第 24 卷第 1 期
2008 年 1 月

无 机 化 学 学 报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY

Vol.24 No.1
21~26

两种 4-溴苯甲酸铽配合物的合成、晶体结构及性质

吴小说 王春燕 李 夏*
(首都师范大学化学系,北京 100037)

摘要：合成了两种双核铽配合物$[Tb(4\text{-}BrBA)_2(Phen)(NO_3)]_2$ (**1**)和$[Tb(4\text{-}BrBA)_3(2,2'\text{-}bipy)(H_2O)]_2\cdot 2H_2O$ (**2**)(4-BrBA=4-溴苯甲酸根，Phen=1,10-邻菲咯啉，2,2′-bipy=2,2′-联吡啶)，并用 X-射线单晶衍射结构分析方法测定了其晶体结构。这 2 种配合物均是具有反演中心的二聚体。在四元混配配合物 **1** 中，2 个 Tb^{3+}离子被 4 个 4-溴苯甲酸根以双齿桥联和三齿桥联两种方式联结；每个 Tb^{3+}离子与邻菲咯啉的 2 个氮原子、硝酸根的 2 个氧原子和 4 个桥联 4-溴苯甲酸根的 5 个氧原子配位；Tb^{3+}离子的配位数为 9。在配合物 2 中，2 个 Tb^{3+}离子被 4 个 4-溴苯甲酸根以双齿桥联方式联结；每个 Tb^{3+}离子与 2,2′-联吡啶的 2 个氮原子、水分子的 1 个氧原子、4 个双齿桥联 4-溴苯甲酸根的 4 个氧原子以及 1 个单齿配位 4-溴苯甲酸根的 1 个氧原子配位；Tb^{3+}离子的配位数为 8。配合物 2 中游离水分子与配位水分子以及 4-溴苯甲酸根之间形成了氢键，氢键将双核分子 2 连接成一维链状结构。配合物 1 和 2 在紫外灯照射下均发出强烈的绿光，它们的荧光光谱在 490、545、585 和 621 nm 处出现 4 条谱线，这是由 Tb^{3+}离子的 $^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ (j=6~3)跃迁产生的。

关键词：铽配合物；4-溴苯甲酸；晶体结构
中图分类号：O614.341 **文献标识码**：A **文章编号**：1001-4861(2008)01-0021-06

Synthesis, Crystal Structure and Properties of Two Terbium Complexes with 4-bromobenzoic Acid

WU Xiao-Shuo WANG Chun-Yan LI Xia*
(*Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing* 100037)

Abstract: Two dinuclear complexes $[Tb(4\text{-}BrBA)_2(Phen)(NO_3)]_2$ (**1**) $[Tb(4\text{-}BrBA)_3(2,2'\text{-}bipy)(H_2O)]_2\cdot 2H_2O$ (**2**) (4-BrBA =4-bromobenzoate, Phen =1,10-phenanthroline, 2,2′-bipy =2,2′-bipyridine) have been obtained. The two complexes were characterized by X-ray single-crystal diffraction. The two complexes are dimer with an inversion center. In complex **1**, two Tb^{3+} ions are linked by 4-BrBA ligands in bridging-bidentate and bridging-chelating coordination modes. Each Tb^{3+} ion is nine-coordinated with two nitrogen atoms of Phen molecule, two oxygen atoms of nitrate and five oxygen atoms of four 4-BrBA ligands. In complex **2**, two Tb^{3+} ions are linked by 4-BrBA ligands in bridging-bidentate coordination mode. Each Tb^{3+} ion is eight-coordinated with two nitrogen atoms of 2,2′-bipy molecule, one oxygen atom of water molecule, four oxygen atoms of four bridging-bidentate 4-BrBA ligands and one oxygen atom of monodentate 4-BrBA ligand. In complex **2**, hydrogen bonds are formed between free water molecules, coordinated water molecules and 4-BrBA ligands, and the 1-D chain structure is formed by hydrogen bonds. The two complexes exhibit strong green fluorescence under ultraviolet light and the fluorescence spectrums both have four peaks at 490, 545, 585, and 621 nm, the emission caused by $^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ (j =6 ~3) transitions of Tb^{3+} ion. CCDC: 667570, **1**; 667571, **2**.

