

半开口立方烷型簇合物 $[\text{WOS}_3\text{Cu}_3\text{I}(\text{4-bpy})_3] \cdot 0.25\text{EtOH}$ 的合成及晶体结构(4-bpy=4-叔丁基吡啶)

吴 冰¹ 张文华¹ 徐 颖¹ 张 勇¹ 任志刚¹ 郎建平^{*,1,2}

(¹江苏省有机合成重点实验室, 苏州大学化学化工学院, 苏州 215006)

(²中国科学院福建物质结构研究所, 结构化学国家重点实验室, 福州 350002)

关键词: 钨簇合物; 铜簇合物; 晶体结构; 4-叔丁基吡啶; 合成

中图分类号: O614.61⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)10-1556-05

Synthesis and Crystal Structure of a Half-open Cubane-like Cluster $[\text{WOS}_3\text{Cu}_3\text{I}(\text{4-bpy})_3] \cdot 0.25\text{EtOH}$ (4-bpy=4-tert-butylpyridine)

WU Bing¹ ZHANG Weng-Hua¹ XU Ying¹ ZHANG Yong¹ REN Zhi-Gang¹ LANG Jian-Ping^{*,1,2}

(¹Key Laboratory of Organic Synthesis of Jiangsu Province, School of Chemistry and
Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou 215006)

(²State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the
Structure of Matter, The Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002)

Abstract: Reaction of $(\text{NH}_4)_2[\text{WOS}_3]$ with CuI and 4-tert-butylpyridine (4-bpy) in EtOH afforded a tetranuclear neutral cluster $[\text{WOS}_3\text{Cu}_3\text{I}(\text{4-bpy})_3] \cdot 0.25\text{EtOH}$. This compound was characterized by elementary analysis, IR, ¹H NMR, TGA, and its crystal structure was determined by X-ray single crystal diffraction. It belongs to monoclinic, space group $P2_1/c$ with $a=2.220\,9(2)$ nm, $b=1.364\,66(11)$ nm, $c=2.490\,6(2)$ nm, $\beta=104.953(2)^\circ$, $V=7.292\,9(12)$ nm³, $Z=4$. The title compound may be viewed as having a half-open cubane-like structure in which three $[\text{Cu}(\text{4-bpy})]^+$ units are linked by a triply-bridging $[\text{WOS}_3]^{2-}$ unit and a doubly-bridging iodine atom. CCDC: 266412.

Key words: tungsten cluster; copper cluster; crystal structure; 4-tert-butylpyridine; synthesis

在过去 20 多年里,人们对合成 Mo(W)/Cu/S 簇合物一直抱有浓厚的兴趣,这主要缘于此类簇合物丰富的结构化学,以及在生命科学和材料科学方面的潜在应用前景^[1,2]。在这些簇合物中,含吡啶类配体的 Mo(W)/Cu/S 簇合物的合成因具有良好的三阶非线性光学性质,近年来受到人们的青睐^[3-8]。这类簇

合物大多是通过硫代金属酸盐 $[\text{MO}_x\text{S}_{4-x}]^{2-}$ (M=Mo, W; $x=0, 1, 2, 3$)与铜(I)盐在吡啶或甲基吡啶中反应得到的。目前文献报道的此类簇合物有十几个,其中不少结构十分有趣,如三核蝶型簇合物 $[\text{WOS}_3\text{Cu}_2(\text{Py})_2(\text{PPh}_3)_2]^{[3]}$, 四核开口立方烷型簇合物 $[\text{WOS}_3\text{Cu}_3(\gamma\text{-MePy})_6]\text{Br}^{[4]}$, 五核马鞍型簇合物 $[\text{WS}_4\text{Cu}_4\text{I}_2(\text{Py})_6]^{[5]}$, 一维

收稿日期:2005-03-22。收修改稿日期:2005-07-07。

江苏省自然科学基金资助项目(No.BK2004205),中科院福建物质结构研究所结构化学国家重点实验室开放基金资助项目(No.030066)和江苏省有机合成重点实验室开放基金资助项目(No.JSK001)。

