

三维羧基氧桥联双核铜配合物 $[\text{Cu}_2(\text{nta})(\text{Phen})_3]\text{NO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的合成、表征与晶体结构

陈志敏 王剑秋 曾荣英 邝代治* 张复兴 冯泳兰 彭运林
(衡阳师范学院化学与材料科学系, 衡阳 421008)

摘要: 由 H_3nta (H_3nta =nitriloriacetic acid)、 Phen (Phen =1,10-phenanthroline) 与 Cu^{2+} 离子反应, 合成标题配合物 $[\text{Cu}_2(\text{nta})(\text{Phen})_3]\text{NO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。该配合物的晶体属单斜晶系, 空间群为 $P2_1/c$ 。在配合物中, 2 个中心铜原子分别与配位原子构成变形八面体和变形三角双锥结构。晶体中结构单元通过分子间氢键和 π - π 堆积, 形成了三维网络结构。TG 分析结果表明标题配合物在 194 °C 以下是稳定的。

关键词: 氨基三乙酸; 邻菲咯啉; 镍(II); 桥联双核配合物; 晶体结构

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)05-0743-05

Synthesis, Characterization and Crystal Structure of Three-dimensional Dinuclear Complex $[\text{Cu}_2(\text{nta})(\text{Phen})_3]\text{NO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Bridged by Carboxyl Oxygen

CHEN Zhi-Min WANG Jian-Qiu ZENG Rong-Ying KUANG Dai-Zhi*

ZHANG Fu-Xing FENG Yong-Lan PENG Yun-Lin

(Department of Chemistry and Materials Science, Hengyang Normal University, Hengyang, Hunan 421008)

Abstract: The complex $[\text{Cu}_2(\text{nta})(\text{Phen})_3]\text{NO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ has been synthesized in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ solution with H_3nta , Phen and copper(II), where H_3nta =nitriloriacetic acid and Phen =1,10-phenanthroline. The crystal structure of the complex has been determined by X-ray diffraction single crystal structure analysis. The crystal belong to monoclinic system, space group $P2_1/c$. The cell parameters are: $a=1.251\ 05(9)$ nm, $b=1.559\ 62(1)$ nm, $c=2.249\ 70(2)$ nm, $\beta=97.719\ 0(1)^\circ$, and $V=4.349\ 8(5)$ nm³, $Z=4$, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=10.59$ cm⁻¹, $F(000)=2\ 112$, $R_1=0.040\ 0$, $wR_2=0.108\ 3$ [$I>2\sigma(I)$]. The two copper atoms locate in a distorted coordination octahedron and a distorted coordination trigonal bipyramid, respectively. Three-dimensional coordination network is formed through intermolecular hydrogen bonds of $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ and the π - π packing action between phenanthrolines. The results of TG analysis show the title complex was stable under 194 °C. CCDC: 654192.

Key words: nitriloriacetic acid; 1,10-phenanthroline; copper(II); bridged dinuclear complex; crystal structure

桥联多核配合物广泛存在于生物体内的金属酶中。研究该类物质, 有助于探索酶的结构及其活性中心的本质、获取生物体系中电子转移机理等信息, 因此合成、研究新型的桥联多核配合物的工作, 已日益受到研究者的关注^[1-9]。我们曾合成了羧基

氧桥联铜钠双核配合物 $[\text{CuNa}(\text{nta})\text{H}_2\text{O}]$, 并对该物质进行了结构分析^[9]。近期, 又通过铜离子与氨三乙酸等配体反应合成了标题配合物, 研究表明, 通过氨三乙酸的羧基氧桥连铜原子构成双核配合物, 分子中 2 个铜原子分别具有六配位变形八面体和五配

收稿日期: 2007-10-10。收修改稿日期: 2008-03-20。

湖南省教育厅资助项目(No.06A009); 湖南省重点学科建设资助项目。

*通讯联系人。E-mail: hnkdz@yahoo.com.cn

第一作者: 陈志敏, 女, 51 岁, 教授; 研究方向: 配位化学。

位变形三角双锥构型的结构特征。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氨三乙酸,分析纯,中国医药集团化学试剂公司;邻菲咯啉,分析纯,天津市大茂化学试剂厂,其它试剂均是分析纯。日本岛津 FTIR-8700 红外光谱仪 (4000~400 cm^{-1}),PE-2400(II)元素分析仪,Bruker Smart CCD 型 X 射线单晶衍射仪,WCT-10 热分析仪。

