

两个有机锡呋喃-2-甲酸酯化化合物的合成、结构及量子化学研究

冯泳兰¹ 庾江喜¹ 邝代治^{*1} 尹笃林² 张复兴¹ 王剑秋¹

(¹ 功能金属有机材料湖南省普通高等学校重点实验室, 衡阳师范学院化学与材料科学系, 衡阳 421008)

(² 湖南师范大学化学化工学院, 长沙 410081)

摘要: 氧化双[三(2-甲基-2-苯基)丙基锡]、三苯基氯化锡分别与呋喃-2-甲酸反应, 合成了配位聚合物 $\{[(C_4H_3O)CO_2]Sn(CH_2CPhMe_2)_3\}_n$ (**1**) 和 $\{[(C_4H_3O)CO_2]Sn(CH_2Ph)_3\}_n$ (**2**)。经 IR、¹H NMR、元素分析和 X 射线衍射表征结构。**1** 和 **2** 均属单斜晶系, 配合物 **1** 空间群 $P2_1/n$, 晶体学参数: $a=1.122\ 06(7)$ nm, $b=1.747\ 60(11)$ nm, $c=1.632\ 62(10)$ nm, $\beta=91.503(3)^\circ$, $Z=4$, $V=3.200\ 3(3)$ nm³, $D_c=1.306$ g·cm⁻³, $\mu(Mo\ K\alpha)=0.829$ mm⁻¹, $F(000)=1\ 304$, $R_1=0.023\ 9$, $wR_2=0.059\ 4$ 。配合物 **2** 空间群 $C2/c$, 晶体学参数: $a=2.939\ 49(13)$ nm, $b=1.035\ 36(4)$ nm, $c=1.976\ 64(9)$ nm, $\beta=129.582(2)^\circ$, $Z=8$, $V=4.636\ 4(3)$ nm³, $D_c=1.442$ g·cm⁻³, $\mu(Mo\ K\alpha)=1.125$ mm⁻¹, $F(000)=2\ 032$, $R_1=0.024\ 2$, $wR_2=0.060\ 6$ 。配合物 **1** 和 **2** 的中心锡原子分别为四面体和三角双锥构型。通过分子间氢键作用, **1** 和 **2** 分别形成三维结构。对配合物进行了量子化学从头计算, 探讨了配合物的稳定性、分子轨道能量及一些前沿分子轨道的组成特征。

关键词: 有机锡; 配位聚合物; 合成; 晶体结构

中图分类号: O614.43·2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)08-1629-06

Synthesis, Crystal Structure and Quantum Chemistry of Two Organotin 2-Furancarboxylate Complexes

FENG Yong-Lan¹ YU Jiang-Xi¹ KUANG Dai-Zhi^{*1} YIN Du-Lin² ZHANG Fu-Xing¹ WANG Jian-Qiu¹

(¹Key Laboratory of Functional Organometallic Materials of College of Hunan Province, Department of Chemistry and
Material Science, Hengyang Normal University, Hengyang, Hunan 421008, China)

(²College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081, China)

Abstract: Two coordination polymers, $\{[(C_4H_3O)CO_2]Sn(CH_2CPhMe_2)_3\}_n$ (**1**) and $\{[(C_4H_3O)CO_2]Sn(CH_2Ph)_3\}_n$ (**2**), were synthesized by the reactions of bis[tri(2-methyl-2-phenyl)propyltin] oxide and tribenzyltin chloride with 2-furancarboxylic acid, respectively. The two compounds were characterized by IR, ¹H NMR spectra, elemental analysis and X-ray crystal diffraction. The crystal of compound **1** belongs to monoclinic system, space group $P2_1/n$, $a=1.122\ 06(7)$ nm, $b=1.747\ 60(11)$ nm, $c=1.632\ 62(10)$ nm, $\beta=91.503(3)^\circ$, $Z=4$, $V=3.200\ 3(3)$ nm³, $D_c=1.306$ g·cm⁻³, $\mu(Mo\ K\alpha)=0.829$ mm⁻¹, $F(000)=1\ 304$, $R_1=0.023\ 9$, $wR_2=0.059\ 4$. Compound **2** belongs to monoclinic system, space group $C2/c$, $a=2.939\ 49(13)$ nm, $b=1.035\ 36(4)$ nm, $c=1.976\ 64(9)$ nm, $\beta=129.582(2)^\circ$, $Z=8$, $V=4.636\ 4(3)$ nm³, $D_c=1.442$ g·cm⁻³, $\mu(Mo\ K\alpha)=1.125$ mm⁻¹, $F(000)=2\ 032$, $R_1=0.024\ 2$, $wR_2=0.060\ 6$. The tin atoms of compound **1** are tetrahedral configuration, and the **2** are five-coordinated trigonal bipyramid configuration. The 3D structure of the **1** and **2** are formed by intermolecular hydrogen bonds. The stabilities, the orbital energies and composition characteristics of some frontier molecular orbitals of the compounds have been investigated with the aid of G98W software. CCDC: 839190, **1**; 839188, **2**.

