

## 对苯二甲酰双环戊二烯基锡钼(钨)异多核 金属配合物的合成与晶体结构

唐良富<sup>\* , a</sup> 柴建方<sup>a</sup> 赵书斌<sup>a</sup> 王积涛<sup>a</sup> 曹秀英<sup>b \*</sup>

(<sup>a</sup> 南开大学化学系 天津 300071)

(<sup>b</sup> 天津市科学技术信息研究所 天津 300074)

**摘要** 通过对苯二甲酰双环戊二烯基三羰基钼(钨)负离子与有机锡的反应, 合成了一系列的对苯二甲酰双环戊二烯基锡钼(钨)异多核金属配合物, 并用 IR, <sup>1</sup>H NMR 和元素分析对其进行表征。结果表明, 环戊二烯上的拉电子取代基极大地减弱金属负离子的亲核性, 对苯二甲酰双环戊二烯基三羰基钼(钨)负离子与 R<sub>n</sub>SnCl<sub>4-n</sub> (R = Ph, Me, Et; n = 2, 3) 反应时, 仅有一个氯原子被金属负离子所取代。用 X 射线单晶衍射测定了化合物 { p<sup>-</sup> [(Ph<sub>3</sub>Sn)(CO)<sub>3</sub>MoC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C(O)]<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> } 的晶体结构。该晶体为单斜晶系, 空间群为 C2/c, 晶胞参数为: a = 3.4209(10) nm, b = 1.1329(3) nm, c = 1.4214(4) nm, β = 104.466(5) °, V = 5.334(3) nm<sup>3</sup>, Z = 4, R = 0.033。两个 SnMo 结构单元处于桥连苯基的反位。

**关键词** 环戊二烯基, 异多核金属化合物, B 金属羰基化合物, 锡, 晶体结构

## Synthesis and Crystal Structure of Terephthaloyl Bridging Cyclopentadienyl M-Sn( ) Bonded Heterometallic Complexes

TANG, Liang-Fu<sup>\* , a</sup> CHAI, Jian-Fang<sup>a</sup> ZHAO, Shu-Bin<sup>a</sup>  
WANG, Ji-Tao<sup>a</sup> CAO, Xiu-Ying<sup>b</sup>

(<sup>a</sup> Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

(<sup>b</sup> Tianjin Institute of Scientific and Technical Information, Tianjin 300074)

**Abstract** A series of heterometallic complexes have been synthesized by the reaction of the dianions { p<sup>-</sup> [(CO)<sub>3</sub>MC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C(O)]<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> }<sup>2-</sup> (M = Mo, W) with R<sub>n</sub>SnCl<sub>4-n</sub> (R = Ph, Me, Et; n = 2, 3) in 1/2 or 1/1 ratio, and characterized by elemental analysis, <sup>1</sup>H NMR and IR spectroscopy. The electron-withdrawing groups on the cyclopentadienyl rings greatly decrease the nucleophilicity of the metallic anions. Thus, only one chlorine atom on tin compound was replaced by the metallic anion when the dianions reacted with SnR<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The crystal structure of { p<sup>-</sup> [(Ph<sub>3</sub>Sn)(CO)<sub>3</sub>MoC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C(O)]<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> } was determined by X-ray structure analysis, which is monoclinic, space group C2/c with unit cell parameters: a = 3.4209(10) nm, b = 1.1329(3) nm, c = 1.4214(4) nm, β = 104.466(5) °, V = 5.334(3) nm<sup>3</sup>, Z = 4, R = 0.033. The central metal of Mo adopts a 3/4 piano stool structure, and two SnMo units are in trans position of the bridging phenyl group.