*通讯联系人。E-mail: jplang@suda.edu.cn

第一作者: 吴 冰, 女, 28 岁, 硕士研究生; 研究方向: 金属簇合物化学。

链状簇合物[WOS₃Cu₃(CN)Py₄]_n^[6], 二维网状簇合物[WS₄Cu₆I₄Py₄]_n^[7]等。然而,用具有较大取代基的吡啶衍生物与 [MS₄]²⁻及铜(I)盐的反应制备新的 Mo(W)/Cu/S 簇合物尚未见报道。我们在合成 Mo(W)/Cu/S 簇合物及其非线性光学研究过程中,选择了具有较大取代基的 4-叔丁基吡啶(4-bpy)为配体与[WOS₃]²⁻和铜(I)盐反应,期望能得到结构新颖的 W/Cu/S 簇合物,为以后筛选出具有良好的三阶非线性光学性质的簇合物打下基础。本文将报道一个含 4-bpy 配体的新颖“半开口”立方烷型簇合物[WOS₃Cu₃I(4-bpy)₃]·0.25EtOH 的合成及晶体结构。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

(NH₄)₂[WOS₃]按文献方法^[9]合成,其他试剂为市售分析纯试剂。

AVATAR FTIR 仪 (Nicolet 公司);Varian UNITYNOVA-400NMR 仪(Varian 公司);MOD.1106 元素分析仪(CARLO ERBA 公司);SDT2960 热分析仪(TA INSTRUMENTS 公司)。

1.2 簇合物[WOS₃Cu₃I(4-bpy)₃]·0.25EtOH 的合成

将 (NH₄)₂[WOS₃] (0.045 1 g, 0.13 mmol) 和 CuI (0.074 1 g, 0.39 mmol) 混合并经充分研磨后,滴入 4-bpy (0.105 3 g, 0.78 mmol),再加入乙醇 6 mL,缓慢搅拌 1 h,静置 3 h 后过滤,用 12 mL 乙醚小心覆盖于滤液液面。在室温下放置数天后,析出橘红色块状晶体,用甲醇和乙醚进行洗涤,产量为 0.057 g,产率为 42.5%。IR(KBr, cm⁻¹): 2 965s, 2 904w, 2 868m, 1 610s, 1 498 m, 1 462m, 1 418s, 1 367w, 1 274m, 1 227m, 1 071 m, 1 016m, 929s, 829s, 723w, 569s, 430m。C_{27.5}H_{40.5}Cu₃IN₃O_{1.25}S₃W 元素分析值 (计算值,%): C 31.92(32.04); H 3.73(3.97); N 4.32(4.08)。¹H NMR ((CD₃)₂SO, 33 °C): δ (ppm) 8.44~8.69 (d, 2H, PyH), 7.52~7.69 (d, 2H, PyH), 1.29 (s, 9H, CH₃)。

1.3 晶体结构的测定

衍射使用的单晶直接从上面的合成得到。选出大小为 0.45 mm × 0.34 mm × 0.16 mm 的橘红色单晶,在 Rigaku MERCURY CCD 衍射仪上收集衍射数据。采用经石墨单色器单色化的 Mo Kα 辐射(λ=0.071 070 nm), T=193 K, ω 扫描方式,用 Crystal Clear 程序包(Rigaku & MSC, Ver.1.30, 1999)进行数据还原。在 1.954°<2θ<50.70°范围内收集到 71 066 个衍射点,其中 13 328(R_{int}=0.053 4)为独立衍射强度

