

三(*o*-溴苄基)锡吡咯烷基二硫代甲酸酯的合成、结构及体外抗癌活性

张复兴* 邝代治 冯泳兰 王剑秋 庾江喜 蒋伍玖 朱小明

(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 利用三(*o*-溴苄基)溴化锡与吡咯烷基二硫代甲酸钠反应,合成了三(*o*-溴苄基)锡吡咯烷基二硫代甲酸酯。用X射线单晶衍射测定了其晶体结构,化合物为三斜晶系,空间群 $P\bar{1}$, 晶体学参数 $a = 0.91354(11)$ nm, $b = 1.07313(13)$ nm, $c = 1.52677(18)$ nm, $\alpha = 75.440(6)^\circ$, $\beta = 89.499(6)^\circ$, $\gamma = 72.515(7)^\circ$, $V = 1.3781(3)$ nm³, $Z = 2$, $D_c = 1.868$ g/cm³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 54.43$ cm⁻¹, $F(000) = 752$, $R_1 = 0.0320$, $wR_2 = 0.0765$ 。化合物中的锡原子为四配位畸变四面体构型。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。测定了配合物体外抗癌活性。

关键词 三(*o*-溴苄基)锡吡咯烷基二硫代甲酸酯,合成,结构,抗肿瘤活性

中图分类号:O612.4

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2014)03-0285-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2014.30212

有机锡化合物由于具有结构的多变性、丰富的反应性、较强的生物活性和催化活性,多年来一直引起人们的兴趣^[1-5]。然而,由于有机锡化合物的高毒性,又使它们的应用受到了一定的限制。相关研究表明,有机锡化合物的生物活性与中心 Sn 原子的构型有关,而中心 Sn 原子的构型决定于直接与 Sn 原子相连的烃基的结构和配体的类型^[6-10]。功能化的配体能极大的改变 Sn 原子的配位方式,显著地影响有机锡化合物的生物活性,从而调节其毒性与生物活性之间的平衡。某些含有 N、S 等杂原子的有机化合物是具有重要意义的生物活性配体,一方面杂原子具有较强的配位能力和灵活的配位方式,能够以多种形式与锡原子配位,从而产生不同结构特点的有机锡配合物;另一方面这类配体本身具有特殊的生物活性,形成有机锡配合物后能使其生物活性得到显著的增强。*N,N*-二烷基二硫代氨基甲酸就是这类配体中的重要的一类,近年来人们对有机锡 *N,N*-二烷基二硫代氨基甲酸配合物的合成、结构、性能及应用进行了一些研究^[11-14]。为了更系统地研究该类配合物,本文合成了未见文献报道的新化合物三(*o*-溴苄基)锡吡咯烷基二硫代甲酸酯,通过元素分析、红外光谱进行了表征,用X射线单晶衍射测定了晶体结构,对其结构进行量子化学从头计算,探讨了配合物分子的稳定性、分子轨道能量以及一些前沿分子轨道的组成特征。测试了它的体外抗癌活性。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

IRPrestige-21 型红外光谱仪(日本岛津公司,4000~400 cm⁻¹,KBr), PE-2400(II)元素分析仪(美国 Perkin 公司), Bruker SMART APEX II 单晶衍射仪(德国 Bruker 公司), X4 数字显微熔点仪(北京泰克仪器有限公司)。三(*o*-溴苄基)溴化锡参照文献[10]方法自制,其余试剂均为分析纯。

1.2 化合物的合成

在 50 mL 圆底烧瓶中,加入 0.708 g(1 mmol)三(*o*-溴苄基)溴化锡、0.205 g(1 mmol)吡咯烷二硫代甲酸钠($\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2\text{Na}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、40 mL 乙醇和 15 mL 苯,在电磁搅拌下加热回流分水反应 6 h。趁热过滤

2013-04-27 收稿,2013-07-15 修回,2013-09-22 接受

湖南省高校创新平台开放基金项目(12K124)、湖南省自然科学基金项目(11JJ3021)、湖南省重点学科基金和湖南省高校重点实验室开放基金资助

通讯联系人:张复兴,教授;Tel:0734-8484932;E-mail:zfx8056@163.com;研究方向:金属有机化学

除去不溶性固体,滤液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 0.507 g,产率 65.47%。熔点:161 ~ 162 ℃。红外光谱主要吸收峰(cm^{-1}):3051.2(m),2968.2(m),2866.0(m),1591.2(w),1467.7(s),1440.7(s),1328.9(m),511.1(w),449.4(w)。元素分析($\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{Br}_3\text{NS}_2\text{Sn}$ 计算值)/%:C 40.52(40.30),H 3.18(3.10),N 1.79(1.81)。