1.2 配合物的合成

称取 1 mmol H_2nta 和 2mmol Phen 分别溶于蒸馏水和甲醇中。将 1 mmol $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 分数次加入 H_2nta 的水溶液,搅拌加热,然后滴入 Phen 的甲醇溶液,调节 pH 值约为 6。加热搅拌数小时后,浓缩溶液至适当体积。室温放置数周后析出标题配合物绿蓝色晶体。元素分析 $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_{15}$ 结果为(括号

内为测定值%):C 49.26(49.22),H 4.08(4.13),N 10.88 (10.92)。IR 主要吸收峰 (KBr 压片, ν/cm^{-1}):3 415.7 (vs),1 616.2(vs),1 596.0(vs),1 519.8(s),1 431.1(s),1 384.8 (vs),1 222.8 (m),1 145.6 (m),1 107.1 (m),983.6(w), 912.3(m),871.8(m),852.5(s),781.1(w),723.3(s),507.2 (w),486.0(w),430.1(w)。

1.3 配合物的晶体结构分析

取尺寸为 0.49 mm $\times$ 0.39 mm $\times$ 0.39 mm 的单晶,在 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪上,用石墨单色化的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 03\ \text{nm}$),于 293(2) K 以 $\omega-2\theta$ 扫描方式,在 $2.61\leq\theta\leq 26.68$ 范围内共收集 27 467 个衍射强度数据,其中 8 072 个独立衍射点($R_{\text{int}}=0.025\ 9$), $I>2\sigma(I)$ 的可观察衍射点 6 579 个。采用 SHELX-97 程序,由直接法解出结构,用全矩阵最小二乘法对结构加以精修。以理论加氢法确定氢原子在晶胞中的位置。晶体学数据详见表 1。

CCDC:654192。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of the title complexes

Empiric formula	$\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_{15}$	$F(000)$	2 112
Formula weight	1 025.92	Crystal size / mm	0.49 $\times$ 0.39 $\times$ 0.39
Crystal system	Monoclinic	Temperature / K	293(2)
Space group	$P2_1/c$	θ range for data collection / ($^\circ$)	2.61~26.68
a / nm	1.251 05(9)	Limiting indices	$-15\leq h\leq 15, -18\leq k\leq 17, -27\leq l\leq 27$
b / nm	1.559 62(1)	Reflections collected	27 467
c / nm	2.249 70(2)	Reflections / unique (R_{int})	8 072 (0.025 9)
β / ($^\circ$)	97.719 0(1)	Goodness-of-fit on F^2	1.034
Volume / nm^3	4.349 8(5)	Final R indices [$I>2\sigma(I)$]	$R_1=0.040\ 0, wR_2=0.108\ 3$
Z	4	R indices (all dates)	$R_1=0.051\ 5, wR_2=0.115\ 5$
$\mu(\text{Mo } K\alpha) / \text{cm}^{-1}$	10.59	Largest diff. peak and hole / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	529 and -653

2 结果与讨论

2.1 晶体结构描述

配合物的结构见图 1, 主要键长和键角列于表 2。由图 1 和晶体结构数据知标题配合物为双核,中心铜原子与配体之间构成 7 个五元环。2 个中心铜原子的配位数分别为 6 和 5, 二者的配位环境差异较大。 $\text{Cu}(1)$ 原子与 1 个 nta 的 3 个羧基氧原子、1 个氮原子以及 1 个 Phen 的 2 个氮原子,形成六配位的变形八面体构型。处于轴向位置的 $\text{Cu}(1)-\text{O}(1)$ 、 $\text{Cu}(1)-\text{O}(3)$ 键长分别为:0.236 2(2)、0.229 4(2) nm;处于赤道位置的 $\text{Cu}(1)-\text{N}(1)$ 、 $\text{Cu}(1)-\text{N}(2)$ 、 $\text{Cu}(1)-\text{N}(3)$ 、 $\text{Cu}(1)-\text{O}(5)$ 键长分别为:0.209 9(2)、0.204 9(2)、0.201 0(2)、