数据,可观察衍射点 11 306 个(I>2σ(I))。衍射数据经 Lp 因子和吸收校正(multi-scan)。结晶学数据: C_{27.5}H_{40.5}Cu₃IN₃O_{1.25}S₃W, M_r=1030.71, monoclinic, space group P2₁/c, a=2.220 9(2) nm, b=1.364 66(11) nm, c=2.490 6(2) nm, β=104.953(2)°, V=7.292 9(12) nm³, Z=4, D_c=1.877 g·cm⁻³, F(000)=3 988, μ=5.918 cm⁻¹。晶体结构用直接法(SHELXS-97)解出^[10],随后用数轮差值 Fourier 合成法确定了全部非氢原子的坐标,用全矩阵最小二乘法对结构进行修正^[11]。有些 4-bpy 上的甲基的 C 原子是无序的,经修正后, C(7)~C(9), C(16)~C(18)及 C(25)~C(27)的占有率为 0.56/0.44; C(34)~C(36), C(43)~C(45)及 C(52)~C(54)的占有率为 0.60/0.40。此外,有 1 个苯环上的 C(19)和 C(20)是无序的,修正后的占有率为 0.66/0.34。溶剂 EtOH 分子没有加氢,所有其它氢原子坐标均按理论值加入。除溶剂 EtOH 分子中的非氢原子外,对其它非氢原子采用各向异性温度因子进行修正,氢原子采用各向同性温度因子,修正参数的数目为 685 个。最终偏离因子 R=0.061 2, wR=0.142 6, w=1/[σ²(F_o²)+(0.058 7P)²+38.979 4P], P=(F_o²+2F_c²)/3, S=1.141, 最大和最小残峰值为 1 335 和 -1 551 e·nm⁻³。所有的计算均采用 Crystal Structure 程序包(Rigaku & MSC, Ver. 3.60, 2001)在 DELL 计算机上进行。

CCDC: 266412。

2 结果与讨论

2.1 标题簇合物的红外光谱和核磁共振氢谱

在标题簇合物的红外光谱中, 2 963, 1 612, 1 498, 1 419, 1 274, 829, 723, 569 cm⁻¹ 可认为是配体 4-bpy 的对称或不对称伸缩振动。和游离的[WOS₃]²⁻的端基 W=O 伸缩振动(860 cm⁻¹)相比, 标题簇合物的 W=O 伸缩振动移至 926 cm⁻¹, 这和已报道的簇合物[(PPh₃)₃Cu₃ClWOS₃](929 cm⁻¹)^[12], (NEt₄)₃[(μ₂-Br)(CuBr)₃WOS₃]·2H₂O(914 cm⁻¹)^[13]的端基 W=O 伸缩振动相似。此外, 由于 S 原子和 Cu(I)配位成桥, W-S 伸缩振动也由 470 cm⁻¹ 移至 433 cm⁻¹, 后者和[(PPh₃)₃Cu₃ClWOS₃](436 cm⁻¹)^[12]和(NEt₄)₃[(μ₂-Br)(CuBr)₃WOS₃]·2H₂O(435 cm⁻¹)^[13]中的 W-S 伸缩振动相近。标题簇合物的 ¹H NMR 的化学位移表明, 在 8.44~8.69 ppm 出现的双峰为其吡啶环上的邻位质子, 7.52~7.69 ppm 间呈现双峰为其间位质子, 在 1.29 处的单峰为与吡啶环相连的叔丁基上的甲基质子。

2.2 标题簇合物的晶体结构

标题簇合物的晶体属单斜晶系,空间群是 $P2_1/c$, 其不对称单胞含有 2 个独立的 $[\text{WOS}_3\text{Cu}_3\text{I}(\text{4-bpy})_3]$ 分子和 0.5 个 EtOH 溶剂分子。图 1 为标题簇合物的晶胞堆积图,晶胞中 $[\text{WOS}_3\text{Cu}_3\text{I}(\text{4-bpy})_3]$ 分子间以及它们和乙醇溶剂分子间没有明显的相互作用。由于 2 个独立的 $[\text{WOS}_3\text{Cu}_3\text{I}(\text{4-bpy})_3]$ 分子的结构基本相似,因此图 2 仅给出了其中之一的晶体结构图。表 1 列出了这 2 个 $[\text{WOS}_3\text{Cu}_3\text{I}(\text{4-bpy})_3]$ 分子的主要键长和

键角。

在 $[\text{WOS}_3\text{Cu}_3\text{I}(\text{4-bpy})_3]$ 的结构中,W 和 Cu 原子的氧化态分别为 +6 和 +1,3 个 $[\text{Cu}(\text{4-bpy})]^+$ 单元和 $[\text{WOS}_3]^{2-}$ 单元通过 S 桥形成 1 个网兜状 $[\text{WOS}_3(\text{Cu}(\text{4-bpy}))_3]^+$ 结构单元,其中 2 个 Cu 原子(Cu(2)和 Cu(3))再进一步和 1 个 I-相连,构成了 1 个所谓“半开口”立方烷型结构。该结构类型仅发现于阴离子型的簇合物 $(\text{NEt}_4)_3[\text{WOS}_3(\text{CuBr})_3(\mu_2\text{-Br})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中^[13]。