Key words: organotin; coordination polymer; synthesis; crystal structure

收稿日期: 2011-11-02。收修稿日期: 2012-05-04。

湖南省自然科学基金(No.11JJ3021), 湖南省教育厅创新平台开放基金(No.10K010), 湖南省科技计划(No.2010JT4041)和湖南省普通高校功能金属有机材料重点实验室开放基金(No.10K02)及衡阳市科技计划(No.2011KG56)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: hnkdz@yahoo.com.cn

有机锡化合物具有多变的结构特点,锡不仅形成共价键化合物,还通过含 N、O 和 S 等配基的配位作用形成配位化合物,烃基的空间位阻^[1-2]和配体的类型^[3-4]影响着配位形式,尤其是大位阻烃基和含孤对电子配体的影响更为显著^[5-9],形成单核、多核,甚至形成锡(氧)簇合物^[10-14]。通过锡与配位原子的作用和配体间的氢键及 σ - π 、 π - π 作用等,构筑成一维链、二维和三维结构的有机锡化合物^[15-19]。本文以氧化双[三(2-甲基-2-苯基)丙基锡]、三苄基氯化锡分别与呋喃-2-甲酸反应,合成了 2 个由配键和氢键组装成一维带状链结构,通过一维带状链之间的氢键和 σ - π 作用,堆积构筑三维结构的有机锡羧酸酯配位聚合物。经红外光谱、核磁共振氢谱、元素分析进行了表征,用 X-射线单晶衍射测定了配合物的晶体结构,并对化合物进行了量子化学从头计算,探讨了配合物的稳定性、分子轨道能量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

所用试剂均为化学纯。IR (KBr) 用日本岛津 FTIR-8700 红外光谱仪(4 000~400 cm^{-1})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 II CCD 单晶衍射仪测定。核磁共振氢谱用 BRUKER-400 核磁共振仪测定(TMS 内标, CDCl_3 溶剂)。熔点用北京产 XT4 双目体视显微熔点测定仪测定,温度计未经校正。

1.2 配合物的合成

在 50 mL 圆底烧瓶中,加入 0.5 mmol $[\text{Me}_2\text{CPhCH}_2]_3\text{Sn}]_2\text{O}$ 或 1 mmol $(\text{PhCH}_2)_3\text{SnCl}$ 、1 mmol 呋喃-2-甲酸,甲醇 20 mL,后者还加入几滴 Et_3N ,反应 2 h。旋转蒸发除去部分溶剂,提纯,得标题化合物。

1 无色晶体 0.501 g,产率 79.6%。m.p.:101~102 $^{\circ}\text{C}$ 。元素分析 ($\text{C}_{35}\text{H}_{42}\text{O}_3\text{Sn}$): 实测值(计算值, %): C 66.81(66.79), H 6.69(6.73)。IR (cm^{-1}): 3 057.0(w, $\nu_{\text{Ph-H}}$), 2 958.6(m, $\nu_{\text{C-H}}$), 1 651.0(vs, ν_{asCOO^-}), 1 398.3(s, ν_{sCOO^-}), 584.4(w, $\nu_{\text{Sn-O}}$), 445.5(w, $\nu_{\text{Sn-C}}$)。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz), δ_{H} : 7.53(s, 1H, 5-furan-H), 6.97~7.30(m, 16H, 3 $\times$ C₆H₅-, 3-furan-H), 6.46(s, 1H, 4-furan-H), 1.17~1.30(t, 24H, 6 $\times$ -CH₃, 3 $\times$ -CH₂-)。

