

半夹芯式 16 电子化合物 $\text{CpCo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$ 与重氮乙酸乙酯及联烯三元反应体系

刘贵锋^{1,2} 燕红^{*,1}

(¹ 南京大学化学化工学院, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

(² 中国林科院林产化学工业研究所, 南京 210042)

摘要: 半夹芯式碳硼烷 16e 金属有机化合物 $\text{CpCo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$ 与重氮乙酸乙酯及联烯在室温下反应, 生成化合物 **1** 和 **2**。在化合物 **1** 和 **2** 中, 一分子重氮乙酸乙酯与一分子联烯以头-头方式插入 Co-B 键之间使碳硼烷 B(3)/(6) 位发生 B-H 键活化生成 B-C 键, 另有一分子重氮乙酸乙酯使 Co-S 断裂形成硫叶立德。分别采用红外、核磁、元素分析、质谱和单晶 X 射线衍射等表征方法对化合物 **1** 和 **2** 进行了结构表征。

关键词: 碳硼烷; 联烯; 重氮乙酸乙酯; B-H 键活化

中图分类号: O614.81+2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)03-0487-06

DOI: 10.11862/CJIC.2017.055

Reactivity of Half-Sandwich 16 Electron Compound $\text{CpCo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$ with Ethyl Diazoacetate and Allenes

LIU Gui-Feng^{1,2} YAN Hong^{*,1}

(¹State Key Laboratory of Coordination Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

(²Institute of Chemical Industry of Forest Products, Chinese Academy of Forestry, Nanjing 210042, China)

Abstract: The three-component reactions of the 16 electron half-sandwich complex $\text{CpCo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$ (Cp: cyclopentadienyl) with ethyl diazoacetate (EDA) and terminal allenes at ambient temperature lead to compounds **1** and **2**. In **1** and **2**, one EDA and one allene are inserted into Co-B bonds in a head-to-head mode making the hydrogen atom of the B (3)-H bond transform into the middle carbon of allene. One EDA molecule is also inserted into a Co-S bond to form a sulfide ylide. The new compounds **1** and **2** were characterized by NMR (¹H, ¹¹B, ¹³C), mass spectra, IR spectroscopy and elemental analysis, and their solid-state structures were further characterized by X-ray structural analysis. CCDC: 1517498, **1**; 1517499, **2**.

Keywords: carborane; allene; ethyl diazoacetate; B-H activation

过渡金属催化重氮化合物分解及其后续反应在有机合成中有着非常广泛的应用, 如 X-H(X=C, O, S, N 等)插入反应^[1], 环丙烯化反应^[2], 环丙烷化反应^[3]及叶立德的合成反应^[4]等, 为各种结构复杂分子的构建提供了简便方法。特别是过渡金属催化烯炔、

炔烃与重氮化合物的反应, 可得到具有立体选择性的环丙烯及环丙烷化合物^[2,5]。

16e 化合物 $\text{Cp}^*\text{CoS}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ($\text{Cp}^*=\text{Cp}, \text{Cp}^*$) 由于其金属中心电荷不饱和、含有活性金属-硫键以及碳硼烷固有的反应特性, 从而具有丰富的反应性^[6-14]。

收稿日期: 2016-12-03。收修改稿日期: 2016-12-16。

国家自然科学基金(No.21271102)资助项目。

*通信联系人。E-mail: hyan1965@nju.edu.cn

此前我们系统研究了 16e 金属有机化合物 $\text{CpCo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$ 催化重氮化合物与炔烃的反应,发现该反应体系中 16e 化合物 $\text{CpCo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$ 完全参与反应,形成六种结构新颖的碳硼烷金属有机化合物,且反应过程伴随着 B-H 键活化、Co-B 键形成、硫叶立德形成及 Co-S、Co-B 键之间的插入反应等有趣的化学反应^[15-16]。联烯作为含有 1,2-二烯官能团的化合物,在化学性质上与炔烃有一定的相似性,但因其结构中存在两套互相垂直的 π 轨道,且可以通过结构修饰引入 4 个不同的取代基来调控反应位点,从而使其反应更为复杂多样^[17]。本文中,我们对 16e 金属有机化合物 $\text{CpCo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$ 与重氮乙酸乙酯、联烯的三元反应体系进行研究,比较联烯与炔烃在该反应体系中的反应性差异,并研究不同取代基修饰对联烯化合物反应活性的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