**Keywords** cyclopentadienyl, heterometallic complex, B carbonyl complex, tin, crystal structure

环戊二烯作为金属有机化学中最重要的配体之一, 对过渡金属有机化学的发展起了重要作用。近年

来, 取代环戊二烯代替环戊二烯作为过渡金属配体发展尤其迅速, 每年都有大量取代环戊二烯化合物

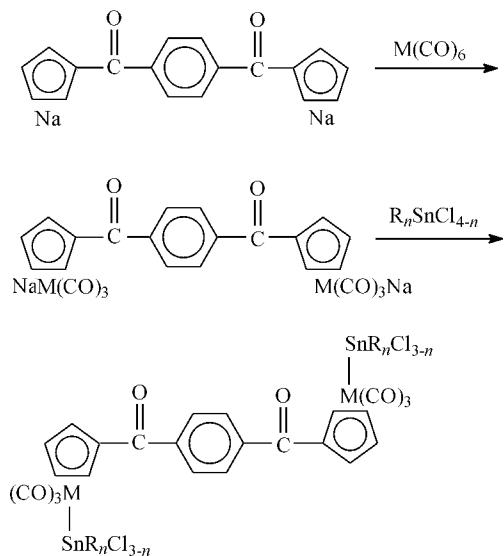
\* E-mail: tanglf@eyou.com

Received November 27, 2001; revised January 20, 2002; accepted March 28, 2002.

国家自然科学基金(No. 20172029, 29972026)资助项目。

被合成<sup>[1,2]</sup>。环戊二烯环上取代基的电子效应和空间因素极大地影响化合物的物理化学性质,也影响其催化活性<sup>[1]</sup>。近年来有关桥连双环戊二烯基B金属化合物的研究也相当活跃<sup>[3~6]</sup>,这些结构新颖的杂多核金属大环及簇合物表现出了有趣的物理化学特性,如它们的碱金属离子配合物的氧化还原峰电位减小,簇核变得更易被氧化<sup>[7]</sup>。

M—Sn键合的杂多核体系对烯烃的易位、复分解及烯烃与炔烃的聚合等反应都具有明显的催化作用<sup>[2,8]</sup>,这类配合物的合成与表征仍然是金属有机化学比较活跃的领域之一。我们在已有的研究基础上<sup>[9]</sup>,研究了对苯二甲酰双环戊二烯三羰基钼(钨)负离子与有机锡的反应,合成了一系列桥连M—Sn杂多核金属有机配合物。反应如Scheme 1所示。



Scheme 1

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

所用溶剂均经去水除氧处理,所有反应都在氩气保护下进行。<sup>1</sup>H NMR采用Bruker AC-P200型核磁共振仪测定,<sup>1</sup>CDCl<sub>3</sub>为溶剂;IR在Nicolet FT-IR 170SX型光谱仪上,用KBr压片测定;元素分析使用Perkin-Elmer 240C型分析仪测定。对苯二甲酰双环戊二烯基二钠按文献[5]方法合成。

### 1.2 化合物1~4的合成

对苯二甲酰双环戊二烯基二钠0.34 g (1.1 mmol)加到Mo(CO)<sub>6</sub>(0.53 g, 2 mmol)的20 mL THF溶液中,搅拌回流20 h,得到黑红色的对苯二甲酰双环戊二烯基三羰基钼二钠溶液,冷却至室温。向上述溶液中加入2 mmol的有机锡氯化物,室温搅拌过夜。减压下除去溶剂,残渣通过硅胶柱分离,用CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>淋洗,收集黄绿色组分。再次减压除去溶剂,得黄绿色固体,用CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/石油醚(60~90)重结晶,得到黄绿色晶体。实验结果如下:

**1:**产率54%; <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): 5.37, (t, 4H), 5.83 (t, 4H), 7.32 (m, 18H), 7.50 (m, 12H), 7.72 (m, 4H); IR(KBr): 1997.3 (vs), 1932.8 (s), 1903.2 (vs, MCO), 1657.4 (s, C=O) cm<sup>-1</sup>. Anal. calcd for C<sub>60</sub>H<sub>42</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Sn<sub>2</sub>: C 54.54, H 3.18; found C 54.49, H 3.57.

**2:**产率53%; <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): 0.92 (s, 12H), 5.58, (t, 4H), 6.01 (t, 4H), 7.85 (m, 4H); IR(KBr): 2006.5 (vs), 1943.8 (s), 1911.4 (vs, MCO), 1643.2 (s, C=O) cm<sup>-1</sup>. Anal. calcd for C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Sn<sub>2</sub>: C 33.97, H 2.43; found C 33.87, H 2.23. 对苯二甲酰双环戊二烯基三羰基钼二钠与Me<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>的摩尔比为1:1仍得到相同的产物。