由表 1 可见,Cu(1)⋯I(1)和 Cu(4)⋯I(2)的距离明

表 1 主要的键长和键角
Table 1 Select bond distance (nm) and bond angle (°)

W(1)⋯Cu(1)	0.265 37(14)	W(2)⋯Cu(4)	0.263 54(15)	W(1)⋯Cu(2)	0.269 11(14)
W(2)⋯Cu(5)	0.269 56(14)	W(1)⋯Cu(3)	0.267 16(13)	W(2)⋯Cu(6)	0.267 90(14)
W(1)-O(1)	0.183 5(8)	W(2)-O(2)	0.193 8(10)	W(1)-S(1)	0.225 8(3)
W(2)-S(4)	0.227 1(3)	W(1)-S(2)	0.226 9(3)	W(2)-S(5)	0.225 7(3)
W(1)-S(3)	0.225 7(3)	W(2)-S(6)	0.227 4(3)	S(1)-Cu(1)	0.226 1(3)
S(4)-Cu(4)	0.226 0(3)	S(1)-Cu(2)	0.231 8(3)	S(4)-Cu(5)	0.231 2(3)
S(2)-Cu(1)	0.224 7(3)	S(6)-Cu(4)	0.226 7(3)	S(2)-Cu(3)	0.229 7(3)
S(6)-Cu(6)	0.231 0(3)	S(3)-Cu(3)	0.227 9(3)	S(5)-Cu(5)	0.230 3(3)
S(3)-Cu(2)	0.231 5(3)	S(5)-Cu(6)	0.230 8(3)	Cu(1)-N(1)	0.194 2(9)
Cu(4)-N(4)	0.194 2(9)	Cu(2)-N(2)	0.198 4(8)	Cu(5)-N(5)	0.197 1(8)
Cu(3)-N(3)	0.195 0(5)	Cu(6)-N(6)	0.197 3(8)	Cu(1)⋯I(1)	0.323 75(16)
Cu(4)⋯I(2)	0.309 30(19)	Cu(2)-I(1)	0.287 57(18)	Cu(5)-I(2)	0.289 39(16)
Cu(3)-I(1)	0.290 71(16)	Cu(6)-I(2)	0.286 33(18)		
Cu(1)⋯W(1)⋯Cu(2)	74.65(5)	Cu(4)⋯W(2)⋯Cu(5)	73.37(5)	Cu(3)⋯W(1)⋯Cu(2)	70.37(5)
Cu(6)⋯W(2)⋯Cu(5)	68.00(5)	Cu(3)⋯W(1)⋯Cu(1)	77.56(5)	Cu(4)⋯W(2)⋯Cu(6)	71.45(5)
O(1)-W(1)-S(3)	110.3(3)	O(2)-W(2)-S(5)	109.8(2)	O(1)-W(1)-S(1)	111.4(3)
O(2)-W(2)-S(4)	111.9(2)	O(1)-W(1)-S(2)	111.5(3)	O(2)-W(2)-S(6)	111.6(2)
S(3)-W(1)-S(1)	107.93(10)	S(5)-W(2)-S(4)	107.76(10)	S(3)-W(1)-S(2)	108.05(10)
S(5)-W(2)-S(6)	107.51(9)	S(1)-W(1)-S(2)	107.54(10)	S(4)-W(2)-S(6)	108.09(10)
W(1)-S(1)-Cu(1)	71.91(8)	Cu(4)-S(4)-W(2)	71.13(9)	W(1)-S(1)-Cu(2)	72.02(8)
W(2)-S(4)-Cu(5)	72.04(8)	Cu(1)-S(1)-Cu(2)	90.09(11)	Cu(4)-S(4)-Cu(5)	88.34(10)
Cu(1)-S(2)-W(1)	71.98(8)	Cu(4)-S(6)-W(2)	70.94(8)	Cu(1)-S(2)-Cu(3)	94.47(11)
Cu(4)-S(6)-Cu(6)	85.37(10)	Cu(2)-S(3)-Cu(3)	84.54(10)	Cu(5)-S(5)-Cu(6)	81.35(10)
N(1)-Cu(1)-S(2)	127.7(2)	N(4)-Cu(4)-S(6)	119.1(3)	N(1)-Cu(1)-S(1)	118.7(3)
N(4)-Cu(4)-S(4)	125.3(3)	S(2)-Cu(1)-S(1)	108.22(12)	S(4)-Cu(4)-S(6)	108.75(12)
N(2)-Cu(2)-S(3)	121.8(3)	N(5)-Cu(5)-S(5)	116.4(3)	N(2)-Cu(2)-S(1)	117.0(3)
N(5)-Cu(5)-S(4)	125.1(3)	S(3)-Cu(2)-S(1)	104.02(11)	S(5)-Cu(5)-S(4)	104.84(11)
N(2)-Cu(2)-I(1)	104.7(3)	N(5)-Cu(5)-I(2)	101.4(2)	S(3)-Cu(2)-I(1)	102.13(8)
S(5)-Cu(5)-I(2)	104.36(8)	S(1)-Cu(2)-I(1)	104.91(9)	S(4)-Cu(5)-I(2)	101.76(8)
N(3)-Cu(3)-S(3)	123.4(3)	N(6)-Cu(6)-S(5)	120.5(2)	N(3)-Cu(3)-S(2)	117.6(3)
N(6)-Cu(6)-S(6)	116.0(2)	S(3)-Cu(3)-S(2)	106.36(11)	S(5)-Cu(6)-S(6)	104.64(11)
N(3)-Cu(3)-I(1)	103.6(3)	N(6)-Cu(6)-I(2)	103.8(2)	S(3)-Cu(3)-I(1)	102.12(8)
S(5)-Cu(6)-I(2)	105.19(9)	S(2)-Cu(3)-I(1)	99.71(8)	S(6)-Cu(6)-I(2)	105.28(9)
Cu(2)-I(1)-Cu(3)	64.60(4)	Cu(5)-I(2)-Cu(6)	62.93(4)		