半夹芯式 16e 化合物 $\text{CpCo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$ 按照文献^[18]方法合成,重氮乙酸乙酯按照文献^[19]合成,联烯酸乙酯、联烯基苯按照文献合成^[20]。

溶剂:在氮气氛围下用金属钠(石油醚,乙醚和四氢呋喃)或者氢化钙(二氯甲烷)干燥,使用前进行重蒸。合成过程采用标准 Schlenk 技术,并在氩气(BOC 级 Ar)气氛下进行。

元素 C、H 含量测定在 Perkin-Elmer 240C 和 elementar vario EL III 元素分析仪上进行。质谱 EIMS 由 Micromass GC-TOF(70 eV)质谱仪测定。核磁共振谱由 Bruker AM-500 型核磁共振仪 (500 MHz)

测定。红外光谱(IR)以固体 KBr 压片方法,采用 Vector-22 Bruker 型红外光谱仪($400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$)测定。单晶结构由 Bruker SMART Apex II 型 X 射线单晶衍射仪测定。

1.2 化合物 1 的合成

将含有联烯酸乙酯(112 mg, 1 mmol)以及 16e 化合物 $\text{CpCo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$ (66.0 mg, 0.2 mmol)的二氯甲烷溶液冷却至 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, 然后加入过量的重氮乙酸乙酯(0.1 mL, 1 mmol),反应搅拌 2 h。反应液颜色由红色迅速变为蓝色,然后慢慢变为紫色。抽干溶剂,硅胶柱层析分离,石油醚/乙酸乙酯的混合溶剂作为洗脱剂,分离得到棕色固体产物 **1**(图 1),产率:48%(58.9 mg)。熔点: $162\text{ }^{\circ}\text{C}$ (分解)。 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 1.33 (t, 3H, $J=7.0\text{ Hz}$, CH_3), 1.38 (t, 3H, $J=7.0\text{ Hz}$, CH_3), 1.43 (t, 3H, $J=7.0\text{ Hz}$, CH_3), 2.84 (d, 1H, $J=16\text{ Hz}$; $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2$), 3.92 (d, 1H, $J=16\text{ Hz}$; $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2$), 4.00 (d, 1H, $J=16\text{ Hz}$; S- CH_2), 4.07 (d, 1H, $J=16\text{ Hz}$; S- CH_2), 4.02 (d, 1H, $J=12\text{ Hz}$; $\text{O}=\text{C}-\text{CH}-\text{Co}$), 4.20 (m, 1H, O- CH_2), 4.32 (m, 4H, 2 O- CH_2), 4.40 (m, 1H, O- CH_2), 4.98 (s, 5H, Cp), 6.22 (d, 1H, $J=12\text{ Hz}$; CH-Co); $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 6.8 (1B), 4.8 (1B), 2.4 (1B), 0.2 (1B), -4.6 (3B), -6.8 (1B), -8.8 (1B), -11.0 (1B). $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 14.0, 14.1, 14.5 (CH_3), 39.6 (S- CH_2), 48.8 ($\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2$), 58.5 (Co-CH-C=O), 61.3, 61.4, 62.3 (O- CH_2), 74.2 (br, B-C-Co), 88.1 (Cp), 90.3, 106.2 (carborane), 100.7 (Co-CH), 167.9, 168.0, 175.4 (C=O); MS (70 eV): m/z 614.1 (M^+ , 7%); IR (KBr, cm^{-1}): 1 702, 1 731 (C=O), 2 568 (B-H)。元素分析按 $\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{B}_{10}\text{CoO}_6\text{S}_2$ 计算值 (%): C, 41.03; H, 5.74。实测值(%): C, 40.69; H, 5.61。