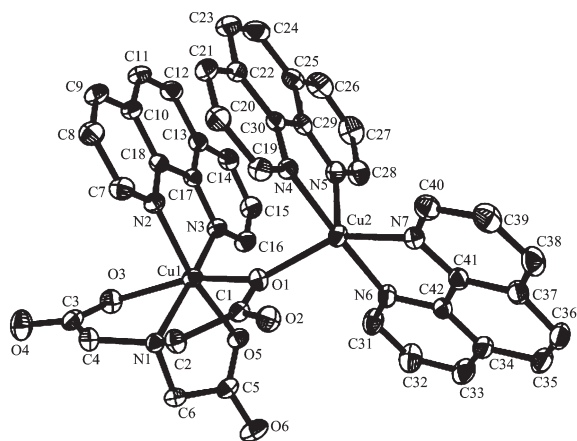


图 1 $[\text{Cu}_2(\text{nta})(\text{Phen})_3]$ 的结构图

Fig.1 Structure of complex $[\text{Cu}_2(\text{nta})(\text{Phen})_3]$

表2 配合物的部分键长和键角

Table 2 Selected of bond lengths (nm) and angles (°)

Cu(1)-O(5)	0.194 9(2)	Cu(1)-N(1)	0.209 9(2)	Cu(1)-N(3)	0.201 0(2)
Cu(1)-N(2)	0.204 9(2)	Cu(1)-O(3)	0.229 4(2)	Cu(1)-O(1)	0.236 2(2)
Cu(2)-N(6)	0.199 5(2)	Cu(2)-N(4)	0.200 5(2)	Cu(2)-N(7)	0.205 6(2)
Cu(2)-O(1)	0.207 7(2)	Cu(2)-N(5)	0.214 4(2)	N(7)-C(41)	0.136 6(4)
O(1)-C(1)	0.127 0(4)	O(2)-C(1)	0.123 9(3)	O(3)-C(3)	0.124 4(4)
O(4)-C(3)	0.123 4(4)	O(5)-C(5)	0.126 5(4)	O(6)-C(5)	0.124 0(3)
N(1)-C(2)	0.148 5(4)	N(1)-C(6)	0.149 1(4)	N(1)-C(4)	0.149 3(4)
N(2)-C(7)	0.133 1(4)	N(2)-C(18)	0.136 1(4)	N(3)-C(16)	0.132 6(4)
N(3)-C(17)	0.136 4(4)	N(4)-C(19)	0.133 3(4)	N(4)-C(30)	0.135 9(4)
N(5)-C(28)	0.132 5(4)	N(5)-C(29)	0.135 9(4)	N(6)-C(31)	0.132 9(4)
N(6)-C(42)	0.136 3(4)	N(7)-C(40)	0.132 9(4)		
O(5)-Cu(1)-N(3)	90.51(9)	O(5)-Cu(1)-N(2)	170.18(1)	O(1)-Cu(2)-N(5)	97.31(9)
N(3)-Cu(1)-N(2)	82.12(1)	O(5)-Cu(1)-N(1)	85.65(9)	N(3)-Cu(1)-N(1)	168.60(1)
N(2)-Cu(1)-N(1)	102.79(1)	O(5)-Cu(1)-O(3)	96.95(9)	N(3)-Cu(1)-O(3)	93.34(9)
N(2)-Cu(1)-O(3)	89.98(9)	N(1)-Cu(1)-O(3)	76.52(8)	O(5)-Cu(1)-O(1)	85.85(8)
N(3)-Cu(1)-O(1)	113.82(9)	N(2)-Cu(1)-O(1)	91.18(9)	N(1)-Cu(1)-O(1)	76.64(8)
O(3)-Cu(1)-O(1)	152.71(8)	N(6)-Cu(2)-N(4)	177.31(1)	N(6)-Cu(2)-N(7)	81.59(1)
N(4)-Cu(2)-N(7)	98.30(1)	N(6)-Cu(2)-O(1)	92.24(9)	N(4)-Cu(2)-O(1)	89.44(9)
N(7)-Cu(2)-O(1)	143.14(9)	N(6)-Cu(2)-N(5)	97.09(1)	N(4)-Cu(2)-N(5)	80.61(1)
N(7)-Cu(2)-N(5)	119.47(1)				