1.3 晶体结构测定

选取尺寸为 0.20 mm × 0.20 mm × 0.20 mm 的单晶,在 Bruker SMART APEX II CCD 单晶衍射仪上,采用石墨单色化的 $\text{MoK}\alpha$ 射线($\lambda = 0.071073\text{ nm}$),于 296(2) K,以 $\varphi \sim \omega$ 扫描方式收集衍射数据。在 $2.06^\circ \leq \theta \leq 27.58^\circ$ 范围内共收集 23065 个衍射点,其中独立衍射点 6283 个 [$R(\text{int}) = 0.0217$],可观察衍射点 5042 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, $R_1 = 0.0320$, $wR_2 = 0.0765$; $\Delta\rho_{\text{max}} = 713\text{ e/nm}^3$, $\Delta\rho_{\text{min}} = -996\text{ e/nm}^3$ 。全部结构分析计算用 SHELX-97 程序系统完成。

2 结果与讨论

2.1 晶体和分子结构

化合物的晶体属单斜晶系,空间群 $\text{P}\bar{1}$,晶体学参数 $a = 0.91354(11)\text{ nm}$, $b = 1.07313(13)\text{ nm}$, $c = 1.52677(18)\text{ nm}$, $\alpha = 75.440(6)^\circ$, $\beta = 89.499(6)^\circ$, $\gamma = 72.515(7)^\circ$, $V = 1.3781(3)\text{ nm}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.868\text{ g/cm}^3$, $\nu(\text{MoK}\alpha) = 54.43\text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 752$, $R_1 = 0.0320$, $wR_2 = 0.0765$, $\Delta\rho_{\text{max}} = 713\text{ e/nm}^3$, $\Delta\rho_{\text{min}} = -996\text{ e/nm}^3$ 。化合物的主要键长和键角列于表 1,分子结构见图 1,晶胞堆积图见图 2。

表 1 化合物的主要键长和键角

Table 1 Selected bond distances(nm) and bond angles(°) of the complexes

Sn(1)—C(1)	0.216 6(3)	C(12)—C(11)	0.136 2(6)	C(4)—C(3)	0.138 1(5)
Sn(1)—C(8)	0.217 2(3)	C(19)—C(20)	0.134 8(7)	C(14)—C(9)	0.138 5(4)
Sn(1)—C(15)	0.220 1(3)	C(17)—C(16)	0.137 8(5)	C(9)—C(8)	0.148 2(5)
Sn(1)—S(1)	0.2460 7(8)	C(20)—C(21)	0.137 6(6)	C(6)—C(7)	0.136 9(5)
C(2)—C(3)	0.137 5(4)	C(16)—C(21)	0.139 3(5)	S(2)—C(22)	0.167 9(3)
C(2)—C(7)	0.140 0(5)	C(16)—C(15)	0.148 5(4)	C(22)—N(1)	0.132 0(4)
C(2)—C(1)	0.148 5(4)	C(10)—C(11)	0.137 4(5)	N(1)—C(26)	0.146 5(3)
S(1)—C(22)	0.175 1(3)	C(10)—C(9)	0.139 2(5)	N(1)—C(23)	0.147 8(3)
C(18)—C(19)	0.135 7(7)	C(13)—C(14)	0.137 2(6)	C(23)—C(24)	0.150 06
C(18)—C(17)	0.137 7(5)	C(5)—C(6)	0.136 2(6)	C(26)—C(25)	0.146 65
C(12)—C(13)	0.136 0(6)	C(5)—C(4)	0.137 2(5)	C(24)—C(25)	0.142 59
C(1)—Sn(1)—C(8)	116.42(13)	C(8)—Sn(1)—C(15)	107.59(13)	C(8)—Sn(1)—S(1)	118.44(10)
C(1)—Sn(1)—C(15)	111.15(13)	C(1)—Sn(1)—S(1)	107.34(9)	C(15)—Sn(1)—S(1)	93.50(9)