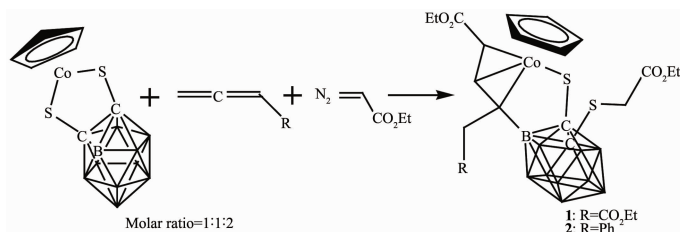


图 1 化合物 **1** 和 **2** 的合成

Fig.1 Synthesis of **1** and **2**

1.3 化合物 2 的合成

操作同上,反应物为重氮乙酸乙酯(0.1 mL, 1 mmol)、联烯基苯(116 mg, 1 mmol)和 16e 化合物 $\text{CpCo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$ (66.0 mg, 0.2 mmol),分离得到棕色化合物 **2**(图 1),产率 62%(76.6 mg)。熔点: $171\text{ }^{\circ}\text{C}$ (分

解)。 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 1.40 (t, 3H, $J=7.0\text{ Hz}$, CH_3), 1.45 (t, 3H, $J=7.0\text{ Hz}$, CH_3), 3.45 (d, 1H, $J=16\text{ Hz}$; Ph- CH_2), 4.17 (d, 1H, $J=16\text{ Hz}$; Ph- CH_2), 4.03 (d, 1H, $J=15\text{ Hz}$; S- CH_2), 4.12 (d, 1H, $J=15\text{ Hz}$; S- CH_2), 4.01 (d, 1H, $J=12\text{ Hz}$; $\text{O}=\text{C}-\text{CH}-\text{Co}$), 4.35 (m, 3H, 2 O-

CH_2), 4.41 (m, 1H, O- CH_2), 4.40 (m, 1H, O- CH_2), 4.99 (s, 5H, Cp), 6.27 (d, 1H, $J=12$ Hz; CH-Co), 7.28 (t, 1H, Ph), 7.34 (t, 2H, Ph), 7.47 (d, 2H, Ph); ^1H NMR: δ 5.2 (1B), 3.2 (1B), -0.8 (1B), -7.1 (5B), -11.5 (2B). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ 14.1, 14.5 (CH_3), 39.6 (S- CH_2), 49.8 (Ph- CH_2), 57.1 (Co-CH-C=O), 61.2, 62.3 (O- CH_2), 84.4 (br, B-C-Co), 88.0 (Cp), 91.3, 106.9 (carborane), 98.1 (Co-CH), 126.2, 128.3, 128.5, 141.0 (Ph), 167.9, 175.8 (C=O); MS (70 eV): m/z 618.4 (M^+ , 21%); IR ($\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$): 1 701, 1 730 (C=O), 2 580 (B-H)。元素分析按 $\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{B}_{10}\text{CoO}_4\text{S}_2$ 计算值(%): C, 46.59; H, 5.70。实测值(%): C, 46.32; H, 5.58。

1.4 晶体结构测定

选取大小尺寸分别为 0.32 mm×0.26 mm×0.24 mm (**1**)和 0.28 mm×0.24 mm×0.22 mm(**2**)的单晶置于 Bruker SMART Apex II 型 X 射线单晶衍射仪上,用石墨单色化的 Mo $K\alpha$ 射线 ($\lambda=0.071\ 073$ nm) 为光源,分别在 273、293 K 下,采用 ω - 2θ 扫描方式收集衍射数据。其衍射数据用 SAINT 程序进行还原处理^[21],用 SADABS 程序进行吸收校正^[22]。晶体结构解析采用 SHELXS-97^[23],结构精修采用 SHELXL-97^[24]。其它相关晶体学数据列于表 1。