2 无色晶体 0.354 g,产率为 70.4%。m.p.:137~138 $^{\circ}\text{C}$ 。元素分析($\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{Sn}$): 实测值(计算值, %): C 62.09(62.06), H 4.78(4.81)。IR (cm^{-1}): 3 078.2(w, $\nu_{\text{Ph-H}}$),

2 970.2(s, $\nu_{\text{C-H}}$), 1 595.0(vs, ν_{asCOO^-}), 1 415.7(s, ν_{sCOO^-}), 563.2(w, $\nu_{\text{Sn-O}}$), 445.8(w, $\nu_{\text{Sn-C}}$)。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz), δ_{H} : 7.59(s, 1H, 5-furan-H), 6.77~7.17(m, 16H, 3 $\times$ C₆H₅-, 3-furan-H), 6.52(s, 1H, 4-furan-H), 2.62~2.80(t, 6H, 3 $\times$ -CH₂-)。

1.3 晶体结构测定

分别选取化合物 **1** 大小为 0.17 mm $\times$ 0.31 mm $\times$ 0.37 mm 和化合物 **2** 大小为 0.15 mm $\times$ 0.24 mm $\times$ 0.28 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) K,以 φ - ω 扫描方式收集衍射数据。化合物(**1**)共收集 28 447 个衍射点,其中独立衍射点 7 377 个,用于结构精修的可观察衍射点($I>2\sigma(I)$) 6 346 个;化合物(**2**)共收集 28 168 个衍射点,其中独立衍射点 5 288 个,用于结构精修的可观察衍射点($I>2\sigma(I)$) 4 246 个。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,部分非氢原子坐标在差值 Fourier 合成中陆续确定,氢原子用理论加氢法给出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,全部结构分析计算工作采用 SHELX-97 程序系统完成。晶体学数据见表 1。

CCDC: 839190, **1**; 839188, **2**。

2 结果与讨论

2.1 配合物的谱学性质

配合物的羰基不对称与对称伸缩振动, **1** 在 1 651.0 和 1 398.3 cm^{-1} 处,表明配合物的 ν_{asCOO^-} 未明显移向低频区, ν_{sCOO^-} 未明显移向高频区, $\Delta\nu$ ($\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}}$) 为 252.7 cm^{-1} ,羧基以单齿形式参与配位^[20-21]; (**2**) 在 1595.0 和 1415.7 cm^{-1} 处, $\Delta\nu$ ($\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}}$) 为 179.3 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 移向低频区, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 移向高频区,羧基以桥联形式与锡原子配位^[22-23]。(**1**) 在 584.4 和 445.5 cm^{-1} 、(**2**) 在 563.2 和 445.8 cm^{-1} 出现 Sn-O、Sn-C 的振动弱吸收峰^[24-25]。

配合物 **1** 和 **2** 的核磁共振氢谱图上,在 6.77~7.30 出现的多重峰对应于苯环特征 H 的吸收峰。配合物 **2**,与锡原子相连的亚甲基的 H 出现在 2.62~2.80 处,由一个单峰和一对卫星峰组成,由于 Sn-H 偶合发生了峰的分裂,其偶合常数($J_{\text{Sn-H}}$)为 35.6。

2.2 晶体结构描述

配合物的主要键长和键角列于表 2,分子结构见图 1。

表 1 化合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of the compounds

Compounds	1	2
Empirical formula	C ₃₅ H ₄₂ O ₃ Sn	C ₂₆ H ₂₄ O ₃ Sn
Formula weight	629.38	503.14
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> / nm	1.122 06(7)	2.939 49(13)
<i>b</i> / nm	1.747 60(11)	1.035 36(4)
<i>c</i> / nm	1.632 62(10)	1.976 64(9)
β / (°)	91.503(3)	129.582(2)
Volume / nm ³	3.200 3(3)	4.636 4(3)
<i>Z</i>	4	8
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.306	1.442
Absorption coefficient / mm ⁻¹	0.829	1.125
<i>F</i> (000)	1 304	2 032
θ range / (°)	2.16 to 27.59	1.80 to 27.45
Limiting indices	$-14 \leq h \leq 14, -19 \leq k \leq 22, -21 \leq l \leq 20$	$-38 \leq h \leq 34, -13 \leq k \leq 13, -24 \leq l \leq 25$
Reflections collected / unique	28 447 / 7 377 (<i>R</i> _{int} =0.023 4)	28 168 / 5 288 (<i>R</i> _{int} =0.023 4)
Data / restraints / parameters	7 377 / 0 / 358	5 288 / 0 / 271
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.031	1.258
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.023 9, <i>wR</i> ₂ =0.059 4	<i>R</i> ₁ =0.024 2, <i>wR</i> ₂ =0.060 6
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ =0.030 2, <i>wR</i> ₂ =0.062 9	<i>R</i> ₁ =0.034 5, <i>wR</i> ₂ =0.066 7
$\Delta\rho_{\max}$ / (e·nm ⁻³)	226	556
$\Delta\rho_{\min}$ / (e·nm ⁻³)	-543	-332

