

1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷-1,4-二乙酸配合物的合成、结构与磁性

张瑞凤^{1,2} 师 唯¹ 程 鹏^{*,1}

(¹南开大学化学学院,天津 3000711)

(²山西师范大学化学系,临汾 041000)

摘要: 合成了 $[\{M(L)_2(H_2O)_2\}(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O\}_n]$ ($M=Cu$ **1**, Co **2**; $L=1,4$ -二氮杂二环[2.2.2]辛烷-1,4-二乙酸), 并进行了元素分析、红外、热重、变温磁化率等表征。单晶结构表明这 2 个配合物属于单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群。 $Cu(II)$ 和 $Co(II)$ 均为六配位, 八面体构型, 每个金属离子与 4 个配体和 2 个水分子配位, 每个配体采取 μ_2 -桥联模式, 形成二维层状结构。磁性研究结果显示配合物 **1** 中 $Cu(II)$ 离子之间存在弱的反铁磁相互作用, 配合物 **2** 中 $Co(II)$ 离子处于中等强度的配位场。

关键词: $Cu(II)$ 配合物; $Co(II)$ 配合物; 1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷-1,4-二乙酸; 磁性; 晶体结构

中图分类号: O614.121; O614.81*2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2008)08-1272-06

Synthesis, Structures and Magnetic Properties of Coordination Compounds Based on 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane-1,4-diacetate

ZHANG Rui-Feng^{1,2} SHI Wei¹ CHENG Peng^{*,1}

(¹Chemistry Department of Nankai University, Tianjin 300071)

(²Chemistry Department of Shanxi Normal University, Linfen, Shanxi 041000)

Abstract: Two coordination compounds, $[\{M(L)_2(H_2O)_2\}(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O\}_n]$ ($M=Cu$ **1**, Co **2**; $L=1,4$ -diazoniabicyclo[2.2.2]octane-1,4-diacetate), were synthesized and characterized by elemental analysis, IR, TGA and magnetic susceptibilities. Single-crystal structures show the two compounds both crystallize in monoclinic system, space group $P2_1/c$. $Cu(II)$ and $Co(II)$ ions are coordinated with six oxygen atoms from two water molecules and four ligands to form an octahedral geometry. Each ligand links two metal ions in a μ_2 -bridge coordination mode and two-dimensional wavelike structures are formed. Magnetic studies showed that weak antiferromagnetic interactions existed between the $Cu(II)$ ions in **1**, and $Co(II)$ ions were located in a moderate ligand field in **2**. CCDC: 684712, **1**; 684713, **2**.

Key words: $Cu(II)$ complex; $Co(II)$ complex; 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane-1,4-diacetate; magnetic properties; crystal structure

设计和构筑具有新颖光、电、磁学性质的多核配合物和配位聚合物近年来引起了化学家的广泛兴趣^[1-4]。选择合适的多齿配体与金属离子连接, 是构筑配合物框架的有效方法^[5]。由于羧基丰富的配位模式和强的配位能力, 含羧基的有机配体被广泛用于过渡金属的配位聚合物的构筑中^[6-13]。羧基作为重要的桥联配体之一, 可与金属离子形成具有独特磁性质的双核^[14,15]、多核^[16-18]配合物及配位聚合物。

本文选用的有机配体 1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷-1,4-二乙酸(L)属于甜菜碱类化合物, 分子中同时含有季胺阳离子和羧基阴离子, 可以与 $Zn(II)$ 、 $Cd(II)$ 、 $Ag(I)$ 、 $Hg(II)$ 等过渡金属形成配合物^[19-24], 但是 $Cu(II)$ 和 $Co(II)$ 的配合物未见报道。本文采用溶剂扩散法, 合成了 1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷-1,4-二乙酸与 $Cu(II)$ 和 $Co(II)$ 的配合物, 进行了元素分析、红外、热重等表征, 测定了其单晶结构, 并研究了配合

收稿日期: 2008-05-03。收修改稿日期: 2008-06-17。

国家自然科学基金(No.20631030), 天津市自然科学基金(No.06YFJZJC009000)和教育博士点基金(No.20060055039)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: pcheng@nankai.edu.cn

第一作者: 张瑞凤, 女, 36 岁, 博士生; 研究方向: 功能配合物化学。

物的磁性。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

元素分析用 Perkin-Elmer 240 元素分析仪;单晶结构用 Bruker Smart 1000 CCD 单晶衍射仪;红外光谱用 Bruker Tensor 27 红外光谱仪, KBr 压片;热重用 NETZSCH TG 209 热重分析仪;核磁用 300 MHz Varian Mercury 核磁共振仪;变温磁化率用 SQUID MPMS XL-7 磁强计;所用试剂均为分析纯试剂。