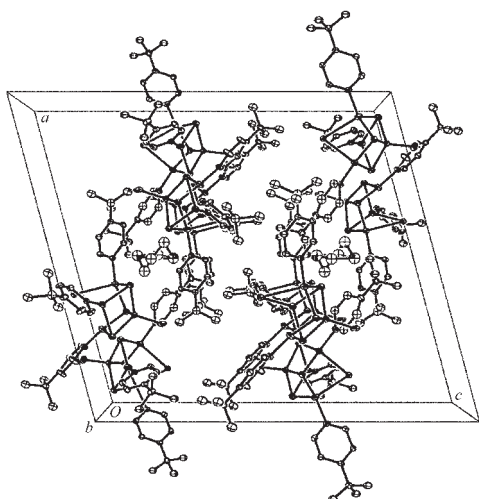


图 1 $[\text{WOS}_3\text{Cu}_3\text{I}(\text{4-bpy})_3] \cdot 0.25\text{EtOH}$ 的晶胞堆积图
Fig.1 Cell packing diagram of $[\text{WOS}_3\text{Cu}_3\text{I}(\text{4-bpy})_3] \cdot 0.25\text{EtOH}$

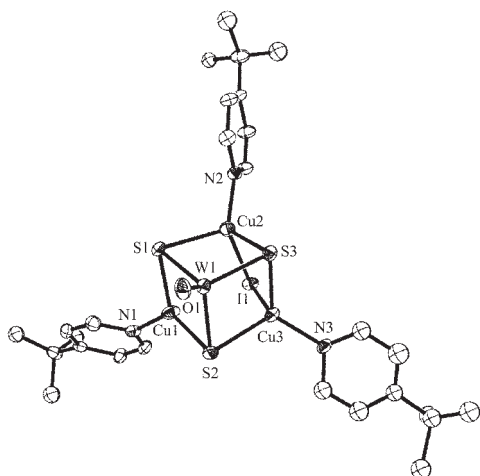


图 2 $[\text{WOS}_3\text{Cu}_3\text{I}(\text{4-bpy})_3]$ 的分子结构图
Fig.2 Molecular structure of $[\text{WOS}_3\text{Cu}_3\text{I}(\text{4-bpy})_3]$

