(23)、C(24)表现出位置无序现象,每个碳原子分别占据了 2 个位置,其占有率为 0.618 22/0.381 78。配合物的主要键长和键角列于表 1,配合物的分子结构见图 1,晶胞中分

表 1 配合物的主要键长

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

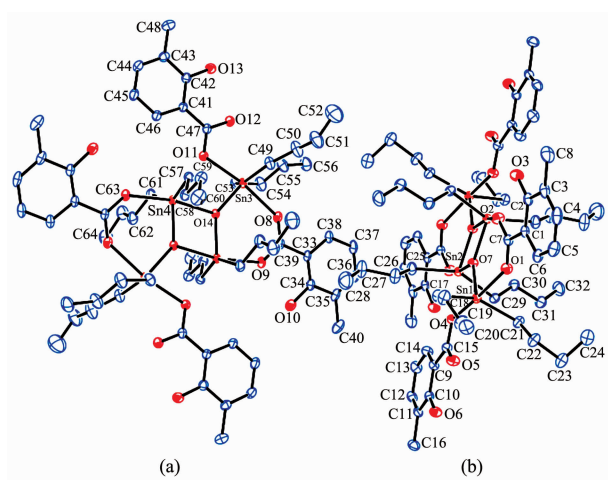
Sn(1)-O(7)	0.203 6(3)	Sn(3)-O(14)	0.203 3(3)	O(2)-Sn(2A)	0.234 7(3)
Sn(1)-C(17)	0.212 5(5)	Sn(3)-C(53)	0.211 1(6)	O(7)-Sn(2A)	0.204 5(3)
Sn(1)-C(21)	0.213(2)	Sn(3)-C(49)	0.211 6(6)	O(9)-Sn(4A)	0.231 0(3)
Sn(1)-O(4)	0.220 69(18)	Sn(3)-O(11)	0.220 5(3)	O(14)-Sn(4A)	0.204 1(3)
Sn(1)-O(1)	0.225 0(4)	Sn(3)-O(8)	0.224 0(4)	O(5)···Sn(1)	0.292 1(4)
Sn(2)-O(7A)	0.204 5(3)	Sn(4)-O(14A)	0.204 1(3)	O(5)···Sn(2)	0.488 6(5)
Sn(2)-C(29)	0.211 8(5)	Sn(4)-C(57)	0.211 9(5)	O(12)···Sn(3)	0.372 0(4)
Sn(2)-C(25)	0.211 4(6)	Sn(4)-C(61)	0.213 7(6)	O(12)···Sn(4)	0.512 2(3)
Sn(2)-O(7)	0.214 0(3)	Sn(4)-O(14)	0.215 7(3)	Sn(2)-O(2A)	0.234 7(3)
Sn(4)-O(9A)	0.231 0(3)				
O(7)-Sn(1)-C(17)	108.09(18)	C(29)-Sn(2)-O(7)	98.58(17)	C(53)-Sn(3)-O(8)	91.4(2)
O(7)-Sn(1)-C(21)	108.0(4)	C(25)-Sn(2)-O(7)	103.0(2)	C(49)-Sn(3)-O(8)	86.2(2)
C(17)-Sn(1)-C(21)	143.6(4)	O(7A)-Sn(2)-O(2A)	90.81(13)	O(11)-Sn(3)-O(8)	168.01(14)