CCDC: 1517498, **1**; 1517499, **2**。

表 1 化合物 **1**、**2** 的晶体和结构精修数据

Table 1 Crystal data and structure refinement for complexes **1** and **2**

	1	2
Chemical formula	$\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{B}_{10}\text{CoO}_6\text{S}_2$	$\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{B}_{10}\text{CoO}_4\text{S}_2$
Formula weight	614.64	618.67
Crystal system	Monoclinic	Orthorhombic
Space group	$P2_1/c$	$Pbca$
a / nm	1.142 72(9)	1.961 54(14)
b / nm	1.871 39(15)	1.522 46(11)
c / nm	1.487 88(12)	2.054 62(15)
β / ($^\circ$)	109.956 0(10)	
V / nm^3	2.990 7(4)	6.135 8(8)
Z	4	8
D_c / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.365	1.339
Absorption coefficient / mm^{-1}	0.749	0.726
$F(000)$	1 272	2 560
θ range / ($^\circ$)	1.82~26.00	1.96~26.00
Reflns collected	16 265($R_{\text{int}}=0.070$ 7)	31 993($R_{\text{int}}=0.063$ 9)
Indep. reflns	5 865	6 035
Reflns obs. [$I>2\sigma(I)$]	3 229	3 908
Data, restr., paras	5 865, 13, 364	6 035, 0, 372
GOF	0.935	1.031
R_1, wR_2 [$I>2\sigma(I)$]	0.045 0, 0.056 6	0.047 5, 0.104 4
R_1, wR_2 (all data)	0.092 5, 0.061 2	0.077 7, 0.113 9
Largest peak and hole / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	336, -369	461, -564

表 2 化合物 **1** 和 **2** 的部分键长(nm)和键角($^\circ$)

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

1					
Co(1)-C(3)	0.216 5(3)	Co(1)-C(4)	0.200 6(3)	Co(1)-C(5)	0.206 6(3)
C(3)-C(4)	0.141 9(4)	C(4)-C(5)	0.139 0(4)	C(1)-C(2)	0.179 6(4)
Co(1)-S(2)	0.2273 3(8)	Co(1)-Cp	0.168 8(1)		

Continued Table 2

C(2)-S(2)-Co(1)	104.37(9)	C(3)-C(4)-Co(1)	76.30(17)	C(4)-C(5)-Co(1)	67.75(17)
C(3)-Co(1)-S(2)	92.51(8)	C(4)-C(3)-Co(1)	64.17(15)	C(4)-Co(1)-C(5)	39.87(10)
C(4)-Co(1)-C(3)	39.54(10)	C(5)-Co(1)-C(3)	72.53(11)	C(5)-C(4)-Co(1)	72.38(16)
2					
Co(1)-C(3)	0.220 6(3)	Co(1)-C(4)	0.199 9(3)	Co(1)-C(5)	0.206 7(3)
C(3)-C(4)	0.141 7(4)	C(4)-C(5)	0.140 0(4)	C(1)-C(2)	0.181 8(4)
Co(1)-S(2)	0.226 38(8)	Co(1)-Cp	0.169 4(2)		
C(2)-S(2)-Co(1)	104.77(10)	C(3)-C(4)-Co(1)	78.40(16)	C(4)-C(5)-Co(1)	67.28(15)
C(5)-C(4)-C(3)	126.3(2)	C(4)-C(3)-Co(1)	62.60(15)	C(4)-Co(1)-C(5)	40.23(10)
C(4)-Co(1)-C(3)	38.99(10)	C(5)-Co(1)-C(3)	71.97(11)	C(5)-C(4)-Co(1)	72.49(17)