显长于其它的 Cu-I 键长, Cu(1) 及 Cu(4) 周围的键角之和分别为 354.62° 和 352.15° , 因此, Cu(1) 和 Cu(4) 可看成近似的平面三角配位构型。而该簇结构中其余的 Cu 原子(Cu(2), Cu(3), Cu(5), Cu(6))周围的键角在 $108.80^\circ \sim 109.24^\circ$ 之间, 平均为 109.03° , 可认为是畸变的四面体构型。由于该结构中 Cu 原子的不同配位构型, $\text{W} \cdots \text{Cu}$ 距离也因此有所不同。平面三角配位的 $\text{W} \cdots \text{Cu}$ 的平均距离为 $0.264\,46\text{ nm}$, 和具有平面三角配位的 Cu(I) 的簇合物如 $(\text{NMe}_4)_4[\text{WS}_4\text{Cu}_5\text{Cl}_7]$ 的 $\text{W} \cdots \text{Cu}$ 距离($0.265\,6\text{ nm}$)^[14] 是相近的。而四面体配位的 $\text{W} \cdots \text{Cu}$ 平均距离为 $0.268\,43\text{ nm}$, 和具有四面体配位的 Cu(I) 的簇合物如 $[\text{WOS}_3\text{Cu}_3(\text{SCN})\text{Py}_5]$ 的 $\text{W} \cdots \text{Cu}$ 平均距离 $0.269\,3\text{ nm}$ ^[15] 是接近的。同样, Cu 原子的不同配位也影响了 Cu-S 键长。平面三角配位的

Cu-S 平均键长为 $0.225\,9\text{ nm}$, 比具有平面三角配位的 Cu 原子的簇合物如 $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Cu}_4(\mu\text{-SPh})_6]$ 中 Cu-S 平均键长 0.229 nm ^[16] 稍短。四面体配位的 Cu-S 平均键长为 $0.230\,5\text{ nm}$, 非常接近于文献报道的有四面体配位的 Cu 原子的簇合物如 $[\text{WS}_4\text{Cu}_6\text{I}_4\text{Py}_4]_n$ 中 Cu-S 平均键长($0.232\,5\text{ nm}$)^[7]。具有平面三角形构型的 Cu 原子的 Cu-N 键长平均为 $0.194\,2\text{ nm}$, 而畸变的四面体构型的 Cu 原子的 Cu-N 键长平均为 $0.197\,0\text{ nm}$, 两者基本接近。这与文献报道的 Cu-N 键长也基本相一致, 例如 $[\text{MoS}_4\text{Cu}_6\text{Br}_4\text{Py}_4]_n$ 中 Cu-N 为 $0.197\,0\text{ nm}$ ^[17]。I(1) 和 I(4) 分别和 2 个 Cu 原子配位, 其 Cu- μ -I 键长平均为 $0.288\,5\text{ nm}$, 比 $[\text{Cu}(\mu\text{-I})(3\text{-MePy})_2]$ ^[18] 的 Cu- μ -I 平均键长($0.265\,6\text{ nm}$)长 0.02 nm 。由于 Cu(2)-I(1)-Cu(3) ($64.60(4)^\circ$) 及 Cu(5)-I(2)-Cu(6) ($62.93(4)^\circ$) 的键角较尖锐, I(2) 和 I(4) 分别伸出 Cu(2)S(3)Cu(3) 或 Cu(5)S(5)Cu(6) 组成的三角平面。W 原子基本保留了游离 $[\text{WOS}_3]^{2-}$ 单元的畸变四面体构型, S(O)-W-S 键角为 $107.51(9)^\circ \sim 111.9(2)^\circ$, W=O 平均键长为 $0.188\,7\text{ nm}$, 比 $[\text{WOS}_3\text{Cu}_3\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3]$ ($0.175\,4(11)\text{ nm}$)^[12] 长 $0.013\,5\text{ nm}$ 。W-S 平均键长为 $0.226\,4\text{ nm}$, 与 $[\text{WOS}_3\text{Cu}_3\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3]$ ($0.224\,1\text{ nm}$)^[12] 相似。