**3:**产率47%; <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): 5.65, (t, 4H), 6.00 (t, 4H), 7.38 (m, 12H), 7.60 (m, 8H), 7.81 (m, 4H); IR(KBr): 2018.6 (vs), 1956.0 (s), 1923.6 (vs, MCO), 1661.7 (s, C=O) cm<sup>-1</sup>. Anal. calcd for C<sub>48</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Sn<sub>2</sub>: C 46.56, H 2.59; found C 46.92, H 2.67. 对苯二甲酰双环戊二烯基三羰基钼二钠与Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>的摩尔比为1:1仍得到相同的产物。

**4:**产率56%; <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): 1.33 (t, 12H), 1.56 (q, 8H), 5.59, (t, 4H), 6.01 (t, 4H), 7.84 (m, 4H); IR(KBr): 2006.9 (vs), 1948.5 (s), 1899.4 (vs, MCO), 1651.6 (s, C=O) cm<sup>-1</sup>. Anal. calcd for C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Sn<sub>2</sub>: C 36.74, H 3.06; found C 36.95, H 3.48.

### 1.3 化合物5~8的合成

对苯二甲酰双环戊二烯基二钠0.34 g (1.1 mmol)加到W(CO)<sub>6</sub>(0.70 g, 2 mmol)的20 mL Diglyme溶液中,搅拌回流6 h,得到黑红色的对苯二甲酰双环戊二烯基三羰基钨二钠溶液,冷却至室温。向上述溶液中加入2 mmol的有机锡氯化物,室温搅拌过夜。产物的后处理与化合物1~4的相同。实验结果如下:

**5:**产率 45 %;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) : 5.47, (t, 4H), 5.85 (t, 4H), 7.30 (m, 18H), 7.47 (m, 12H), 7.72 (m, 4H); IR (KBr) : 1992.6 (vs), 1924.3 (s), 1895.3 (vs, MCO), 1661.6 (s, C=O)  $\text{cm}^{-1}$ . Anal. calcd for  $\text{C}_{60}\text{H}_{42}\text{O}_8\text{Sn}_2\text{W}_2$ : C 48.13, H 2.81; found C 48.57, H 3.17.

**6:**产率 41 %;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) : 0.94 (s, 12H), 5.69, (t, 4H), 6.06 (t, 4H), 7.87 (m, 4H); IR (KBr) : 2004.9 (vs), 1939.8 (s), 1889.3 (vs, MCO), 1647.5 (s, C=O)  $\text{cm}^{-1}$ . Anal. calcd for  $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{O}_8\text{Sn}_2\text{W}_2 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : C 28.32, H 2.07; found C 28.37, H 2.43.

**7:**产率 42 %;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) : 5.65, (t, 4H), 6.03 (t, 4H), 7.36 (m, 12H), 7.57 (m, 8H), 7.80 (m, 4H); IR (KBr) : 2014.3 (vs), 1947.0 (s), 1913.2 (vs, MCO), 1664.9 (s, C=O)  $\text{cm}^{-1}$ . Anal. calcd for  $\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{O}_8\text{Sn}_2\text{W}_2$ : C 40.76, H 2.26; found C 40.38, H 2.49.

**8:**产率 48 %;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) : 1.31 (t, 12H), 1.54 (q, 8H), 5.70, (t, 4H), 6.05 (t, 4H), 7.85 (m, 4H); IR (KBr) : 2013.0 (vs), 1940.0 (s), 1892.4 (vs, MCO), 1657.3 (s, C=O)  $\text{cm}^{-1}$ . Anal. calcd for  $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{O}_8\text{Sn}_2\text{W}_2$ : C 31.45, H 2.62; found C 31.19, H 2.73.

#### 1.4 化合物 1 的晶体结构测定

适合于 X 射线结构分析的单晶从二氯甲烷/己烷中于 -10 下得到. 从中选取 0.35 mm  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.20 mm 的淡黄色透明晶体用于单晶结构分析. 在 293(2) K 下, Bruker SMART CCD 衍射仪上, 使用经过石墨单色器单色化的 Mo K 射线 ( $\lambda = 0.071073$  nm), 以  $/2$  扫描方式, 在  $1.90^\circ \sim 26.42^\circ$  范围内共收集到 5460 个独立反射 ( $R_{\text{int}} = 0.043$ ), 其中 3418 个为可观察反射 [ $I > 2(I)$ ]. 晶体结构用 Bruker SHELLXL 程序包求解, 非氢原子坐标用直接法解出, 最小二乘法对非氢原子进行各向异性温度因子修正. 最小偏差因子  $R = 0.033$ ,  $R_w = 0.054$ ,  $S = 0.956$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成与性质