Key words: terbium complexes; 4-bromobenzoic acid; crystal structure

收稿日期：2007-06-21。收修改稿日期：2007-11-08。
北京市自然科学基金项目资助(No.2073022)。
*通讯联系人。E-mail：xiali@mail.cnu.edu.cn
第一作者：吴小说，女，22 岁，硕士研究生；研究方向：无机化学和稀土配合物。

铽的配合物往往表现出很好的绿色荧光,因此被广泛研究[1~5]。稀土羧酸配合物具有较好的稳定性和发光性能,是一类有着较好应用前景的稀土有机发光材料。而将氮杂环配体如邻菲咯啉(Phen)、2,2′-联吡啶(2,2′-bipy)引入稀土羧酸配合物中形成多元混配配合物,可以提高配合物的发光强度[4~8]。苯甲酸及其衍生物在结构上具有一定的刚性和稳定性,芳香环上引入不同的取代基团可使其配合物的晶体结构多种多样。我们实验室以卤代苯甲酸为配体合成了系列稀土配合物,如铽与邻氟苯甲酸、邻菲咯啉或 2,2′-联吡啶形成的配合物, 在它们的不对称结构单元中分别存在 2 种和 3 种晶体学上不等同的双核分子[4];而在铽与邻碘苯甲酸、2,2′-联吡啶形成的配合物的不对称结构单元中存在两种不同结构的双核分子;配合物$[Tb(2\text{-}BrBA)_2(CH_3COO)(2,2'\text{-}bipy)]_2$ 和$[Tb(3\text{-}BrBA)_3(2,2'\text{-}bipy)]_2\cdot(3\text{-}HBrBA)\cdot(H_2O)$ (2-BrBA=2-溴苯甲酸根,3-BrBA=3-溴苯甲酸根)均是 8 配位的双核分子[5]。为了进一步探讨卤代苯甲酸为配体的稀土配合物的结构特点, 我们选择 4-溴苯甲酸为配体, 合成了两种新的铽配合物, $[Tb(4\text{-}BrBA)_2(Phen)(NO_3)]_2$ (**1**) 和 $[Tb(4\text{-}BrBA)_3(2,2'\text{-}bipy)(H_2O)]_2\cdot 2H_2O$ (**2**)。在此,我们报道这两种配合物的晶体结构和配合物的热分析及荧光性质。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

4-溴苯甲酸,1,10-邻菲咯啉,2,2′-联吡啶均为分析纯试剂。$Tb(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ 由纯度为 99.99%的 Tb_4O_7 与硝酸反应制得。$TbCl_3\cdot 6H_2O$ 由纯度为 99.99%的 Tb_4O_7 与盐酸反应制得。

北京普析通用 TU-1810 型紫外-可见分光光度计; 日立 F-4500 型荧光分光光度仪;WCT-1A 型微热-差热天平(北京光学仪器厂)。

1.2 配合物的合成

取 1.2 mmol 4-溴苯甲酸和 0.4 mmol 1,10-邻菲咯啉溶于 25 mL 乙醇中, 用 2 $mol\cdot L^{-1}$ NaOH 溶液调节该混合溶液的 pH 值约为 5。然后将 0.4 mmol $Tb(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ 的乙醇溶液慢慢加入,搅拌约 2 h 后过滤,滤液室温放置。1 周后,得到配合物 1 的单晶体。以 $TbCl_3\cdot 6H_2O$ 代替 $Tb(NO_3)_3\cdot 6H_2O$,以 2,2′-联吡啶代替 1,10-邻菲咯啉, 用同样的方法得到配合物 **2** 的单晶体。

1.3 配合物的晶体结构测定

选取 0.24 mm × 0.20 mm × 0.18 mm (**1**)和 0.20 mm × 0.20mm × 0.10 mm (**2**)的配合物单晶,使用 Bruker Smart 1000 CCD X-射线单晶衍射仪,采用经石墨单色器单色化的 Mo $K\alpha$(λ=0.071 073 nm)辐射作为光源,在 296(2) K 温度下收集衍射数据,晶体结构由直接法解出。由理论加氢法确定氢原子的坐标。对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法修正。全部计算采用 SHELX-97 程序包完成。配合物的晶体学数据列于表 1 中,主要键长和键角分别列于表 2 和表 3 中。