2 结果与讨论

2.1 化合物 1 和 2 的结构表征

将 16e 化合物 $\text{CpCoS}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ 与相应联烯的二氯甲烷溶液分别降温至 $-18\text{ }^\circ\text{C}$, 然后加入重氮乙酸乙酯, 反应混合物搅拌 2 h 至室温, 2 种联烯化合物表现出相似的反应性, 得到化合物 **1** 和 **2** (图 1), 其晶体结构如图 2 所示, 部分键长和键角数据列于表 2。从化合物的分子结构图可以看出, 在该类化合物的结构中, 一分子重氮乙酸乙酯与一分子联烯在 Co-B 键之间发生偶联反应, 以头-头方式连接成键 (C(4)-C(5)), 键长分别为 0.139 0、0.140 0 nm。碳硼烷上 B(3)/(6) 位发生 B-H 键活化反应, 并且硼原子与联烯中位于中部的碳原子形成 B-C 键 (C(3)-B(3)), 键长分别为 0.158 2、0.157 6 nm。中心 Co 原子和重氮乙酸乙酯端基碳原子以及联烯端基上的 2 个碳原子相连, 形成 2 个以 Co(1)-C(4) 键耦合在一起的三元金属

杂环 (Co(1)C(4)C(5)、Co(1)C(3)C(4)), 2 个平面之间的二面角夹角分别为 44.4° 、 45.7° 。中心钴原子与 C(3)、B(3)、C(2)、S(2) 原子几乎处于同一平面, 共平面性偏差分别为 0.000 95、0.001 29 nm, 中心钴原子到 Cp 环的距离分别为 0.168 8、0.169 4 nm。结构中新生成的三元金属杂环 (Co(1)C(3)C(4)) 与五元金属杂环 (Co(1)C(3)B(3)C(2)S(2)) 共用 1 个 Co(1)-C(3) 键, 2 个平面之间的二面角夹角分别为 60.1° 、 59.8° 。另外, 尚有一分子重氮乙酸乙酯参与反应, 在 Co(1)-S(1) 键断裂后与硫原子相连形成硫叶立德。

我们还通过核磁共振对化合物结构进行了表征, 并采用 ^1H - ^{13}C 二维核磁共振实验对该化合物的分子结构进行了详细指认。在 ^1H NMR 核磁共振谱图中, $\text{O}=\text{C}-\text{CH}-\text{Co}$ 基团表现为化学位移 4.02 附近的双峰 ($J=12\text{ Hz}$)、 $\text{CH}-\text{Co}$ 基团表现为化学位移 6.20 附近的双峰 ($J=12\text{ Hz}$), 偶合常数为 $J=16\text{ Hz}$ 的双峰为 $\text{S}-\text{CH}_2$ 基团的特征峰。在 ^{13}C NMR 核磁谱图中, 化学

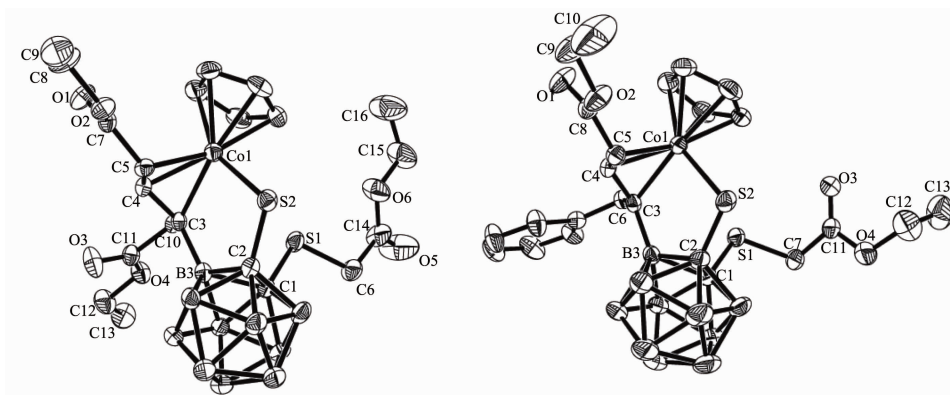


图 2 化合物 1 和 2 的椭球几率 30% 分子结构图

Fig.2 Molecular structures of complex **1** and **2** with 30% probability ellipsoids