0.194 9(2) nm, Cu-N 键平均距离(0.205 3 nm)大于 Cu-O 键长(0.194 9 nm), 表明配体 nta 中羧基氧的配位能力强于 N 原子。轴向位置、赤道位置的 Cu-O 键长分别为 0.232 8 nm(平均值)、0.194 9 nm, 与文献^[3]中相应 Cu-O 平均键长 0.232 2、0.195 8 nm 分别略有差异, 说明配体的改变对 Cu-O 键长有一定的影响。轴向 Cu-O 键明显长于赤道 Cu-O 键, 此因中心 Cu(II) 离子的 Jahn-Teller 效应所致。赤道位 4 个原子间的夹角分别为: O(5)-Cu(1)-N(1) 85.65(9)°、O(5)-Cu(1)-N(3) 90.51(9)°、N(3)-Cu(1)-N(2) 82.12(1)°、N(2)-Cu(1)-N(1) 102.79(1)°, 夹角之和为 361.09°, 与 360.0° 偏离 1.09°。且 Cu(1)、N(1)、N(2)、N(3)、O(5) 原子的平面方程为: $1.678x + 11.701y + 14.028z = 7.7506$, 各原子偏离最小二乘平面值依次为: -0.003 53、0.014 03、-0.012 62、0.016 43、-0.014 31 nm, 平均偏差为 0.012 18 nm, 此均说明 Cu(1) 与 N(1)、N(2)、N(3)、O(5) 原子基本处于同一平面; 处于轴向位置的 O(1)、O(3) 两原子与赤道位原子的夹角分别为: O(5)-Cu(1)-O(1) 85.85(8)°、N(3)-Cu(1)-O(1) 113.82(9)°、N(2)-Cu(1)-O(1) 91.18(9)°、N(1)-Cu(1)-O(1) 76.64(8)°、O(5)-Cu(1)-O(3) 96.95(9)°、N(3)-Cu(1)-O(3) 93.34(9)°、N(2)-Cu(1)-O(3)

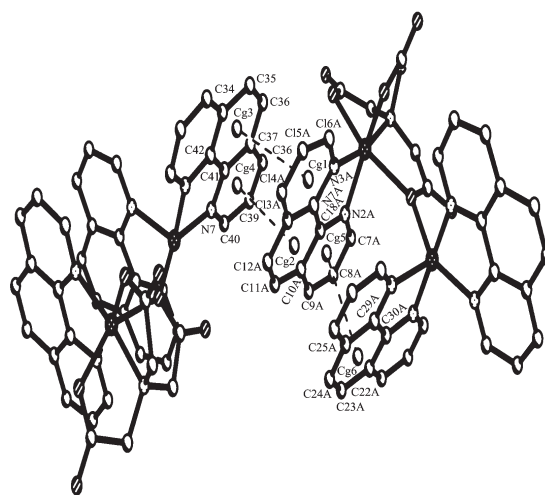
89.98(9)°、N(1)-Cu(1)-O(3) 76.52(8)°, 仅有 2 个角与 90° 角接近, 余者则存在较大偏差。轴向位置原子的键角 O(3)-Cu(1)-O(1) 为 152.71(8)°, 与 180° 偏差较大。因此上述八面体变形程度较大。Cu(2) 原子与 2 个 Phen 的 4 个 N 原子, 以及 1 个 nta 的 1 个羧基氧原子配位, 构成五配位的变形三角双锥构型。处于赤道位置的 O(1)、N(5)、N(7) 原子间夹角分别为: N(7)-Cu(2)-O(1) 143.14(9)°、N(7)-Cu(2)-N(5) 119.47(1)°、O(1)-Cu(2)-N(5) 97.31(9)°, 359.94° 的总夹角值接近 360°。同时 Cu(2)、O(1)、N(5)、N(7) 原子的平面方程为: $12.432x - 0.168y - 5.485z = 2.7441$, 各原子偏离最小二乘平面值依次为: -0.002 36、0.000 84、0.000 56、0.000 96 nm, 平均偏差为 0.001 18 nm, 都可认为 Cu(2) 与 O(1)、N(5)、N(7) 原子处于同一平面。轴向位置的 N(6)、N(4) 原子与赤道位原子的夹角分别为: N(6)-Cu(2)-N(7) 81.59(1)°、N(6)-Cu(2)-O(1) 92.24(9)°、N(6)-Cu(2)-N(5) 97.09(1)°、N(4)-Cu(2)-O(1) 89.44(9)°、N(4)-Cu(2)-N(7) 98.30(1)°、N(4)-Cu(2)-N(5) 80.61(1)°, 仅 2 个角与 90° 角接近, 余者则偏差较大。轴向位原子间的夹角 N(6)-Cu(2)-N(4) 为 177.31(1)°, 与 180° 线性角偏离不大。由此说明上述三角双锥体