表 2 配合物的主要键长和键角

Table 2 Selected of bond lengths (nm) and bond angles (°)

1					
Sn(1)-C(6)	0.215 6	Sn(1)-C(16)	0.214 8(1)	Sn(1)-C(26)	0.214 2(9)
Sn(1)-O(1)	0.207 9(6)				
C(16)-Sn(1)-C(6)	115.19(7)	C(26)-Sn(1)-C(6)	114.06(7)	C(26)-Sn(1)-C(16)	120.20(7)
O(1)-Sn(1)-C(6)	93.16(6)	O(1)-Sn(1)-C(16)	104.08(7)	O(1)-Sn(1)-C(26)	104.91(6)
2					
Sn(1)-C(1)	0.214 5(2)	Sn(1)-C(8)	0.214 7(2)	Sn(1)-C(15)	0.214 2(2)
Sn(1)-O(1)	0.237 8(9)	Sn(1)-O(2A)	0.217 1(5)		
C(15)-Sn(1)-C(1)	121.62(9)	C(15)-Sn(1)-C(8)	119.81(10)	C(1)-Sn(1)-C(8)	117.01(10)
C(15)-Sn(1)-O(2A)	95.60(8)	C(1)-Sn(1)-O(2A)	95.82(8)	C(8)-Sn(1)-O(2A)	90.93(7)
C(15)-Sn(1)-O(1)	88.21(7)	C(1)-Sn(1)-O(1)	90.58(7)	C(8)-Sn(1)-O(1)	78.59(7)
O(2A)-Sn(1)-O(1)	169.37(5)				

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

从分子结构图和键参数可知,配合物(1)由呋喃甲酸与三(2-甲基-2-苯基)丙基锡配位形成有机锡羧基酯。化合物中 3 个-CMe₂Ph 基与 Sn 形成的 3 个

Sn-C 键长不等,锡原子与羧基氧的 Sn(1)-O(1)键长(0.207 9(6) nm)小于 Sn-C 键长,锡原子与另一羧基氧 O(2)之间的距离较大(0.309 3 nm),作用较弱,羧

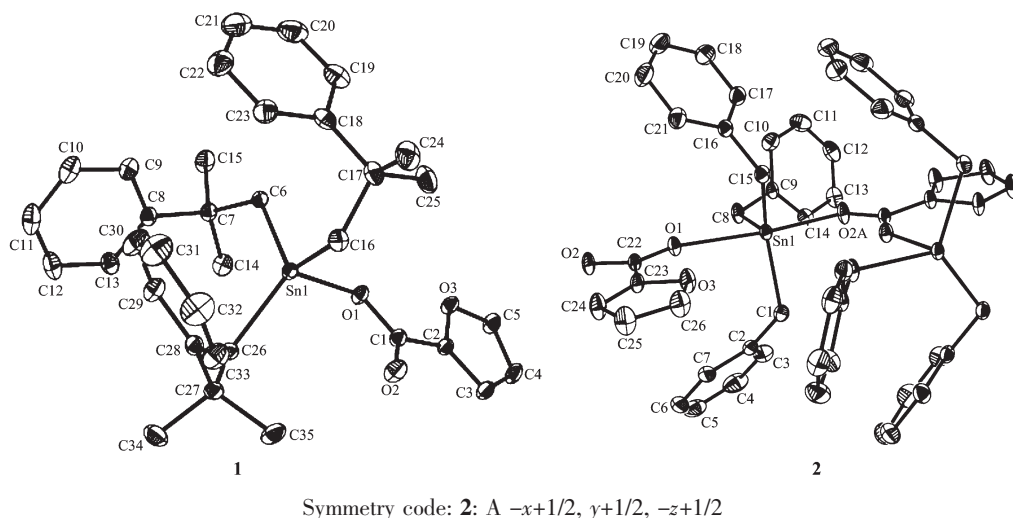


图 1 配合物的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of compound **1** and **2**