通过盐消除反应可以很方便地得到杂多核金属化合物. 未取代环戊二烯基金属负离子或环戊二烯基上带有供电子取代基的金属负离子与二芳基二卤化锡反应时, 一步就能形成  $\text{M}-\text{Sn}-\text{M}$  三核化合物, 很

难控制反应停留在双核化合物的阶段<sup>[2]</sup>. 但是, 如果环戊二烯环上带有拉电子取代基, 如甲酰基<sup>[10]</sup>、乙酰基<sup>[11]</sup>, 即使让金属负离子大大过量, 亲电底物锡上卤素均只能被取代一个形成双核化合物. 本文中我们用对苯二甲酰桥连的环戊二烯基金属负离子与有机锡氯化物反应, 得到了相似的结果. 不论投料比是 1:1 还是 1:2, 均只得到了 1:2 的产物 1~8, 既没有得到长链的金属有机高分子  $\{p[(\text{Ph}_2\text{Sn})-(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})]_2\text{C}_6\text{H}_4\}_n$ , 也没有得到环状的化合物  $\{p[(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})]_2\text{C}_6\text{H}_4\}_\text{SnPh}_2$ <sup>[12]</sup>. 这表明环戊二烯上的拉电子取代基明显地降低了环戊二烯金属负离子的亲核性. 同时在形成  $\text{M}-\text{Sn}$  键之后, 无论在空间因素或是电子效应上都不利于另一分子金属负离子取代剩余的一个氯原子. 这也与丁二酰桥连的环戊二烯基金属负离子与有机锡卤化物反应相类似<sup>[9]</sup>. 所有化合物在固态下对空气是稳定的, 它们在卤代烃中有中等程度的溶解度, 易溶于极性更强的丙酮.

化合物 1~8 均含有六个金属羰基和两个酮羰基, 但是它们的红外吸收只表现为三个典型的金属羰基伸缩振动吸收 ( $1890 \sim 2020 \text{ cm}^{-1}$ ) 和一个共轭的脂肪羰基吸收 ( $1640 \sim 1670 \text{ cm}^{-1}$ ). 表明这些化合物可能是对称的, 这一点可以从化合物 1 的单晶结构中得到证实. 与丁二酰桥连的多金属化合物相比, 金属羰基红外吸收没有明显的变化, 但酮羰基由于更好的共轭作用而向低波数发生了显著的位移<sup>[9]</sup>.

对苯二甲酰桥苯环上的质子由于受两个羰基拉电子作用, 化学位移移向了低场, 要比普通苯环上质子的化学位移高. 两个环戊二烯环上的质子是等价的, 但被裂分为两组峰, 化学位移  $\delta_\text{H}$  相差大约 0.4. 在化合物 2~4 和 6~8 中, 由于锡原子上连有一个氯原子, 这些化合物中环戊二烯质子的化学位移比化合物 1 或 5 中的高. 这可能是由于氯原子的拉电子作用通过  $\text{Sn}-\text{C}$  键的诱导所致<sup>[13]</sup>.

### 2.2 晶体结构分析

X 射线衍射的结果表明, 化合物 1 的晶体组成  $\text{C}_{60}\text{H}_{42}\text{Mo}_2\text{O}_8\text{Sn}_2$ ,  $M_r = 1320.20$ , 晶体为单斜晶系, 空间群为  $C2/c$ ,  $a = 3.4209(10)$  nm,  $b = 1.1329(3)$  nm,  $c = 1.4214(4)$  nm,  $\alpha = 104.466(5)^\circ$ ,  $V = 5.334(3)$   $\text{nm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $D_c = 1.644 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 2600$ ,  $\mu = 1.440 \text{ mm}^{-1}$ .