发生了畸变。此外, Cu-N 平均距离 0.205 0 nm(Cu(2)-N(6) 0.199 5(2) nm, Cu(2)-N(7) 0.205 6(2) nm, Cu(2)-N(5) 0.214 4(2) nm, Cu(2)-N(4) 0.200 5(2) nm) 小于 Cu-O 键长(O(1)-Cu(2) 0.207 7(2) nm), 说明在此 N 原子的配位能力强于 O 原子。

配体 nta 中羧基氧有多种配位模式。其中 2 个羧基以单齿形式配位, Cu(1)-O(5)、Cu(1)-O(3) 键长值分别为 0.194 9(2) nm 和 0.229 4(2) nm; 另 1 个羧基则采用单氧桥式配位, 2 个桥键键长差异较大(O(1)-Cu(2) 0.207 7(2) nm, O(1)-Cu(1) 0.236 2(2) nm, 相差 0.028 5 nm), 可能因该羧基与 Cu(2) 原子之间存在弱键之故(O(2)···Cu(2) 0.275 5 nm)。两桥键键长与配合物 [CuNa(NTA)H₂O] 的桥键键长(O(5)-Cu(1) 0.234 4(3) nm) 均有差异, 而配位模式则相同^[3]。桥式羧基分隔的 Cu···Cu 间距为 0.416 5 nm, 而 Na₂[Cu₂(NTA)₂Bzim]·10H₂O 中被桥式苯并咪唑分隔的 Cu···Cu 距离则为 0.571 6 nm^[7]。

晶胞中配合单元相互交错重叠堆砌, 且富含氢键(见表 3)。配体 nta 中未配位羧基氧与结晶水之间存在氢键: O(4)···O(11) 0.276 0 nm、O(2)···O(15) 0.282 4 nm、O(6)···O(14) 0.284 9 nm、O(6)···O(12) 0.281 5 nm; NO₃⁻ 与结晶水之间存在着氢键: O(11)···O(8) 0.300 8 nm、O(11)···O(9) 0.319 8 nm、O(10)···O(7') 0.284 9 nm、O(10)···O(8) 0.287 8 nm 等; 结晶水分子间存在氢键, 如 O(15)···O(10) 0.274 5 nm、O(13)···O(10) 0.288 6 nm、O(13)···O(12) 0.276 8 nm、O(12)

···O(11) 0.276 2 nm、O(10)···O(13) 0.288 6 nm 等。晶体中还存在着较多的多重氢键, 如 O(10)···O(7') 0.284 9 nm、O(10)···O(8) 0.287 8 nm、O(10)···O(13) 0.288 6 nm、O(15)···O(10) 0.274 5 nm 和 O(11)···O(4) 0.276 0 nm、O(11)···O(8) 0.300 8 nm、O(11)···O(8') 0.286 5 nm、O(11)···O(12) 0.276 2 nm 等。此外, 从图 2 可看出, 相邻单元中 Phen 环之间反位重叠, 两环之间的心心距离分别为 0.385 6 nm (Cg1-Cg3) 和 0.369 3 nm (Cg2-Cg4), 环面之间的夹角为 5.971(3)°; 同一配合单元中的 Phen 环之间错位面对面重叠, 两环之间的心心距离为 0.363 9 nm (Cg5-Cg6), 夹角