续表 1

O(7)-Sn(1)-O(4)	78.35(10)	C(29)-Sn(2)-O(2A)	82.05(18)	O(14A)-Sn(4)-C(57)	107.90(17)
C(17)-Sn(1)-O(4)	97.66(17)	C(25)-Sn(2)-O(2A)	83.5(2)	O(14A)-Sn(4)-C(61)	106.90(2)
C(21)-Sn(1)-O(4)	93.8(6)	O(7)-Sn(2)-O(2A)	166.42(13)	C(57)-Sn(4)-C(61)	144.4(2)
O(7)-Sn(1)-O(1)	89.65(13)	O(14)-Sn(3)-C(53)	108.31(19)	O(14A)-Sn(4)-O(14)	76.51(12)
C(17)-Sn(1)-O(1)	91.90(2)	O(14)-Sn(3)-C(49)	109.73(19)	C(57)-Sn(4)-O(14)	97.09(16)
C(21)-Sn(1)-O(1)	84.0(6)	C(53)-Sn(3)-C(49)	141.9(2)	C(61)-Sn(4)-O(14)	97.86(19)
O(4)-Sn(1)-O(1)	166.50(11)	O(14)-Sn(3)-O(11)	78.91(12)	O(14A)-Sn(4)-O(9A)	91.77(12)
O(7A)-Sn(2)-C(29)	107.46(18)	C(53)-Sn(3)-O(11)	95.7(2)	C(57)-Sn(4)-O(9A)	83.83(17)
O(7A)-Sn(2)-C(25)	104.2(2)	C(49)-Sn(3)-O(11)	94.0(2)	C(61)-Sn(4)-O(9A)	88.01(19)
C(29)-Sn(2)-C(25)	145.1(3)	O(14)-Sn(3)-O(8)	89.71(13)	O(14)-Sn(4)-O(9A)	167.98(13)
O(7A)-Sn(2)-O(7)	76.02(12)				

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

子堆积见图 2。



Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

A: $-x+1, -y+1, -z+1$

图 1 配合物的结构单元热图

Fig.1 Unit of crystal structure of complex

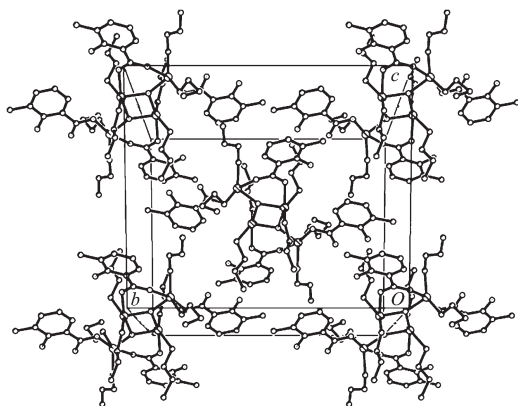


图 2 配合物的晶胞堆积图

Fig.2 Packing of complex in a cell

由图 1 可见,晶体中每一个结构单元包含了两个结构相同而空间取向和键参数不同的以 Sn_2O_2 构

成的四元环为中心环的中心对称的双核结构分子(a)和(b)。中心四元环的扭转角 $\text{O}(7\text{A})\text{-Sn}(2)\text{-O}(7)\text{-Sn}(2\text{A})$ 和 $\text{O}(14\text{A})\text{-Sn}(4)\text{-O}(14)\text{-Sn}(4\text{A})$ 都为 0° ,说明该环为平面四元环,环的中心就是分子的对称中心。接于中心环的两端是 2 个由羧基和 Sn-O-Sn 单元构成的六元环。锡原子 $\text{Sn}(1)$ 、 $\text{Sn}(3)$ 与 $\text{Sn}(2)$ 、 $\text{Sn}(4)$ 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。成键方式上 $\text{Sn}(2)$ 、 $\text{Sn}(4)$ 与 2 个正丁基的亚甲基 C 形成 2 个 Sn-C 键,与 2 个中心环上的单 O 原子形成了 2 个 Sn-O 键,还与 1 个成环的羧基 O 原子形成 1 个 Sn-O 键。而 $\text{Sn}(1)$ 、 $\text{Sn}(3)$ 则是除与 2 个正丁基的亚甲基 C 形成 2 个 Sn-C 键外,再分别与 1 个中心环单 O 原子、1 个成环羧基 O 和 1 个未成环羧基 O 形成了 3 个不同的 Sn-O 键。在分子中 4 个羧基以 2 种不同的方式与 Sn 原子配位:未成环羧基通过羧基中的 1 个 O 原子以单齿形式与 $\text{Sn}(1)$ 、 $\text{Sn}(3)$ 相连;成环羧基的 2 个羧基 O 原子以桥式双齿配位方式分别与 $\text{Sn}(1)$ 、 $\text{Sn}(3)$ 和 $\text{Sn}(2\text{A})$ 、 $\text{Sn}(4\text{A})$ 相连。