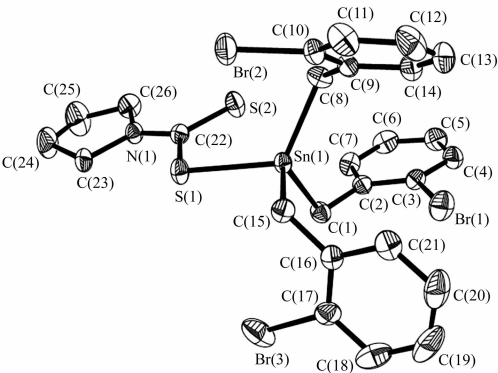


图 1 化合物的分子结构图

Fig. 1 Unit of crystal structure of complexes

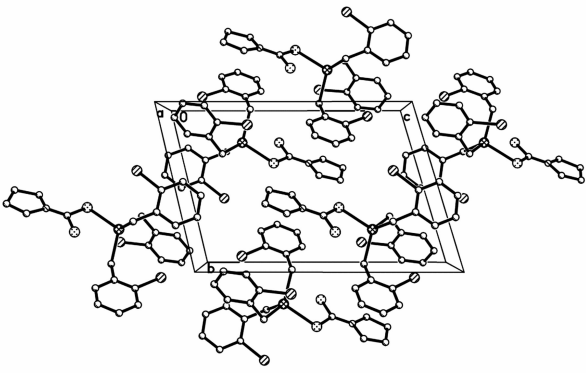


图 2 晶胞堆积图

Fig. 2 Packing of complexes in a cell

化合物中心 Sn 原子与 3 个亚甲基 C 原子及 1 个 S 原子共价配位形成四面体构型,由于配体吡咯烷基二硫代甲酰氧基的空间位阻致使 3 个邻溴苄基与 Sn 的键长键角不同,且均偏离正四面体结构值,致使 Sn 原子构型为畸变的四面体结构。

2.2 分子轨道能量计算

由晶体结构测定的原子坐标数值,运用 Gaussian 98W 程序和 HF/lanl2dz 基组水平,计算了分子的总能量和前沿分子轨道能量: $E_T = -1115.2425482\text{a. u.}$, $E_{\text{HOMO}} = -0.30058\text{a. u.}$, $E_{\text{LUMO}} = 0.09958\text{a. u.}$ 。从体系能量和前沿轨道的能量分析,表明化合物分子结构稳定。最高占据轨道与最低未占轨道的能量间隙 $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ 较大达 0.40016 a. u. ,说明化合物较难失去电子而被氧化。

为探索化合物的电子结构与成键特征,对化合物分子轨道用参与组合的各类原子轨道系数的平方和并经归一化表示该原子轨道组分在分子轨道中的贡献。将化合物各原子分锡原子 Sn,硫原子 S,氮原子 N,溴原子 Br,苄基苯环碳原子 C(I),苄基亚甲基碳原子 C(II),配体硫代羧基碳原子 C(III),配体吡咯烷碳原子 C(IV)和氢原子 H。表 2 为 5 个前沿占有轨道和 5 个未占有轨道原子轨道组成,图 3 为分子轨道原子轨道电子的电子云图。

表 2 化合物的分子轨道组成(%)

Table 2 Calculated frontier molecular orbitals composition of the complex										
MO	$\varepsilon/\text{Hartree}$	Sn	S	N	Br	C(I)	C(II)	C(III)	C(IV)	H
109	-0.329 34	1.453 4	29.375 3	8.220 8	30.153 2	24.721 8	2.141 9	1.055 6	1.396 5	1.481 6
110	-0.326 75	3.999 6	14.285 2	2.302 6	25.891 3	47.132 1	2.901 5	2.130 5	0.511 3	0.845 8
111	-0.324 08	0.495 4	52.440 8	10.757 9	9.543 1	19.449 9	1.408 8	1.569 4	2.314 3	2.020 5
112	-0.311 37	4.406 0	9.1126 7	0.029 9	5.392 9	59.363 8	19.347 4	0.051 9	0.315 1	1.980 2
113HO	-0.300 58	4.979 7	31.489 6	0.990 0	5.988 2	13.825 3	37.351 6	1.1628 4	1.620 9	2.592 0
114LU	0.099 58	39.127 7	9.870 0	0.723 9	1.131 3	32.851 7	6.821 8	4.846 3	2.887 1	1.740 3
115	0.113 41	9.797 1	11.713 2	11.109 7	0.662 2	21.034 5	3.987 8	34.316 1	1.267 2	6.112 3
116	0.120 07	3.119 1	0.333 1	0.154 9	2.094 4	88.421 2	3.586 3	0.569 0	0.174 8	1.547 3
117	0.124 87	5.372 6	0.428 2	0.350 4	3.112 6	81.122 6	3.842 5	1.200 3	0.307 2	4.263 5
118	0.129 62	7.053 5	3.824 7	2.260 5	2.710 8	68.429 0	4.169 0	7.554 8	0.721 9	3.275 7