化合物的键长和键角数据列于表 1, 原子坐标和各向异性热参数见表 2, 分子结构见图 1, 晶胞图见图 2. 该化合物中, 锡原子为 7 配位的 3~4“钢琴四腿椅”(piano-stool) 结构<sup>[14]</sup>. 两个  $\text{SnMo}$  结构单元处于

表1 化合物1的部分键长(nm)及键角(°)

Table 1 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for compound 1

Mo(1) —C(1)	0.1951(5)	Mo(1) —Sn(1)	0.28202(6)
Mo(1) —C(3)	0.1971(5)	Mo(1A) —Sn(1A) <sup>a</sup>	0.28202(6)
Mo(1) —C(2)	0.1977(4)	C(1) —O(1)	0.1154(5)
Mo(1) —C(7)	0.2329(3)	C(2) —O(2)	0.1139(4)
Mo(1) —C(5)	0.2358(4)	C(3) —O(3)	0.1153(4)
Sn(1) —C(25)	0.2142(4)	C(9) —O(4)	0.1211(4)
Sn(1) —C(19)	0.2151(4)	C(9) —C(10)	0.1504(5)
Sn(1) —C(13)	0.2154(4)	C(8) —C(9)	0.1489(5)
C(1) —Mo(1) —C(3)	77.5(1)	O(1) —C(1) —Mo(1)	175.6(4)
C(1) —Mo(1) —C(2)	102.5(1)	O(2) —C(2) —Mo(1)	176.9(4)
C(3) —Mo(1) —C(2)	79.0(1)	O(3) —C(3) —Mo(1)	179.4(5)
C(2) —Mo(1) —Sn(1)	72.2(1)	C(1) —Mo(1) —Sn(1)	70.5(1)
C(25) —Sn(1) —C(19)	109.8(1)	C(3) —Mo(1) —Sn(1)	130.3(1)
C(25) —Sn(1) —C(13)	102.3(1)	C(7) —C(8) —C(9)	130.2(3)
C(19) —Sn(1) —C(13)	103.1(1)	C(4) —C(8) —C(9)	122.8(4)
C(25) —Sn(1) —Mo(1)	116.8(1)	O(4) —C(9) —C(10)	119.3(4)
C(19) —Sn(1) —Mo(1)	107.2(1)	C(8) —C(9) —C(10)	119.9(3)
C(13) —Sn(1) —Mo(1)	116.8(1)	O(4) —C(9) —C(8)	120.8(4)

<sup>a</sup> Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: -x, -y, -z

表2 化合物1的原子坐标( $\times 10^4$ )及热参数( $\times 10 \text{ nm}^2$ )Table 2 Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\times 10 \text{ nm}^2$ ) of compound 1

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})^a$
Mo(1)	880(1)	3879(1)	1560(1)	41(1)
Sn(1)	1426(1)	2293(1)	2737(1)	48(1)
C(1)	616(1)	3086(4)	2454(3)	71(1)
O(1)	437(1)	2641(4)	2945(3)	128(2)
C(2)	1303(1)	4820(3)	2447(3)	53(1)
O(2)	1539(1)	5407(3)	2936(2)	80(1)
C(3)	554(1)	5155(4)	1923(3)	64(1)
O(3)	365(1)	5899(3)	2143(3)	104(1)
C(4)	571(1)	4286(3)	-76(3)	50(1)
C(5)	982(1)	4504(4)	57(3)	57(1)
C(6)	1192(1)	3443(4)	318(3)	52(1)
C(7)	905(1)	2543(3)	332(3)	48(1)
C(8)	516(1)	3063(3)	82(3)	42(1)
C(9)	112(1)	2529(3)	17(3)	51(1)
O(4)	-181(1)	3146(2)	-28(2)	75(1)
C(10)	66(1)	1209(3)	14(3)	41(1)
C(11)	272(1)	68(3)	-470(3)	50(1)
C(12)	209(1)	-729(3)	-474(3)	47(1)
C(13)	1215(1)	516(3)	2831(3)	55(1)
C(14)	864(2)	37(4)	2281(3)	78(2)
C(15)	774(2)	-1147(4)	2370(4)	92(2)
C(16)	1030(2) P	-1857(4)	3024(4)	78(2)
C(17)	1380(2)	-1393(4)	3571(4)	73(1)
C(18)	1470(1)	-216(4)	3485(3)	66(1)