$\text{Sn}(2)$ 、 $\text{Sn}(4)$ 的配位环境是:2 个正丁基的 C 原子和 1 个中心环单 O 原子占据了三角双锥赤道平面上的 3 个位置,而成环羧基 O 原子和另 1 个中心环单 O 原子,则占据了该平面两侧的轴向位置。处于赤道位置的 3 个原子与 Sn 原子的键角之和分别为 (a) 356.76° 、(b) 359.2° ,与 360° 相差了 3.24° 和 0.8° ,说明处于赤道位置的 4 个原子未能很好地共平面,尤其是(a)结构中 4 个原子的共平面性更差。处于轴向位置的 2 个 O 原子与处于赤道位置的 3 个原子的键角分别为:(a) 在 76.02° 至 103.0° 之间;(b) 在 76.51° 至 97.86° 之间。均偏离了 90° ,其中(a)结构中偏差最大达 13° 。处于轴向位置的原子的键

角为:(a) O(7)-Sn(2)-O(2A) 166.42(13)°;(b) O(14)-Sn(4)-O(9A) 167.98(13)°。均与 180°相差较大。由此说明,配合物中锡原子 Sn(2)、Sn(4)为畸变程度很大的三角双锥构型,(a)结构中 Sn(2)的畸变程度更大。

Sn(1)、Sn(3)的配位环境是:2 个正丁基的 C 原子和另 1 个中心环单 O 原子占据了三角双锥赤道平面上的 3 个位置,1 个未成环羧基 O 原子和成环羧基 O 原子则占据了该平面两侧的轴向位置。处于赤道位置的 3 个原子与 Sn 原子的键角之和分别为:(a) 359.69°、(b) 359.94°,均与 360°很接近,说明处于赤道位置的 4 个原子有较好的共平面性。处于轴向位置的 2 个 O 原子与处于赤道位置的 3 个原子的键角分别为:(a) 在 78.35°至 97.66°之间;(b) 在 78.91°至 95.7°之间。也均与 90°有一定的偏差。处于轴向位置的原子的键角为:(a) O(4)-Sn(1)-O(1) 166.49(13)°;(b) O(11)-Sn(3)-O(8) 168.01(14)°。均与 180°相差较大。由此说明,配合物中 Sn(1)、Sn(3)也为畸变程度较大的三角双锥构型。

配合物中六元环上 Sn-O 键的键长分别为:(a) Sn(1)-O(1) 0.225 1(4) nm, O(2)-Sn(2A) 0.234 8 (3) nm;(b) Sn(3)-O(8) 0.224 0(4) nm, O(9)-Sn(4A) 0.230 9(3) nm,说明成环羧基通过 2 个 O 原子以桥式双齿配位方式分别与 Sn(1)、Sn(3)和 Sn(2)、Sn(4)很好地键合,形成了六元环结构。

未成环羧基的 1 个 O 原子与 Sn(1)、Sn(3)形成的 Sn-O 键键长分别为 Sn(1)-O(1) 0.225 0(4) nm 和 Sn(3)-O(11) 0.220 5(3) nm 它们之间很好地成键;未成环羧基的另一 O 原子与 Sn(1)、Sn(3)之间的距离分别为 O(5)···Sn(1) 0.292 1(4) nm 和 O(12)···Sn(3) 0.372 0(4) nm,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,故未成环羧基是以单齿形式与锡原子配位。