A: $x, 0.5-y, 0.5+z$

图 2 配合物分子间的 π - π 堆积

Fig.2 π - π stacking of neighboring complexes

表 3 配合物的氢键和键角

Table 3 Hydrogen-bonds and angles for complex

D-H···A	$d(\text{D-H}) / \text{nm}$	$d(\text{H} \cdots \text{A}) / \text{nm}$	$d(\text{D} \cdots \text{A}) / \text{nm}$	$\angle \text{DHA} / (^\circ)$
O(15)-H(12W)···O(2)#1	0.84	2.09	2.824(4)	146.9
O(15)-H(11W)···O(10)#2	0.84	2.11	2.745(6)	131.6
O(14)-H(9W)···O(6)	0.83	2.15	2.849(5)	141.6
O(13)-H(8W)···O(10)#3	0.83	2.08	2.886(5)	164.3
O(13)-H(7W)···O(12)	0.83	1.95	2.768(4)	166.1
O(12)-H(6W)···O(11)#4	0.83	1.95	2.762(4)	168.3
O(12)-H(5W)···O(6)	0.83	1.99	2.815(4)	174.1
O(11)-H(4W)···O(9)	0.83	2.41	3.198(9)	159.0
O(11)-H(4W)···O(8)	0.83	2.26	3.008(6)	149.8
O(11)-H(4W)···O(8')	0.83	2.09	2.86(2)	155.3
O(11)-H(3W)···O(4)	0.84	1.93	2.760(4)	168.8
O(10)-H(2W)···O(7')#5	0.83	2.45	2.849(18)	110.7
O(10)-H(2W)···O(8)#5	0.83	2.24	2.878(8)	133.7
O(10)-H(1W)···O(13)#1	0.83	2.37	2.886(5)	120.5

Symmetry code: #1: $x, y, z+1$; #2: $x-1, y, z$; #3: $x, y, z-1$; #4: $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; #5: $-x+1, -y+1, -z+1$.

为 5.101(3)°。由此说明 Phen 环之间存在着 π - π 堆积^[10]。各配合单元通过氢键和芳环的 π - π 堆积作用连接为三维网络结构,同时二者的存在增加了晶体的稳定性。此外,配合物中硝酸根处于无序状态,其中 N(8)、O(7)、O(8)、O(9)和 N(8')、O(7')、O(8')O(9')两组原子之间占有率分别为 0.777 和 0.233。

2.2 配合物的红外光谱研究

配体 nta 的 $\nu_{\text{as}}(\text{COOH})$ (1 725.0 cm⁻¹)峰在标题配合物中消失, $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ (1 620.0 cm⁻¹)峰红移至 1 596.0 cm⁻¹, $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ (1 330.0 cm⁻¹)峰紫移至 1 431.1 cm⁻¹,表明羧基氧原子与中心离子配位,且 $\Delta\nu=\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}}=164.9$ cm⁻¹,进一步说明羧基氧以双齿形式与中心离子配位^[3,11],此与晶体结构分析结果相吻合。配体 nta 的 $\nu(\text{C-N})$ 吸收峰(1 205.4 cm⁻¹)在配合物中红移至 1 145.6 cm⁻¹处,表明该配体中氮原子参与了配位。配体 Phen 的特征吸收峰 $\nu(\text{C=N})$ 1 587.3 cm⁻¹、 $\nu(\text{C=C})$ 1 618.2 cm⁻¹、 $\delta(\text{C-C})$ 852.5 cm⁻¹、 $\delta(\text{C-H})$ 740 cm⁻¹,在配合物中分别红移至 1 519.8、1 600.0、871.8、723.3 cm⁻¹,说明 Phen 中的 2 个 N 原子与 Cu²⁺配位^[10]。3 415.7 cm⁻¹附近出现宽峰,为水分子的羟基伸缩振动吸收峰,是配合物含结晶水的依据。配合物在 486.0、430.1 cm⁻¹处的吸收峰可分别指认给 $\nu(\text{Cu-O})$ 和 $\nu(\text{Cu-N})$,表明配体中氮、氧原子分别与中心铜离子配位成键^[12]。显然,红外分析与晶体结构分析所得结论一致。