表 2 和图 3 显示化合物分子的前沿占有分子轨道中,与 Sn 原子直接相连的苄基亚甲基 C 原子和 S 原子对分子轨道的贡献最大,分别为 37.35% 和 31.49%,其次是苄基的苯环 C 原子,为 13.83%,并且对深层轨道均有较大贡献,说明苯环具有良好的共轭离域性和稳定性;分子轨道中,硫代羧基 C 对分子轨道贡献较小,为 1.16%,并且对深层轨道的贡献也较小。这可能与硫代羧基的稳定性不如羧基稳定有关。当电子从 HOMO 激发到 LUMO 轨道时,主要是与 Sn 原子直接相连的苄基亚甲基 C 原子上的电子向 Sn 原子和与之相连的苯环 C 原子转移及与 Sn 原子直接相连的 S 原子上的电子向 Sn 原子和硫代羧基 C 原子的转移,表明分子在激发态时 Sn—C 键和 Sn—S 键的强度减弱,配合物的稳定性降低。

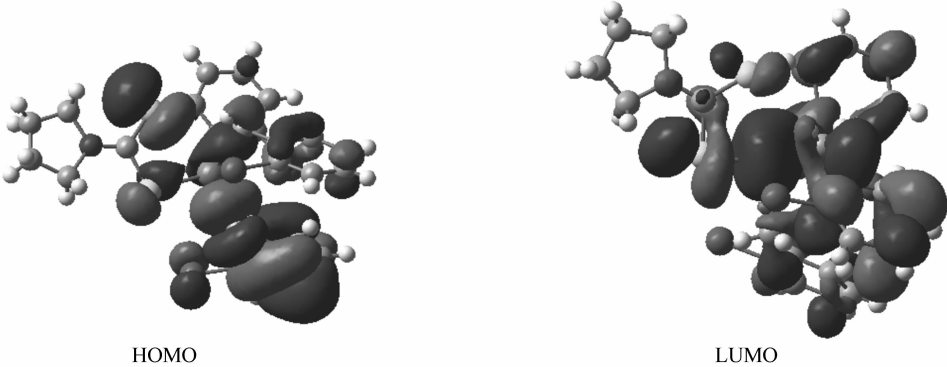


图 3 化合物的前沿分子轨道示意图

Fig. 3 The schematic diagram of frontier MO of the complex

2.3 化合物体外抗癌活性

参考文献[15]采用四唑盐还原法(MTT法),选用乳腺癌细胞株(MCF-7)、结肠癌细胞株(WiDr)和白血病细胞株(HL-60)为对象,在10%小牛血清的RPMI1640培养液中培养,对化合物的体外抗癌活性进行初步测定。测试结果表明,化合物对3种癌细胞均有一定的抑制活性,但对WiDr和MCF-7癌细胞的抑制能力较强,而对白血病HL-60细胞抑制能力弱些,其 IC_{50} (mg/L)分别为28.42、24.63和38.12,而其对正常人体肝细胞(LO2)的 IC_{50} (mg/L)为51.13,更深入的生物活性有待进一步研究。

3 结 论

三(*o*-溴苄基)溴化锡与吡咯啉二硫代氨基甲酸钠反应,合成了三(*o*-溴苄基)锡吡咯啉二硫代氨基甲酸酯。用X射线单晶衍射测定了其的晶体结构,化合物为三斜晶系,空间群为 $P\bar{1}$,中心锡原子为四配位畸变四面体构型。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。热稳定性分析表明,配合物结构在246℃之前是可以稳定存在的。用MTT法测定了该化合物抗癌细胞MFC-7、WiDr和HL-60的活性,实验结果表明,配合物对3种癌细胞均有一定的抑制活性,但对正常细胞也有较高的致死率。