位移 39.6 处为 S-CH_2 基团的特征峰,化学位移分别在 74.2、84.4 处的宽峰为 B-C-Co 基团碳原子的特征峰, O=C-CH-Co 基团碳原子的化学位移分别为 58.5、57.1, Co-CH 基团碳原子表现为化学位移分别在 100.7、98.1 处的峰。由此可见,化合物的核磁数据与晶体结构完全一致。

此前我们报导了半夹芯式 16e 化合物 $\text{CpCo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$ 与重氮乙酸乙酯以及炔烃的三元反应体系,在此基础上研究了不同官能团对炔烃反应活性的影响,得到了化合物 **1** 和 **2** 的结构类似物^[15-16]。通过对照反应我们发现,在该反应体系中,联烯和炔烃表现出一定的反应相似性。

2.2 联烯结构对其反应活性的影响

尽管联烯与炔烃在化学性质上有一定的相似性,但联烯化合物还有其自有的特色,诸如联烯可以通过取代基修饰来丰富其化学反应性^[17]。在该反应体系中,我们研究了不同结构类型修饰对联烯反应特性的影响。通过实验我们发现,非单取代基联烯在该反应体系中不参与反应,只得到重氮乙酸乙酯与

16e 化合物 $\text{CpCo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$ 二元体系反应的产物^[10],如化合物 **3** 和 **4**(图 3),表明在该反应体系中,联烯化合物的反应活性受空间位阻效应影响。

2.3 可能的反应机理

在对炔烃、16e 化合物以及重氮乙酸乙酯三元反应体系研究的基础上,并根据实验事实验证,我们提出了该反应体系中化合物形成的可能反应机理。首先,一分子 EDA 插入到一个 Co-S 键之间生成化合物 **I**,我们分离得到了该化合物并对其结构进行了表征^[10]。在化合物 **I** 中,金属中心能够靠近碳硼烷而使碳硼烷上的 B-H 键活化而生成中间体 **II**,在中间体 **II** 中,一分子的 EDA 插入到另一个 Co-S 键,使 Co-S 键发生断裂而形成硫叶立德。另外,金属中心与硼原子相连形成 Co-B 键。等物质的量的联烯化合物插入到 Co-B 键之间形成中间体 **IV**,该类化合物经过硫叶立德的单键重排而生成化合物 **1** 和 **2**,与之前报导炔烃三元体系反应类似^[15-16]。需要注意的是,联烯的空间位阻效应影响了联烯的插入方式,使硼原子与联烯化合物结构中中间的碳原子相连。

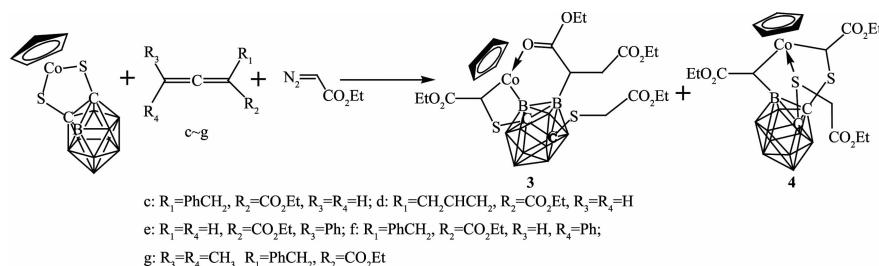


图 3 多取代联烯的反应活性^[10]

Fig.3 Reactivity of multi-substituted allenes^[10]