2.3 配合物的热稳定性分析

配合物的 TG-DTG 分析在空气气氛中进行,升温速率为 10 °C·min⁻¹,标题配合物样品的 TG 曲线显示,在 103~194 °C之间配合物失重 10.89%,对应于失去 6 个结晶水分子(理论值为 10.54%)。显然,结晶水的失水温度较高,此因结晶水形成分子间氢键,特别是多重氢键之故。由此可说明失水温度的高低与其配位、氢键的形成等因素有关^[13]。在 194~514 °C之间累计质量损失为 62.10%,相当于失去 1 个氨三乙酸配体中的 2 个 CO₂ 碎片、3 个邻菲咯啉配体以及 1 个 NO(理论值为 60.69%)。然后经慢失重至最终残余物,残重值为 21.67%,相当于 2 个 CuO 和 5 个 C(理论值 21.36%)。由样品的 DTA 曲线知 342~500 °C区间有 1 个大的放热峰,且失重明

显,为有机配体剧烈热分解所致。上述热分析结果表明标题配合物在 194 °C以下可稳定存在。

参考文献:

- [1] MA Chang-Qin(马长勤), ZHANG Wen-Xing(张文兴), WANG Xu-Ning(王绪宁), et al. *Acta Chimica Sinica* (Huaxue Xuebao), **1997**, (55):539~544
- [2] YOU Xiao-Zeng(游效曾). *The Structure and Properties of Complexes* (配位化合物的结构和性质). Beijing: Science Press, **1992**.
- [3] CHEN Zhi-Min(陈志敏), KUANG Dai-Zhi(邝代治), FENG Yong-Lan(冯泳兰), et al. *Chemistry Bulletin* (Huaxue Tongbao), **2005**, **68**:<http://www.hxtb.org.col/2005/c05081.htm>
- [4] Humberto O S, Yu P, Olivier K, et al. *J. Am. Soc.*, **1993**, **115**: 6738~6745
- [5] Lee S C, Holm R H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, **115**:11789~11798
- [6] Joulia L, Suvarna A, Chavan J V, et al. *Inorg. Chem.*, **1997**, (36):6374~6381
- [7] SHI Ju-En(石巨恩), YANG Hua-Wu(杨华武), LUO Bao-Sheng(罗保生), et al. *Journal of Huazhong Normal University* (Nat. Sci.) (Huazhong Shifan Daxue Xuebao (Ziran Kexue)), **1995**, **29**(3):331~335
- [8] LIU Qin-De(刘沁德), LI Jun-Ran(李俊然), MA Bao-Qing(马宝清), et al. *Journal of Rare Earths* (Zhongguo Xitu Xuebao), **2000**, **18**(3):161~164
- [9] MA Lu-Fang(马录芳), LIANG Fu-Pei(梁福沛), QIN Hai-Cuo(覃海错), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (Wuji Huaxue Xuebao), **2004**, **20**(12):1429~1432
- [10] CHEN Zhi-Min(陈志敏), LI Wei(李薇), YANG Ying-Qun(杨颖群), et al. *Journal of Natural Science of Hunan Normal University* (Hunan Shifan Daxue Ziran Kexue Xuebao), **2005**, **28**(4):54~58
- [11] WANG Jun(王君), ZHANG Xiang-Dong(张向东), MA Rui(马睿), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (Wuji Huaxue Xuebao), **2001**, **17**(1):119~123
- [12] CHEN Zhi-Min(陈志敏), KUANG Dai-Zhi(邝代治), FENG Yong-Lan(冯泳兰). *Chinese J. Chemical Physics* (Huaxue Wuli Xuebao), **2004**, **17**(5):582~586
- [13] TAO Ruo-Jie(陶若偈), ZANG Shuang-Quan(臧双全), NIU Jing-Yang(牛景扬), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (Wuji Huaxue Xuebao), **2002**, **18**(4):417~420