CCDC:667570,**1**;667571,**2**。

表 1 配合物的晶体数据

Table 1 Crystal data of complexes

Complex	**1**	**2**
Empirical formula	$C_{52}H_{32}Br_4N_6O_{14}Tb_2$	$C_{62}H_{48}Br_6N_4O_{16}Tb_2$
Formula weight	1602.32	1902.3
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a / nm	1.061 19(2)	0.822 79(2)
b / nm	1.067 82(2)	1.331 50(3)
c / nm	1.296 34(3)	1.588 67(4)
α / (°)	87.107(10)	74.046 0(10)
β / (°)	72.334(10)	79.017 0(10)
γ / (°)	82.285(10)	74.638 0(10)
Volume / nm^3	1.386 94(5)	1.600 58(7)
Z	1	1
Calculated density / ($Mg\cdot m^{-3}$)	1.918	1.974

续表 1

Absorption coefficient / mm^{-1}	5.479	6.007
F(000)	768	916
Crystal size / mm	0.24 × 0.20 × 0.18	0.20 × 0.20 × 0.10
θ range for data collection / (°)	1.92~28.31	1.85~28.31
Limiting indices	$-12 \leqslant h \leqslant 12, -12 \leqslant k \leqslant 10, -14 \leqslant l \leqslant 15$	$-10 \leqslant h \leqslant 10, -17 \leqslant k \leqslant 17, -21 \leqslant l \leqslant 20$
Reflections collected / unique (R_{int})	21 642 / 6 819 (0.039 7)	23 2273 / 7 891 (0.036 3)
Completeness to θ=25.05°, 28.31° / %	99.5	99.1
Data / restraints / parameters	6 819 / 29 / 352	7 892 / 6 / 422
Goodness-of-fit on F^2	1.021	1.027
Final R indices [$I>2\sigma(I)$]	R_1=0.041 4, wR_2=0.085 7	R_1=0.055 4, wR_2=0.096 3
R indices (all data)	R_1=0.056 6, wR_2=0.092 2	R_1=0.038 7, wR_2=0.082 8

表 2　配合物 1 的主要键长和键角

Table 2　Selected bond lengths (nm) and angles (°) for complex 1

Tb(1)-O(1)	0.233 9(3)	Tb(1)-O(2)#1	0.232 3(3)	Tb(1)-O(3)	0.235 8(3)
Tb(1)-O(3)#1	0.268 5(4)	Tb(1)-O(4)	0.238 9(4)	Tb(1)-O(5)	0.251 0(4)
Tb(1)-O(6)	0.243 1(4)	Tb(1)-N(1)	0.259 5(4)	Tb(1)-N(2)	0.254 9(4)
O(1)-Tb(1)-O(3)	78.94(12)	O(1)#1-Tb(1)-O(3)	68.39(11)	O(1)#1-Tb(1)-O(4)	82.81(13)
O(1)-Tb(1)-O(5)	74.48(13)	O(1-Tb(1)-O(6)	126.02(13)	O(2)#1-Tb(1)-O(1)	136.92(12)
O(2)#1-Tb(1)-O(3)	71.45(12)	O(2)#1-Tb(1)-O(3)#1	75.04(12)	O(2)#1-Tb(1)-O(4)#1	91.50(14)
O(2)-Tb(1)-O(5)#1	124.48(13)	O(2)-Tb(1)-O(6)#1	84.45(13)	O(3)#1-Tb(1)-O(3)	77.47(12)
O(3)#1-Tb(1)-O(4)	128.27(13)	O(3)-Tb(1)-O(5)	75.06(13)	O(3)-Tb(1)-O(6)	88.68(13)
O(4)#1-Tb(1)-O(3)#1	50.82(11)	O(4)#1-Tb(1)-O(5)	143.57(13)	O(4)#1-Tb(1)-O(6)	139.27(13)
O(5)#1-Tb(1)-O(3)	137.14(12)	O(6)#1-Tb(1)-O(3)	158.01(12)	O(6)-Tb(1)-O(5)	51.61(13)
N(2)-Tb(1)-N(1)	63.95(14)				