续表

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})^a$
C(19)	1922(1)	2065(4)	2076(3)	58(1)
C(20)	1970(2)	990(5)	1654(3)	80(2)
C(21)	2272(2)	819(6)	1176(4)	103(2)
C(22)	2527(2)	1719(8)	1108(4)	112(3)
C(23)	2481(2)	2802(6)	1504(4)	103(2)
C(24)	2182(2)	2971(4)	1985(3)	75(1)
C(25)	1650(1)	2764(4)	4235(3)	58(1)
C(26)	1997(2)	3394(5)	4573(4)	106(2)
C(27)	2140(2)	3688(7)	5541(5)	142(3)
C(28)	1937(3)	3326(7)	6181(5)	129(3)
C(29)	1596(2)	2696(6)	5901(4)	112(2)
C(30)	1449(2)	2421(4)	4916(4)	83(2)

<sup>a</sup>  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor

桥连苯基的反位,并且具有  $C_2$  对称性。Mo—Sn 键长为 0.28202(6) nm, 明显小于它们的共价半径之和 (0.139 nm + 0.161 nm)<sup>[15]</sup>, 表明 Mo—Sn 之间可能具有部分多重键性质。该键长也比非桥连的环戊二烯衍生物  $\text{CH}_3\text{COC}_5\text{H}_4\text{Mo}(\text{CO})_3\text{SnPh}_2\text{Cl}$  [0.27683(6) nm]<sup>[11]</sup>, 及 2,4-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NHN=C(CH<sub>3</sub>)C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Mo-(CO)<sub>3</sub>SnCl<sub>3</sub> [0.27040(7) nm]<sup>[16]</sup> 中的 Mo—Sn 键长. 3 个金属簇基的 C—O 键长分别为 0.1154(5), 0.1139(4) 和 0.1153(4) nm, Mo—C 键长分别为 0.1951(5), 0.1977(4) 和 0.1971(5) nm. Mo(1) —C(1) —O(1)