参 考 文 献

- [1] Chandrasekhar V, Thirumoorthis R, Metre R K, *et al.* Steric Control in the Reactions of 3-Pyrazolecarboxylic Acid with Diorganotin Dichlorides[J]. *J Organomet Chem*, 2011, **696**:600-606.
- [2] Effendy, Marchetti F, Marinelli A, *et al.* Binuclear Diorganotin(IV) Complexes with Bis(*O, O'*-4-Acyl-5-pyrazolonato)bis(bidentate) Ligands[J]. *Inorg Chem Acta*, 2011, **366**:388-393.
- [3] Hanif M, Hussain M, Ali S, *et al.* *In vitro* Biological Studies and Structural Elucidation of Organotin(IV) Derivatives of 6-Nitropiperonylic Acid: Crystal Structure of $\{[(CH_2O_2C_6H_2(o-NO_2)COO)SnBu_2]_2O\}_2$ [J]. *Polyhedron*, 2010, **29**:613-619.
- [4] ZHANG Xiaoyan, YANG Guang, ZHANG Jun, *et al.* Synthesis and Biological Activities of Organotin 2-[(1,2,4-Triazol-1-yl)methylthio] Benzoates[J]. *Chem J Chinese Univ*, 2010, **31**(6):1162-1166 (in Chinese).
张晓燕, 杨光, 张俊, 等. 有机锡 2-[(1,2,4-三唑-1-基)甲基硫代]苯甲酸酯的合成与生物活性[J]. 高等学校化学学报, 2010, **31**(6):1162-1166.
- [5] Siddiqi Z A, Shahid M, Kumar S, *et al.* Synthesis, Crystal Structure and *in vitro* Antitumor Activity of Carboxylate Bridged Dinuclear Organotin(IV) Complexes[J]. *J Organomet Chem*, 2009, **694**(23):3768-3774.
- [6] Ruan B F, Tian Y U, Zhou H P, *et al.* Synthesis, Characterization and *in vitro* Antitumor Activity of Three Organotin(IV) Complexes with Carbazole Ligand[J]. *Inorg Chim Acta*, 2011, **365**(1):302-308.
- [7] YIN Hangdong, WANG Chuanhua, WANG Yong, *et al.* Synthesis, Characterization and Crystal Structure of Dibenzyltin Bis(Dithiomorpholinocarbamate)[J]. *Chinese J Inorg Chem*, 2002, **18**(2):201-204 (in Chinese).
尹汉东, 王传华, 王勇, 等. 二苄基锡双(吗啉荒酸酯)的合成、表征及晶体结构[J]. 无机化学学报, 2002, **18**(2):201-204.
- [8] YAN Wenhua, KANG Wanli, LI Jinhuan. Synthesis, Crystal Structure and Antibacterial Activity of Di-nbutyltin Di-2-(2-formylphenoxy)acetic Ester[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2007, **24**(6):660-664 (in Chinese).
闫文华, 康万利, 李金环. 二正丁基锡二 2-(2-甲酰基苯氧基)乙酸酯的合成、晶体结构及杀菌活性[J]. 应用化学, 2007, **24**(6):660-664.
- [9] Shujha S, Shah A, Rehman Z U, *et al.* Diorganotin(IV) Derivatives of ONO Tridentate Schiff Base: Synthesis, Crystal Structure, *in vitro* Antimicrobial, Anti-leishmanial and DNA Binding Studies[J]. *Eur J Med Chem*, 2010, **45**(7):2902-2911.
- [10] ZHANG Fuxing, KUANG Daizhi, WANG Jianqiu, *et al.* Synthesis, Crystal Structure and Quantum Chemistry of the Ring-Form Dimer Tris(*o*-methylbenzyl)tin Hydroxide[J]. *Chinese J Org Chem*, 2008, **28**(8):1457-1461 (in Chinese).
张复兴, 邝代治, 王剑秋, 等. 环状二聚三(邻甲基苄基)氢氧化锡的合成、结构及量子化学研究[J]. 有机化学, 2008, **28**(8):1457-1461.
- [11] KUANG Daizhi, JIANG Wujiu, FENG Yonglan, *et al.* Synthesis, Crystal Structure and Quantum Chemistry of the Tricyclohexyltin Pyrrolidine Dithiocarbamate and Tricyclohexyltin Phthalimide Complexes[J]. *Chinese J Inorg Chem*, 2011, **27**(10):1981-1986 (in Chinese).
邝代治, 蒋伍玖, 冯泳兰, 等. 三环己基锡吡咯啉二硫代氨基甲酸酯和三环己基锡邻苯二甲酰亚胺配合物的合成、结构和量子化学研究[J]. 无机化学学报, 2011, **27**(10):1981-1986.