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1: $-x+2, -y, -z+2$

表 3　配合物 2 的主要键长和键角

Table 3　Selected bond lengths (nm) and angles (°) for complex 2

Tb(1)-O(1)	0.228 6(3)	Tb(1)-O(4)#1	0.230 9(3)	Tb(1)-O(3)	0.236 4(3)
Tb(1)-O(6)#1	0.234 4(3)	Tb(1)-O(5)	0.236 7(3)	Tb(1)-O(7)	0.242 6(4)
Tb(1)-N(1)	0.259 0(4)	Tb(1)-N(2)	0.258 3(3)		
O(1)-Tb(1)-O(3)	142.78(12)	O(1)-Tb(1)-O(5)	144.76(12)	O(1)-Tb(1)-O(4)#1	84.39(12)
O(1)-Tb(1)-O(6)#1	85.36(12)	O(1)-Tb(1)-O(7)	75.97(14)	O(6)#1-Tb(1)-O(3)	76.40(11)
O(3)-Tb(1)-O(5)	71.21(11)	O(3)-Tb(1)-O(7)	133.07(13)	O(4)#1-Tb(1)-O(3)	120.85(11)
O(4)#1-Tb(1)-O(5)	79.90(11)	O(4)#1-Tb(1)-O(6)#1	75.71(12)	O(4)#1-Tb(1)-O(7)	76.21(13)
O(5)-Tb(1)-O(7)	69.74(12)	O(6)#1-Tb(1)-O(5)	120.30(11)	O(6)#1-Tb(1)-O(7)	147.52(13)
N(2)-Tb(1)-N(1)	62.84(11)				

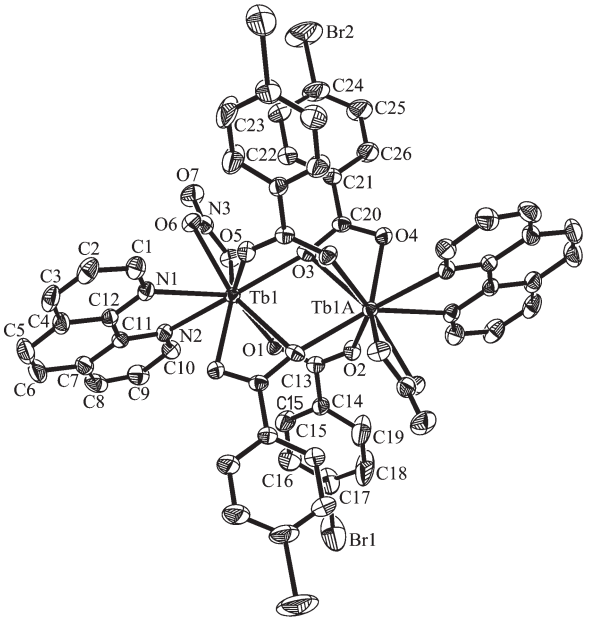
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1: $-x+1, -y+1, -z+1$.

2　结果与讨论

2.1　配合物[Tb(4-BrBA)$_2$(Phen)(NO$_3$)]$_2$ (1)的结构

配合物 **1** 是具有反演中心的二聚体 (图 1a)。4 个 4-溴苯甲酸根以双齿桥联和三齿桥联两种配位方式联结 2 个 Tb^{3+}离子,Tb1…Tb1A 之间的距离为 0.393 9 nm。每个 Tb^{3+}离子还与 1 个硝酸根和 1 个邻菲咯啉分子螯合配位,Tb^{3+}离子的配位数为 9。配合物 **1** 的结构与配合物[Ln(BA)$_2$(NO$_3$)(Phen)]$_2$[9],[Eu(*m*-MOBA)$_2$NO$_3$Phen]$_2$[10]和[Eu(2,3-MOBA)$_2$NO$_3$Phen]$_2$[10]的