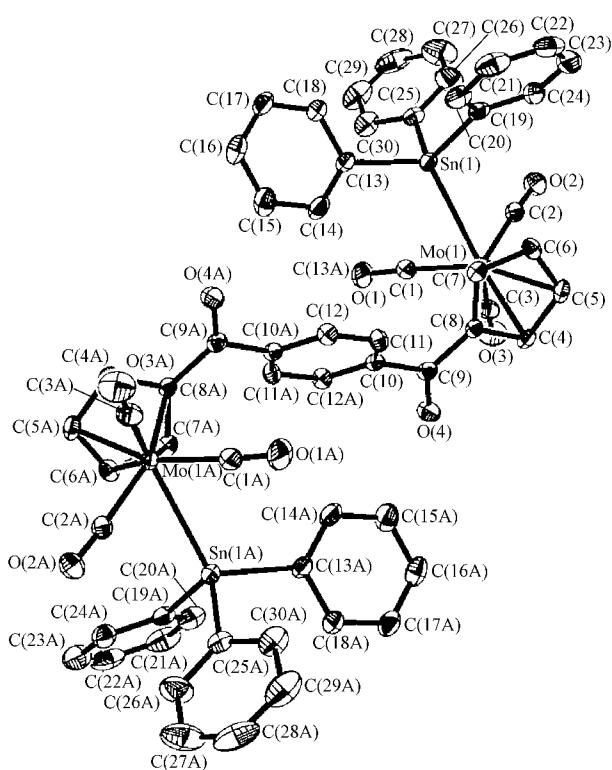


图1 化合物1的分子结构图

Figure 1 The molecular structure of compound 1

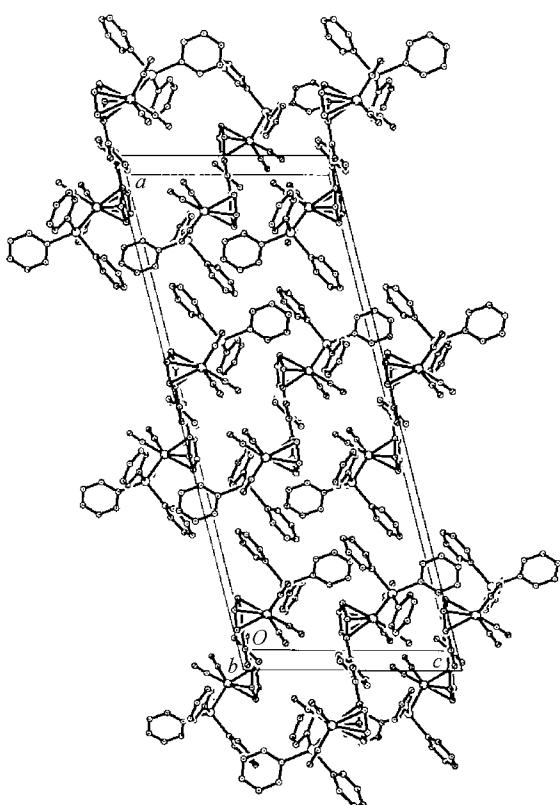


图2 化合物1的晶胞图

Figure 2 The crystal cell of compound 1

和  $\text{Mo}(1)-\text{C}(2)-\text{O}(2)$  分别是  $175.6(4)$  和  $176.9(4)$   $^\circ$ , 偏离  $180^\circ$ , 且偏向环戊二烯平面, 这可能是由于它们与锡上苯基的排斥作用所致。 $\text{Sn}-\text{C}(25)$ ,  $\text{Sn}-\text{C}(19)$  和  $\text{Sn}-\text{C}(13)$  键长分别为  $0.2142(4)$ ,  $0.2151(4)$  和  $0.2154(5)$  nm, 锡为四配位的扭曲四面体构型。

两个环戊二烯平面几乎平行, 且与对苯二甲酰桥的苯环平面成  $45.65$  的夹角。 $\text{O}(4)$  和  $\text{C}(9)$  偏离  $\text{C}(4)$ ,  $\text{C}(5)$ ,  $\text{C}(6)$ ,  $\text{C}(7)$ ,  $\text{C}(8)$  所组成的平面仅有  $0.00807$  和  $0.01088$  nm, 但显著地偏离  $\text{C}(10)$ ,  $\text{C}(11)$ ,  $\text{C}(12)$ ,  $\text{C}(10\text{A})$ ,  $\text{C}(11\text{A})$ ,  $\text{C}(12\text{A})$  所组成的苯基平面, 这表明脂肪羰基与环戊二烯平面的共轭程度要比与苯环的共轭程度高。

## References

- Covile, N. J.; Plooy, K. E.; Plckl, W. *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *10*, 116.
- Tang, L.-F.; Wang, Z.-H.; Wang, J.-T. *Chem. J. Chin. Univ.* **1999**, *20*, 577 (in Chinese). (唐良富, 王志宏, 王积涛, 高等学校化学学报, 1999, 20, 577.)
- Song, L.-C.; Dong, Y.-B.; Hu, Q.-M.; Huang, X.-Y.; Sun, J. *Organometallics* **1997**, *16*, 4540.
- Song, L.-C.; Guo, D.-S.; Hu, Q.-M.; Huang, X.-Y. *Organometallics* **2000**, *19*, 960.
- Ding, E.-R.; Yin, Y.-Q.; Sun, J. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *559*, 157.
- Zhang, J.; Zhang, Y.-H.; Chen, X.-N.; Ding, E.-R.; Yin, Y.-Q. *Organometallics* **2000**, *19*, 5032.
- Song, L.-C.; Guo, D.-S.; Hu, Q.-M.; Su, F.-H.; Sun, J.; Huang, X.-Y. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *622*, 210.
- Holt, M. S.; Wilson, W. L.; Nelson, J. H. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 11.
- Tang, L.-F.; Chai, J.-F.; Wang, Z.-H.; Jia, W.-L.; Wang, J.-T. *Polyhedron* **2001**, *20*, 403.
- Edelmann, F.; Töfke, S.; Behrens, U. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *309*, 87.
- Wang, J.-T.; He, H.-Y.; Xu, Y.-M.; Sun, J.; Kong, X.-F. *Heteroatom Chem.* **1998**, *9*, 169.
- McArdle, P.; O'Neill, L.; Cunningham, D. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *291*, 252.
- Vanderyse, L. M.; Haemers, T. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1988**, *97*, 723.
- Kubacek, P.; Hoffmann, R.; Havlas, Z. *Organometallics* **1982**, *1*, 180.
- Onyiriuka, E. C.; Rettig, S. J.; Storr, A. *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 321.
- Wang, J.-T.; He, H.-Y.; Xu, Y.-M.; Sun, J.; Kong, X.-F. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *549*, 25.

(A0111273 SHEN, H.; DONG, L. J.)