2.2 配合物的分子轨道能量和前沿分子轨道组成

根据配合物晶体结构原子坐标,运用 Gaussian03W 程序的 RHF/CEP-31G 基组,对化合物进行单点计算,所有计算在 P₄ 计算机上完成。计算涉及 180 个原子,852 个原子基函,1 720 个初始高斯函数,其中 227 个为占据轨道,分子的总能量为 -637.819 213 093 a.u.,最高占据轨道能量为 -0.095 79 a.u.,最低空轨道能量为 -0.054 91 a.u.,可见总能量和占有轨道能量均较低,最高占据轨道与最低未占轨道的能量间隙仅为 -0.040 88 a.u.。从体系能量和前沿轨道的能量分析,体系能量较低,配合物较难失去电子,其基态较稳定。

为了探索配合物的电子结构及成键特征,对配合物分子轨道进行系统分析,用参与组合的各类原子的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。把配合物原子分为六部分:(a) 丁基碳原子,(b) 芳环碳原子和甲基碳原子,(c) 羧基碳原子,(d) 氧原子,(e) 锡原子,(f) 氢原子。

从表 3 和图 3 可知,在前沿轨道和其附近轨道成分有较明显变化。配合物中,(e) 组锡原子对 HOMO 的贡献 44.41%最大,其次是(a) 组丁基碳原子,对 HOMO 的贡献为 41.92%,其他分组对 HOMO 的贡献则相对较少,(b) 组芳环碳原子和甲基碳原子占 HOMO 成分 5.75%,(c) 组羧基碳原子 0.82%,(d) 氧原子 2.06%,(f) 氢原子 4.89%。在最低未占轨道中,各组原子对 LUMO 的贡献变化不大,(a) 组丁基碳原子,对 HOMO 的贡献为 42.35%,(b) 组芳环碳原子和甲基碳原子占 HOMO 成分 6.07%,(c) 组羧

表 2 配合物的分子轨道组成(RHF/CEP-31G)

Table 2 Calculate some frontier molecular orbitals composition of complex at CEP-31G level

MO	ε / a.u.	a / %	b / %	c / %	d / %	e / %	f / %
223	-0.322 73	0.159 48	81.127 87	0.218 11	17.208 97	0.014 99	1.241 87
224	-0.312 77	2.287 58	82.736 37	0.101 73	15.308 56	0.001 37	1.697 85
225	-0.298 68	0.071 00	76.625 02	3.995 83	21.698 51	0.008 04	0.776 69
226	-0.296 78	0.570 73	79.606 64	0.233 41	18.219 96	0.035 09	1.297 89
227(HOMO)	-0.095 79	41.924 35	5.746 07	0.816 43	2.059 45	44.4084 0	4.886 37
228(LUMO)	-0.054 91	42.351 83	6.073 56	0.817 92	2.065 57	43.379 37	5.109 16
229	-0.032 45	51.063 90	5.681 70	0.835 45	2.081 07	32.596 15	7.890 38
230	-0.020 90	58.062 90	4.150 52	0.572 57	1.937 62	25.871 72	9.379 27
231	0.076 85	16.305 99	42.370 49	6.722 68	7.164 46	25.234 59	1.890 73
232	0.082 07	18.008 95	36.642 02	3.032 10	3.784 85	36.136 46	2.247 58