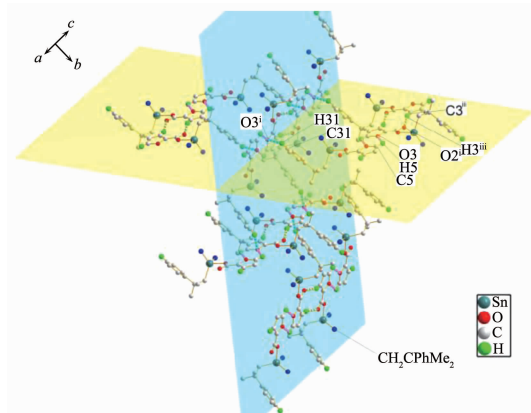
基以单齿形式与锡原子配位。3 组 $\angle C(n)-Sn(1)-O(1)$ 角均偏离正四面体的 109.5° , Sn 与 C、O 配位原子组成畸变四面体构型。

配合物 **2**, 中心锡原子与 3 个苯基的亚甲基碳、2 个呋喃-2-甲酸分子的羧基氧形成五配位三角双锥结构。3 个苯基的亚甲基碳原子 C(1)、C(8)和 C(15)分别占据三角双锥赤道平面位置, 2 个羧基氧原子则占据了轴向位置, 其中 $\angle O(1)-Sn(1)-O(2A)$ 与 180° 线性角相差较大 (10.63°)。处于轴向位置的羧基氧 O(1)与处于赤道位置的亚甲基碳原子 C(1)、C(8)、C(15)的 3 个键角数据分别为: $\angle C(1)-Sn(1)-O(1)$ $90.58(7)^\circ$ 、 $\angle C(8)-Sn(1)-O(1)$ $78.59(7)^\circ$ 、 $\angle C(15)-Sn(1)-O(1)$ $88.21(7)^\circ$, 有 1 个键角与 90° 接近, 另外 2 个键角比 90° 偏小了 11.41° 、 1.79° ; 而处于轴向位置的另一羧基氧 O(2A)与 C(1)、C(8)、C(15)的 3 个键角数据分别为: $\angle C(1)-Sn(1)-O(2A)$ $95.82(8)^\circ$ 、 $\angle C(8)-Sn(1)-O(2A)$ $90.93(7)^\circ$ 、 $\angle C(15)-Sn(1)-O(2A)$ $95.60(8)^\circ$, 其中也有一个键角与 90° 接近, 另外 2 个键角比 90° 偏大了 5.82° 、 5.60° 。中心锡原子形成的 5 个键中, Sn(1)-O(1)键最长, Sn(1)-O(2A)键较接近两原子的共价半径之和 (0.216 nm), 具有较强的键合作用, 羧基以桥联形式与锡原子配位。

由此可见, 相同羧酸配体, 在配合物 **1** 和 **2** 中产生 2 个不同构型的配合物, 这可能与 2-甲基-2-苯基丙基和苯基的基团位阻差异有关。

有趣的是, 配合物 **1** 和 **2** 分子间分别存在着氢键和 $\sigma-\pi$ 作用。如图 2 所示, 配合物 **1**, 邻近 2 个呋喃甲酸之间分别以呋喃环的 β -H 和羰基 O 交叉形

成氢键, 且对应键长、键角分别相等, $H3^{iii} \cdots O2^{ii}$ 为 0.2653 nm, $\angle C3^{iii}-H3^{iii} \cdots O2^{ii}$ 为 162.95° , 通过这 2 个氢键形成几乎共平面的十元环。此外, 呋喃甲酸还与另一邻近的呋喃甲酸之间利用呋喃环的 α -H 和呋喃环 O 也交叉形成氢键, 且 2 个对应键长、键角也分别相等, $H5 \cdots O3^{ii}$ 为 0.2806 nm, $\angle C5-H5 \cdots O3^{ii}$ 为 105.52° , 通过这 2 个氢键形成又一近平面的六元环, 如此重复延伸, 形成一维带状结构。两条同向延展但平面角为 71° 的一维带状链通过苯环 4 位 H 分别与邻近呋喃环 O 之间形成氢键, $H31 \cdots O3^i$ 为 0.2597 nm, $\angle C31-H31 \cdots O3^i$ 键角 136.37° , 组装二维结构。再一条带状链以同样方式向另一方向带状链组装氢键, 使配合物在晶体中堆积成三维结构。配合物 **2**, 同一羧基的 2 个氧原子分别与 2 个锡原子配位, 同一锡原子与 2 个不同羧基的氧原子相