2.3 标题簇合物的热分析

如图 3 所示, TGA 曲线表明该簇合物在室温 $\sim 75^\circ\text{C}$ 之间较稳定, 继续升温后, 开始随着溶剂分子, 配体 4-bpy 和 I 及 S 的失去而分解。其热分解过程分为 2 个阶段: 第一阶段($75 \sim 275^\circ\text{C}$)失去的乙醇溶剂分子和三个配位的 4-bpy, 失重为 41.18% (理论值 40.47%); 第二阶段失去的是 I 和 3 个 S, 在 698.24°C 达到稳定状态, 残余量为 41.18% , 计算值 40.99% , 最后残余物根据能谱分析可能是金属 W 和 Cu 的氧化物。

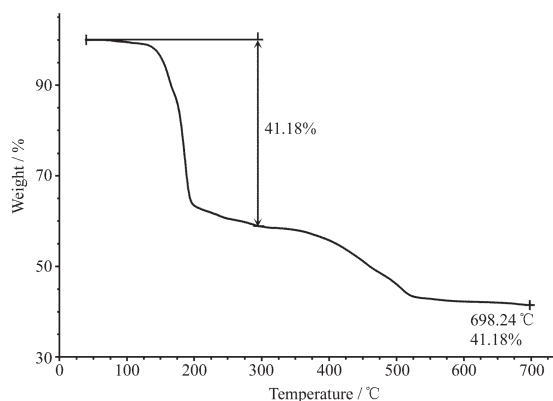


图 3 $[\text{WOS}_3\text{Cu}_3\text{I}(\text{4-bpy})_3] \cdot 0.25\text{EtOH}$ 的 TGA 图
Fig.3 TGA curve of $[\text{WOS}_3\text{Cu}_3\text{I}(\text{4-bpy})_3] \cdot 0.25\text{EtOH}$

参考文献:

- [1] Müller A, Diemann E, Jostes R, et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1981**,**20**:934~955
- [2] Stiefel E I, Matsumoto K. *Transition Metal Sulfur Chemistry, Biological and Industrial Significance*, Acs. Symp. Ser. 653, Am. Chem. Soc., Washington, DC, **1996**.
- [3] Liu Y, Mei Y H, Xin X Q, et al. *Transition Met. Chem.*, **1999**, **24**:81~84
- [4] ZHENG He-Gen(郑和根), JIN Qiong-Hua(金琼花), LONG De-Liang(龙德良), et al. *Jiegou Huaxue (Chin. J. Struct. Chem.)*, **2000**,**19**:53~56
- [5] Zhang C, Song Y L, Fung B M, et al. *Chem. Commun.*, **2001**,**9**: 843~844
- [6] Hou H W, Zheng H G, Ang H G, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**:2953~2957
- [7] Lang J P, Zhou W Y, Xin X Q, et al. *Polyhedron*, **1993**,**12**: 1647~1653
- [8] Zhang W H, Chen J X, Li H X, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2005**,**690**:394~402
- [9] McDonald J W, Friesen G. D, Rosenhein L D, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1983**,**72**:205~210
- [10] Sheldrick G M. *SHELX-97, Program for the Solution of Crystal Structure*, University of Gottingen, Germany, **1997**.
- [11] Beurskens P T, Admiraal G, Beurskens G, et al. *DIRDIF99, The DIRDIF-99 Program System, Technical Report of the Crystallography Laboratory*, University of Nijmegen, The Netherlands, **1999**.
- [12] Müller A, Bögge H, Schimanski U. *Inorg. Chim. Acta*, **1983**, **69**:5~16
- [13] Chen Z R, Hou H W, Xin X Q, et al. *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**:8717~8721
- [14] Secheresse F, Manoli J M, Potvin C, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1988**:3055~3057
- [15] Zheng H G, Chen J X, Xin X Q, et al. *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **2000**,**30**(4):761~775
- [16] Dance I G, Calabrese J C. *Inorg. Chim. Acta*, **1976**,**19**:L41~L42
- [17] Lang J P, Xin X Q, Yu K B. *J. Coord. Chem.*, **1994**,**33**:99~107
- [18] Rath N P, Maxwell J L, Holtz E M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1986**:2449~2455