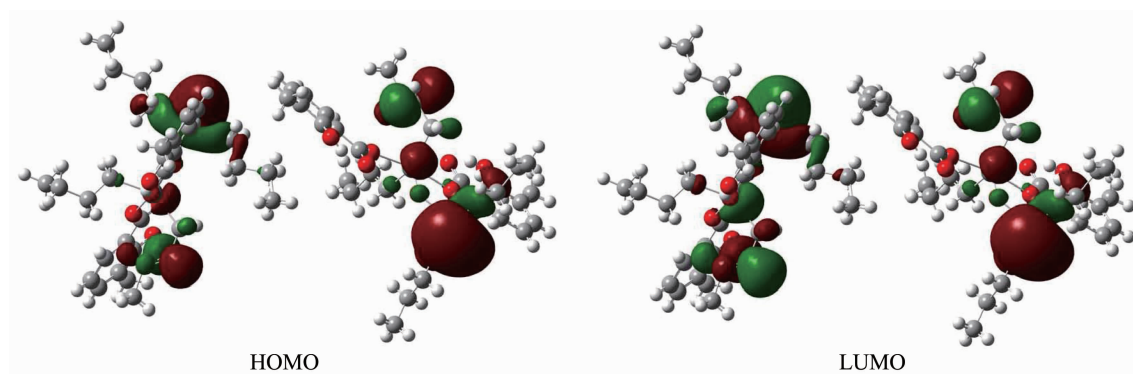


图3 配合物的前沿分子轨道示意图

Fig.3 Schematic diagram of frontier MO for the complex

基碳原子 0.82%, (d) 氧原子 2.07%, (e) 组锡原子对 HOMO 的贡献 43.38%, (f) 氢原子 4.89%。比较 HOMO 与 LUMO 的各类原子轨道成分, 不难看出, 当电子从 HOMO 激发到 LUMO 轨道时, 主要是锡原子的电子向芳环上的碳、丁基碳和甲基碳原子轨道转移。

2.3 配合物的热稳定性研究

配合物的热重分析如图 4 所示, 随着温度的上升, 标题化合物出现了一个明显的失重过程。在 198~354 °C 范围内, 总重量损失了 61.6%, 对应于 8 个正丁基、4 个邻甲基水杨酸根的损失。当温度高于 400 °C, 化合物没有再失重。假设残渣对应的是 SnO_2 , 其理论质量分数为 38.44%, 实验观察到的残渣重量分数为 37.23%, 理论值与实验值基本一致。

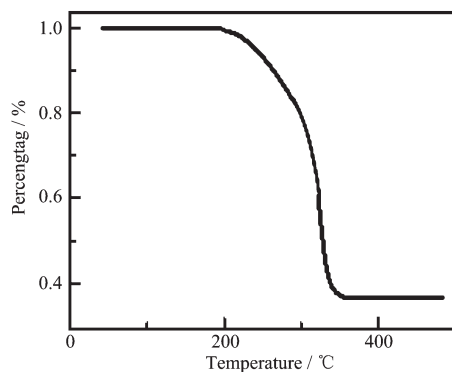


图4 配合物的热重分析曲线

Fig.4 Thermogravimetric analysis curve of the complex

参考文献:

- [1] Chandrasekhar V, Thirumoorthi R, Metre R K, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2011**, **696**:600-606
- [2] Effendy, Marchetti F, Marinelli A, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, **366**(1):388-393
- [3] Hanif M, Hussain M, Ali S, et al. *J. Polyhedron.*, **2010**, **29**: 613-619
- [4] ZHANG Xiao-Yan(张晓燕), YANG Guang(杨光), ZHANG Jun(张俊), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2010**, **31**(6):1162-1166
- [5] Shujha S, Shah A, Rehman Z U, et al. *J. Eur. J. Med. Chem.*, **2010**, **45**:2902-2911
- [6] Ruan B F, Tian Y U, Zhou H P, et al. *J. Chim. Acta*, **2011**, **365**:302-308
- [7] 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
- [8] 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
- [9] YAN Wen-Hua(闫文华), KANG Wan-Li(康万利), LI Jin-Huan(李金环). *Chinese J. Appl. Chem. (Yingyong Huaxue)*, **2007**, **24**(6):660-664
- [10] Hanif M, Hussain M, Ali S, et al. *J. Polyhedron*, **2010**, **29**: 613-619
- [11] 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
- [12] 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
- [13] 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
- [14] ZHANG Fu-Xing(张复兴), WANG Jian-Qiu(王剑秋), KUANG Dai-Zhi(邝代治), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(2):213-217
- [15] ZHANG Fu-Xing(张复兴), WANG Jian-Qiu(王剑秋), KUANG Dai-Zhi(邝代治), et al. *Chinese J. Struct. Chem.*, **2010**, **29**(10):1529-1535