图 2 配合物 **1** 的三维结构Fig.2 3D structure of compound **1**

连,形成 $[-\text{Sn}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-]_n$ 几乎为共平面的一维链结构。一维链平面与另一链平面相互平行且交错,两相邻交错链之间通过苯环 4 位 H 与另一链的苯环发生交叉 $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ 作用($\text{H}\cdots\pi$ 为 0.288 0 nm)向二维伸长,二维链的苯环 4 位 H 与上层平面一维链的

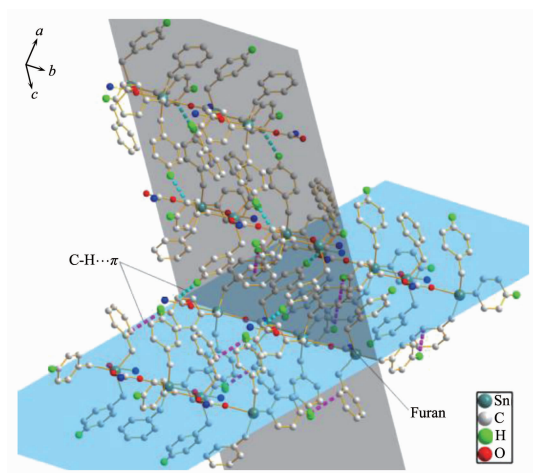


图 3 配合物 2 的三维结构

Fig.3 3D structure of compound 2

苯环再发生 $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ 作用($\text{H}\cdots\pi$ 为 0.281 3 nm),组成三维结构,如图 3 所示。

2.3 量子化学研究

利用 Gaussian98W^[26]程序,在 B3lyp/Lanl2dz 基组水平,把配合物 1、2 的原子分为四部分(C、H、O、Sn),按文献^[1,23,27]方法,对配合物进行量子化学研究。

配合物 1 和 2 分子的总能量分别为-1 587.075 3 a.u.和-1 233.550 7 a.u., E_{HOMO} 均为负值,1 和 2 的最高占据轨道与最低未占轨道的能量间隙 $\Delta E(E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}})$ 分别为 0.209 03 a.u.和 0.111 02 a.u.,可见 1 较 2 稳定。

配合物(1)和(2)的前沿轨道成分如图 4 所示,各原子对 HOMO 和 LUMO 的贡献情况见表 3。比较 HOMO 与 LUMO 的各类分子轨道成分,不难看出,各原子对 MO 轨道贡献差异明显,配合物 1 中,碳原子对 HOMO 贡献达 96%,其它原子的贡献很少。但 2 却主要是氧原子对 HOMO 贡献最大,大于 81%,其次是碳原子贡献 16%。4 类原子对 LUMO 贡献与 HOMO 比较发生较大变化。

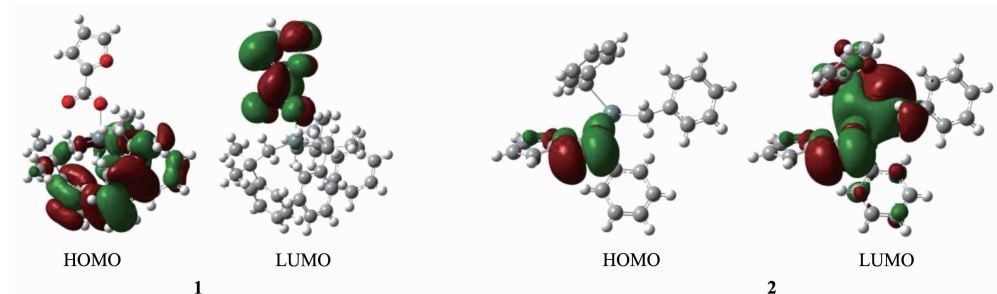


图 4 配合物的前沿分子轨道示意图

Fig.4 Schematic diagram of frontier MO for the complexes

表 3 前沿分子轨道组成(%) (LanL2DZ)