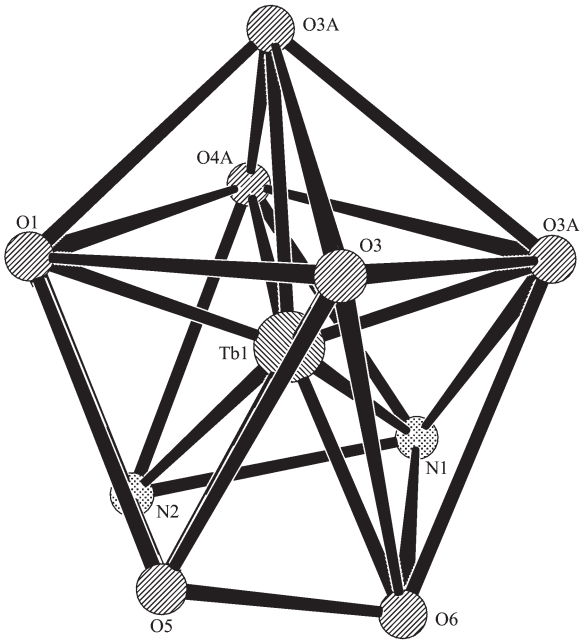
结构相似,表现出硝酸根参与配位、含邻菲咯啉的稀土-一元羧酸四元混配配合物的结构特征。中心金属离子的配位数为 9,2 个中心金属离子被 2 个双齿桥联和 2 个三齿桥联的羧基联结,硝酸根和邻菲咯啉分子均采取螯合方式与中心金属离子配位。Tb^{3+}离子的配位环境可描述为单帽四方反棱柱体



A: $-x+2, -y, -z+2$

图 1a 配合物 **1** 的分子结构

Fig.1a Molecular structure of complex **1**



A: $-x+2, -y, -z+2$

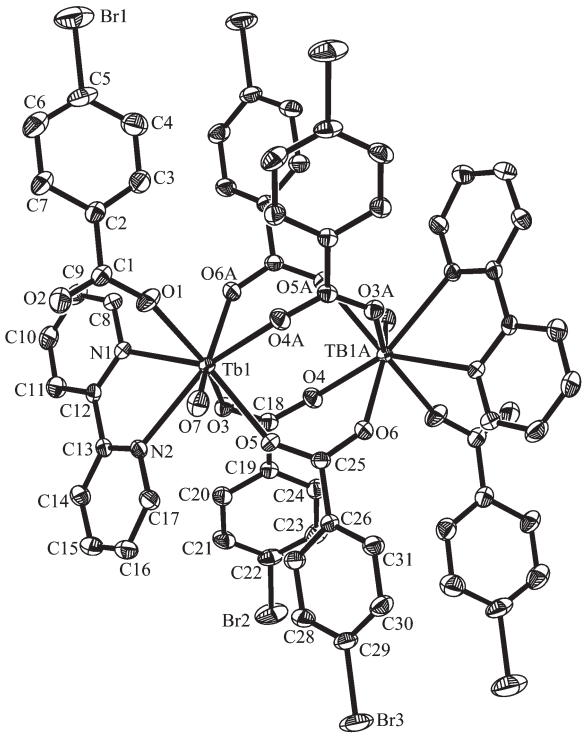
图 1b 配合物 **1** 的多面体图

Fig.1b Coordination polyhedron of complex **1**

(图 1b),其中帽被螯合桥联羧基氧原子 O3A 占据,O4A、O1、O3、O3A 和 N1、N2、O5、O6 分别构成单帽四方反棱柱的上底和下底,原子偏离上下平面平均距离分别为 0.010 097 和 0.022 13 nm,上底和下底的二面角为 5.4°。Tb1-O (羧基) 的键长范围为 0.232 3(3)~0.268 5(4) nm,平均键长为 0.241 9 nm。Tb1-O(NO_3^-)的键长为 0.251 0(4)和 0.243 1(4) nm,平均键长为 0.247 0 nm。Tb1-N 的键长为 0.259 5(4)和 0.254 9(4) nm,平均键长为 0.257 2 nm。