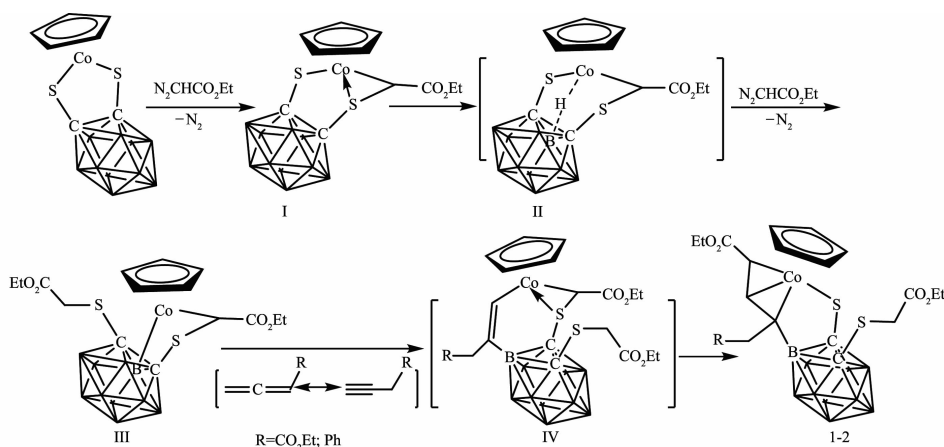


图 4 化合物 **1**、**2** 可能的形成机理

Fig.4 Mechanism proposed for the formation of **1** and **2**

参考文献:

- [1] Díaz-Requejo M M, Pérez P J. *Chem. Rev.*, **2008**,**108**:3379-3394
- [2] Marek I, Simaan S, Masarwa A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**,**46**:7364-7376
- [3] Brackmann F, Meijere A. *Chem. Rev.*, **2007**,**107**:4493-4537
- [4] Ma M, Wang J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**:15016-15017
- [5] Lebel H, Marcoux J F, Charette A B, et al. *Chem. Rev.*, **2003**, **103**:977-1050
- [6] Meng X, Wang F S, Jin G X, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, **254**:1260-1272
- [7] Xu B H, Peng X Q, Yan H, et al. *Chem. Eur. J.*, **2008**,**14**: 9347-9356
- [8] Li Y G, Jiang Q B, Yan H, et al. *Inorg. Chem.*, **2010**,**49**:4-6
- [9] Li Y G, Jiang Q B, Yan H, et al. *Inorg. Chem.*, **2010**,**49**: 3911-3917
- [10] Liu G F, Hu J R, Yan H, et al. *Inorg. Chem.*, **2011**,**50**: 4187-4194
- [11] Zhong W, Liu G F, Yan H, et al. *Organometallics*, **2012**,**31**: 6658-6668
- [12] Zhang R, Zhu L, Yan, H, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2015**, **798**:152-159
- [13] Wang Z J, Ye H D, Yan H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, **135**:11289-11298
- [14] Zhang R, Zhu L, Yan H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, **134**:10341-10344
- [15] Dai H M, Liu G F, Yan H, et al. *Organometallics*, **2015**,**35**: 1488-1496
- [16] Liu G F, Yan H. *Organometallics*, **2015**,**34**:591-598
- [17] Ma S. *Chem. Rev.*, **2005**,**105**:2829-2872
- [18] Searle N E. *Org. Synth.*, **1963**,**4**:424-426
- [19] Buono G. *Tetrahedron Lett.*, **1972**,**13**:3257-3259
- [20] Ma S, Hou H R, Wang G, et al. *Synthesis*, **2002**,**12**:1643-1645
- [21] SAINT-Plus, Version 6.02, Bruker Analytical X-ray System, Madison, WI, **1999**.
- [22] Sheldrick G M. *SADABS, Program for Empirical Absorption Correction*, University of Göttingen, Germany, **1998**.
- [23] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1990**.
- [24] Sheldrick, G M. *SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.