Table 3 Calculated some frontier molecular orbitals composition (%) of complexes at LanL2DZ level

Compd.	MO	$E / \text{a.u.}$	C	H	O	Sn
1	140HOMO	-0.241 55	96.26	1.62	0.28	1.81
	141LUMO	-0.032 52	66.95	0.58	27.10	5.35
2	104HOMO	-0.206 62	16.55	0.58	81.74	1.12
	105LUMO	-0.095 60	44.07	1.53	3.18	51.22

参考文献:

- [1] FENG Yong-Lan(冯泳兰), YU Jiang-Xi(庾江喜), KUANG Dai-Zhi(邝代治), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, **27**(9):1793-1797
- [2] CHEN Zhi-Min(陈志敏), ZHANG Fu-Xing(张复兴), WANG Jian-Qiu(王剑秋), et al. *Chemical Regents (Huaxue Shiji)*, **2006**, **28**(3):161-163,166
- [3] 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
- [4] TIAN Lai-Jin(田来进), ZHAO Yan-Xiang(赵燕翔), ZHENG Xiao-Liang(郑晓亮), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(12):2165-2169
- [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)*, **2009**, **25**(2):213-217

- Xuebao*), **2006**,**22**(7):1321-1326
- [6] YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Chuan-Hua(王传华), WANG Yong(王勇), et al. *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2002**,**23**(7):1309-1313
- [7] KUANG Dai-Zhi(邝代治), YU Jiang-Xi(庾江喜), YIN Du-Lin(尹笃林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(12):2303-2306
- [8] 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
- [9] LUO Yi-Ming(罗一鸣), JIANG Jiang-Ping(蒋江平), KUANG Dai-Zhi(邝代治), et al. *Chemical Regents(Huaxue Shiji)*, **2006**,**28**(10):583-586
- [10] Sun M L, Ruan B F, Zhang Q, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2011**,**696**:3180-3185
- [11] Zhang J H, Zhang R F, Ma C L, et al. *Polyhedron*, **2011**, **30**:624-631
- [12] Rehman A U, Hussain M, Rehman Z U, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2011**,**370**:27-35
- [13] Ruan B F, Tian Y P, Zhou H P, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2011**,**365**:302-308
- [14] Barba V, Zaragoza J, Hpfl H, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2011**,**696**:1949-1956
- [15] Zhang J H, Zhang R F, Ma C L, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2010**,**363**:3616-3618
- [16] Etaiw S E H, Sultan A S, Bendary M M E. *J. Organomet. Chem.*, **2011**,**696**:1668-1676
- [17] Du D F, Jiang Z J, Liu C L, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2011**,**696**:2549-2558
- [18] Shankar R, Jain A, Kohn G K, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2011**,**372**:108-114
- [19] Chandrasekhar V, Thirumoorthi R, Metre R K, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2011**,**696**:600-606
- [20] LUO Ning(罗宁), SUN Li-Juan(孙丽娟), LIU Zhi-Zhong(刘治中), et al. *Chinese J. Appl. Chem.(Yingyong Huaxue)*, **2000**,**17**(2):154-158
- [21] Tiekink E R T. *Appl. Organomet. Chem.*, **1991**,**5**(1):1-23
- [22] Deacon G B, Phillips R. *J. Coord. Chem. Rev.*, **1980**,**33**:227-250
- [23] KUANG Dai-Zhi(邝代治), CHEN Zhi-Min(陈志敏), ZHANG Fu-Xing(张复兴), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(11):1947-1951
- [24] KE Yi-Kan(柯以侃), DONG Hui-Ru(董慧茹). *Analysis Chemistry Handbook: Vol.3(分析化学手册:第三分册)*. Beijing: Chemical Industry Press, **1998**:932,935
- [25] LU Yong-Quan(卢湧泉), DENG Zhen-Hua(邓振华). *Practical Infrared Spectrum Analysis(实用红外光谱解析)*. Beijing: Publishing House of Electronics Industry Press, **1989**:242
- [26] Aeleen F, Michael J F. *Gaussian 98 User's Reference*, Gaussian, Inc., Carnegie Office Park, Bldg. 6 Pittsburgh, PA15106 USA.
- [27] KUANG Dai-Zhi(邝代治), FENG Yong-Lan(冯泳兰), ZHANG Fu-Xing(张复兴), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(12):2160-2164