2.2 配合物[Tb(4-BrBA)$_3$(2,2′-bipy)(H_2O)]$_2$·2H_2O (2)的结构

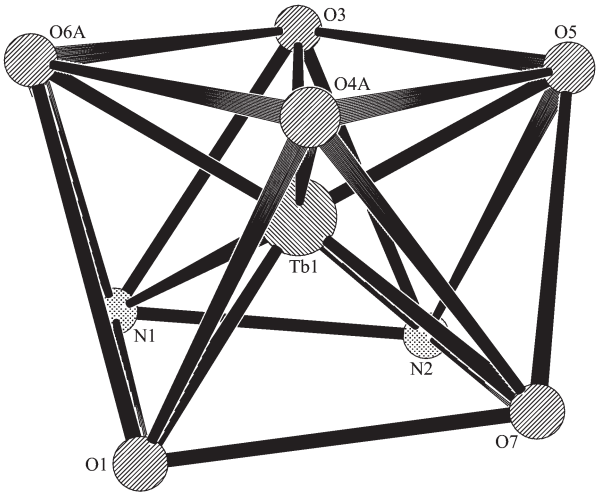
配合物 **2** 的分子结构如图 2a 所示。4 个 4-溴苯甲酸根以双齿桥联方式联结 2 个 Tb^{3+}离子,形成具有中心对称的双核分子,2 个 Tb^{3+}离子之间的距离为 0.446 9 nm。Tb^{3+}离子的配位数为 8,其中 5 个氧原子来自 5 个 4-溴苯甲酸根,1 个氧原子来自 1 个水分子,2 个氮原子来自 1 个 2,2′-联吡啶分子。4-溴苯甲酸根以单齿和双齿桥联两种方式与 Tb^{3+}离子配位。而在配合物[Tb(2-BrBA)$_2$(CH_3COO)(2,2′-bipy)]$_2$ 中,2-溴苯甲酸根只采取双齿桥联一种方式与 Tb^{3+}离子配位[5];在配合物[Tb(3-BrBA)$_3$(2,2′-bipy)]$_2$·(3-HBrBA)·(H_2O)中,3-溴苯甲酸根以螯合双齿和桥联双齿两种方式与 Tb^{3+}离子配位[5]。说明苯环上取代基位置的不同可能会导致配合物结构的差异。配合物 **2** 中,Tb^{3+}离子的配位环境可描述为扭曲的四方反棱柱(图 2b)。原子 O6A、O4A、O5、O3 和 N1、O1、O7、N2 分别构成四方反棱柱的上底和下底,原子偏离上下平面平均距离分别为 0.000 77 和 0.016 76 nm,上下两底的二面角为 3.4°。Tb1-O(羧基)的键长范围为 0.228 6(3)~0.236 7(3) nm,平均键长为 0.233 4 nm。其中单齿配位的羧基氧与 Tb^{3+}离子之间的距离(0.228 6(3) nm)最短。Tb1-O(水)的键长为 0.242 6(4) nm。Tb1-N 的键长为 0.259 0(4)和 0.258 3(3) nm,平均键长为 0.258 6 nm。另外,在配合物 **2** 中存在 1 个未配位的水分子,由于游离水分子的存在,导致配合物 **2** 分子中存在 3 种类型的氢键:未配位的水分子与单齿配位的 4-溴苯甲酸根中未配位的羧基氧之间形成的氢键,O(8)–H(8A)…O(2) 0.268 1(3) nm,170°;游离水分子与双齿桥联配位的羧基氧之间形成的氢键,O(8)–H(8B)…O(3) 2.285 4(3) nm,143°;配位水分子与游离水分子之间形成的氢键,O (7)–H(7A)…O(8) 0.262 2(3) nm,172(5)°。分子间氢键将双核分子 **2** 连接成一维链状结构(图 2c)。