- [12] YIN Handong, WANG Chuanhua, MA Chunlin. Synthesis and Crystal Structure of Tri(*p*-fluorobenzyl) Tin Chloride and Tri(*p*-fluorobenzyl) Tin *N,N*-(1,4-Butylene) Dithiocarbamate[J]. *Chinese J Org Chem*, 2004, **24**(1):34-39 (in Chinese). 尹汉东, 王传华, 马春林. 三(对氟苄基)氯化锡和三(对氟苄基)锡 *N,N*-(1,4-亚丁基)氨基甲酸酯的合成及晶体结构[J]. 有机化学, 2004, **24**(1):34-39.
- [13] YIN Handong, WANG Yon, WANG Chuanhua. Syntheses and Crystal Structures of Di(*p*-chlorbenzyl) Tin Bis(dithiomorpholincarbamate) and Chlorodi(*p*-chlorbenzyl) Tin Dithioethylcarbamate[J]. *Chinese J Struct Chem*, 2004, **23**(6):561-566 (in Chinese). 尹汉东, 王勇, 王传华. 二(对氯苄基)锡双吗啉氨基甲酸酯和二(对氯苄基)氯化锡 *N,N*-二乙基氨基甲酸酯的合成、表征及晶体结构[J]. 结构化学, 2004, **23**(6):561-566.
- [14] YIN Handong, WANG Chuanhua, MA Chunlin. Synthesis and Crystal Structure of Tri(*o*-chlorbenzyl) Tin Dithiotetrahydropyrrolocarbamate and Tri(*o*-fluorobenzyl) Tin Dithiotetrahydropyrrolocarbamate[J]. *Chinese J Inorg Chem*, 2003, **19**(11):1227-1231 (in Chinese). 尹汉东, 王传华, 马春林. 三邻氯苄基和三邻氟苄基锡吡咯烷基氨基甲酸酯的合成及晶体结构[J]. 无机化学学报, 2003, **19**(11):1227-1231.
- [15] LI Fenghua, LIN Huakuan. Synthesis and Anticancer Activity of Lanthanum(Ⅲ) Complexes with 1,10-Phenanthroline Bridged by Diamines[J]. *Chinese J Inorg Chem*, 2008, **24**(12):1949-1956 (in Chinese). 李风华, 林华宽. 二胺桥联邻菲咯啉(Ⅲ)配合物的合成及抗癌活性研究[J]. 无机化学学报, 2008, **24**(12):1949-1956.

Synthesis, Structure and Antitumor Activity of Tri(*o*-bromobenzyl) tin Dithiotetrahydropyrrolocarbamate

ZHANG Fuxing*, KUANG Daizhi, FENG Yonglan, WANG Jianqiu,

YU Jiangxi, JIANG Wujiu, ZHU Xiaoming

(Key Laboratory of Functional Organometallic Materials of Hengyang Normal University,

College of Hunan Province; Department of Chemistry and Material Science,

Hengyang Normal University, Hengyang 421008, China)

Abstract Tri(*o*-bromobenzyl) tin bromide was reacted with 1-pyrrolidinecarbodithioic acid sodium salt to synthesize tri(*o*-bromobenzyl) tin dithiotetrahydropyrrolocarbamate. The crystal structure of tri(*o*-bromobenzyl) tin dithiotetrahydropyrrolocarbamate was determined by X-ray diffraction. The compound crystallizes in triclinic space group *P*1 with cell parameters of $a = 0.91354(11)$ nm, $b = 1.07313(13)$ nm, $c = 1.52677(18)$ nm, $\alpha = 75.440(6)^\circ$, $\beta = 89.499(6)^\circ$, $\gamma = 72.515(7)^\circ$, $V = 1.3781(3)$ nm³, $Z = 2$, $D_c = 1.868$ g/cm³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 54.43$ cm⁻¹, $F(000) = 752$, $R_1 = 0.0320$, $wR_2 = 0.0765$. The tin atom of the compound has a distorted tetrahedral geometry. The stabilities, some frontier molecular orbital energies and composition characteristics of some frontier molecular orbital of the complex were also investigated. Furthermore, the anticancer activity of the complexes was tested.

Keywords tri(*o*-bromobenzyl) tin dithiotetrahydropyrrolocarbamate, synthesis, structure, antitumor activity

Received 2013-04-27; Revised 2013-07-15; Accepted 2013-09-22

Supported by the Open Fund Project of Key Laboratory in Hunan Universities(No. 12K124), Hunan Provincial Natural Science Foundation of China(No. 11JJ3021), the Construct Program of the Key Discipline in Hunan Province and the Foundation of Key Laboratory of Functional Organometallic Materials, University of Hunan Province

Corresponding author: ZHANG Fuxing, professor; Tel: 0734-8484932; E-mail: zfx8056@163.com; Research interests: organometallic chemistry