A: $-x+1, -y+1, -z+1$

图 2a　配合物 **2** 的分子结构

Fig.2a　Molecular structure of complex **2**

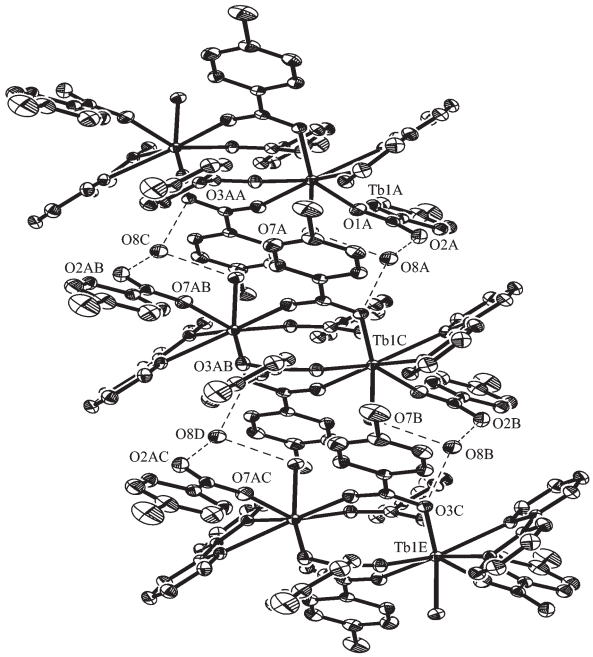


A: $-x+1, -y+1, -z+1$

图 2b　配合物**2** 的多面体图

Fig.2b　Coordination polyhedron of complex **2**

很明显,配合物 **1** 中的 Tb-O(羧基)键长大于配合物 2 中的 Tb-O(羧基)键长,而配合物 **1** 中的 Tb…Tb 距离小于配合物 **2** 中的 Tb…Tb 距离。这是由于在这 2 个配合物中羧基是以不同的配位方式联结 2 个 Tb^{3+}离子。在这 2 个配合物中,羧基的配位方式和中心离子的配位环境的不同说明第二配体 2,2′-联吡啶和邻菲咯啉的配位影响了配合物的结构。在配合物 2 中,2,2′-联吡啶的 2 个吡啶环基本上是共平面的,其二面角为 5.9°。2,2′-联吡啶与 Tb^{3+}离子基本上是共平面, 原子 N1、N2、C12、C13 和 Tb1 偏离平面平均距离为 0.00967 nm。在配合物 1 中,邻菲咯啉与 Tb^{3+}离子基本上是共平面, 原子 N1、N2、C12、C13 和 Tb1 偏离平面平均距离为 0.007 07 nm。2,2′-联吡啶和邻菲咯啉分子均以螯合双齿的方式配位于金属离子而形成稳定的五元环,从而增大了体系的共轭程度。



Viewed along *c*-axis

图 2c　配合物 **2** 的由氢键构筑的 1D 链状结构

Fig.2c　1D chain structure formed by hydrogen bonds of complex **2**

2.3　紫外吸收光谱

以 *N*,*N*-二甲基甲酰胺为溶剂,Tb^{3+}离子浓度为 10^{-4} mol·L^{-1},记录配合物的紫外吸收光谱。配合物 **1** 和 **2** 的紫外吸收光谱较相似,分别在 284.0 nm(ε=2.081×10^4)和 280 nm(ε=1.964×10^4)处有 1 个强吸收峰,是由于配体的 π-π* 跃迁引起的。说明配体在紫外区有很好的吸收, 与 Tb^{3+}离子配位后能将能量传递给中心 Tb^{3+}离子而发光。配合物 **1** 的紫外吸收强度大于配合物 **2**, 这是因为邻菲咯啉参与配位的配合物比 2,2′-联吡啶参与配位的配合物具有更大的共轭体系。

2.4　荧光光谱

两种配合物在紫外灯下都发出强的绿光。室温

下,以 332 nm 和 327 nm 为激发波长,分别记录配合物 **1** 和 **2** 在 400~650 nm 范围内的发光光谱,如图 3(a,b)所示。配合物 **1** 和 **2** 的荧光光谱较相似,在 490、545、585 和 621 nm 处出现 4 条谱线,分别对应于 Tb^{3+}离子的 $^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$、$^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$、$^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ 和 $^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ 跃迁。最强发射峰位于 545 nm。配合物 **1** 的荧光强度大于配合物 **2**, 主要是由于配合物 **2** 中水分子的猝灭作用引起的。

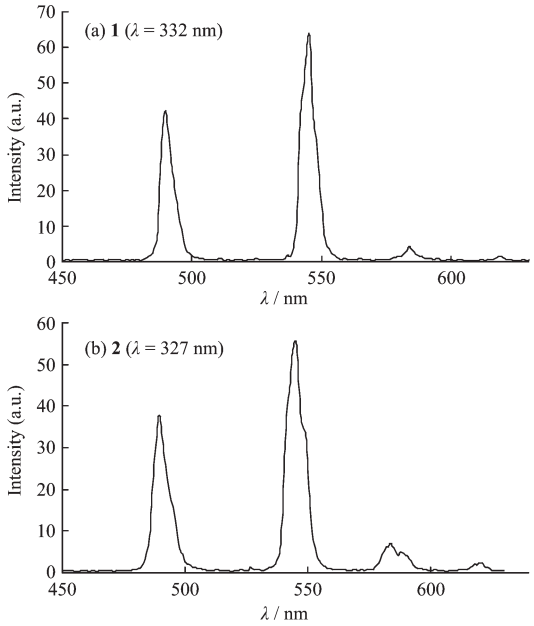


图 3 配合物的荧光光谱

Fig.3 Fluorescence spectra of complexes

2.5 差热-热重分析

以 Al_2O_3 为参比, 空气气氛, 升温速度 10℃·min^{-1}, 由室温到 1 000 ℃记录配合物的 DTA-TG 曲线。

配合物 **1** 具有较好的热稳定性。在 DTA 曲线的 225 和 330 ℃出现 2 个小的吸热峰, 对应的 TG 曲线失重率为 30.54%,相当于失去邻菲咯啉分子和硝酸根(理论失重率,30.24%)。在 341 和 574 ℃处分别出现 1 个小的吸热峰和 1 个大的放热峰,对应配合物中羧酸配体的氧化分解。总失重率为 78.54%,最终残余物为 Tb_4O_7(理论总失重率,76.67%)。

对于配合物 **2**,由于游离水的存在,配合物 **2** 的初始分解温度较低。在 DTA 曲线的 115、201 和 313 ℃各出现 1 个小的吸热峰, 对应的 TG 曲线失重率为 20.5%,相当于失去了游离水分子、配位水分子和 2,2′-联吡啶分子 (理论失重率为 20.2%);在 414 和 574 ℃处分别出现 1 个小的吸热峰和 1 个大的放热峰,对应配合物中羧酸配体的氧化分解。总失重率为 83.01%,最终残余物为 Tb_4O_7(理论总失重率,83.3%)。

参考文献:

[1] Brett D C, David T C, George K H S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**(32):10403~10412

[2] Hu M, Wang Q L, Xu G F, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, **360**:1684~1690

[3] Beatriz B, Ricardo B, Maria T G, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2003**,**346**:187~196

[4] Li X, Zhang Z Y, Zou Y Q. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**,**14**: 2909~2918

[5] LI Yan-Qiu(李艳秋), JU Yan-Ling(鞠艳玲), ZHANG Yan-Bin(张艳斌), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2007**,**23**(6):969~974

[6] JIN Lin-Pei(金林培), WANG Rui-Fen(王瑞芬), WANG Ming-Zhao(王明昭), et al. *Chem. J. Chin. Univ.*(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1993**,**14**:1195~1200

[7] Li X, Zheng X J, Jin L P, et al. *J. Coord. Chem.*, **2000**,**51**: 115~123

[8] Wu B, Lu W M, Wu F F, et al. *Transition Met. Chem.*, **2003**, **28**:694~697

[9] XIAN Chun-Ying(咸春颖), ZHU Long-Guan(朱龙观), YU Qing-Sen(俞庆森). *Chem. J. Chin. Univ.*(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1999**,**20**(10):1504~1508

[10]Li X, Jin L P, Zheng X J, et al. *J. Mol. Structure*, **2002**,**607**: 59~67