1.2 配体的合成

根据文献^[2],在 250 mL 三口瓶中加入 1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷(11.31 g, 0.10 mol)的 50 mL 乙醇溶液和 30 mL 氯乙酸乙酯,得到无色溶液,回流 2 h。旋蒸除去乙醇,再加入 100 mL 3.6%(W/V)的盐酸溶液,回流 3 h 后,旋蒸出去溶剂,烘干得到 19.3 g 白色粉末。在水中重结晶,得到无色柱状晶体 $L \cdot HCl \cdot 3H_2O$ ($L=1,4$ -二氮杂二环[2.2.2]辛烷-1,4-二乙酸)。将上述产物溶于 500 mL 蒸馏水中,在 IR-400 OH 型离子交换树脂柱上用蒸馏水洗脱,收集洗脱液,旋蒸除去水,得到白色糖浆状物质。加入 100 mL 乙醇后,形成白色沉淀,烘干,得到产物 $L \cdot 3H_2O$ 12.6 g,产率 45%。¹H NMR: $\delta=4.05$ (s, 4H, 2(CH₂COO)), 4.17(s, 12H, N(CH₂CH₂)₃N)。元素分析结果,实验值(%): C 42.29; H 7.46; N 9.55; 按 C₁₀H₂₂O₇N₂ 计算的理论值%: C 42.55; H 7.86; N 9.92。

1.3 配合物的合成

1.3.1 $[[Cu(L)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2 \cdot 4H_2O]$ (1)

在 25 mL 烧杯中,将配体 $L \cdot 3H_2O$ (0.183 2 g, 0.6 mmol)与 $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.117 5 g, 0.3 mmol)溶于 10 mL 蒸馏水中,加热搅拌 15 min,冷却,放入盛有无水乙醇的容器中。放置 2~4 周后,出现蓝色块状晶体 0.173 6 g,产率 71%。元素分析的结果,实验值(%): C 28.74; H 5.15; N 6.37; 按 C₂₀H₄₄Cl₂CuN₄O₂₂ 计算的理论值(%): C 29.05; H 5.36; N 6.77。

1.3.2 $[[Co(L)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2 \cdot 4H_2O]$ (2)

在 25 mL 烧杯中,将配体 $L \cdot 3H_2O$ (0.183 2 g, 0.6 mmol)与 $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.109 8 g, 0.3 mmol)溶于 10 mL 蒸馏水中,加热搅拌 15 min,冷却,放入盛有无水乙醇的容器中。放置 2~4 周,出现蓝色块状晶体 0.161 9 g,产率 66%。元素分析结果,实验值(%): C 28.74; H 5.15; N 6.37; 按 C₂₀H₄₄Cl₂CuN₄O₂₂ 计算的理论值(%): C 29.05; H 5.36; N 6.77。

1.4 配合物 1 和 2 的晶体结构测定

配合物 1 和 2 的单晶结构使用 Bruker SMART 1000 CCD 面探 X 射线单晶衍射仪,在室温(294 K)下,采用经石墨单色器单色化的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073$ nm)作入射光源,以 ω - φ 扫描方式收集衍射点。非氢原子坐标用直接法和差 Fourier 合成方法解出,并对它们的坐标及其各向异性热参数用全矩阵最小二乘法进行修正。配体的氢原子由理论加氢得到,水分子上的氢原子由傅立叶差值图得到,并进行各向同性限制性精修。所有的计算使用 SHELXS-97 和 SHELXL-97 程序包进行^[25,26]。有关衍射实验的实验条件及单晶解析结果在表 1 中列出,主要键长和键角数据列于表 2 和表 3。

CCDC: 684712, 1; 684713, 2。

表 1 配合物 1 和 2 的晶体学参数
Table 1 Crystallographic data for 1 and 2

	1	2
Formula	C ₂₀ H ₄₄ Cl ₂ CuN ₄ O ₂₂	C ₂₀ H ₄₄ Cl ₂ CoN ₄ O ₂₂
Formula weight	827.03	822.42
Temperature / K	294(2)	294(2)
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a / nm	0.888 5(7)	0.904 14(18)
b / nm	1.345 6(11)	1.344 7(3)
c / nm	1.408 3(11)	1.436 1(3)
β / (°)	105.759(13)	106.33(3)
Crystal size / mm	0.12×0.20×0.24	0.14×0.20×0.24
V / nm ³	1.620(2)	1.675 5(6)

续表 1

<i>Z</i>	2	2
<i>D</i> _{calc} / (g·cm ⁻³)	1.695	1.622
<i>F</i> (000)	862	850
μ / mm ⁻¹	0.936	2.414
θ range / (°)	2.13~26.47	1.48~27.86
GOF on <i>F</i> ²	1.006	1.083
Refl. Collected	9 166	12 630
Independent refl. (<i>R</i> _{int})	3 304 (0.049 6)	3 963 (0.132 5)
Refl. observed [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]		
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.043 4, 0.10 27	0.083 9, 0.263 6
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (all data)	0.074 5, 0.117 8	0.115 1, 0.274 6

表 2 配合物 1 的主要键长键角

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

Cu(1)-O(3)#2	0.196 8(2)	Cu(1)-O(2)#4	0.205 2(3)	Cu(1)-O(2)	0.205 2(3)
Cu(1)-O(5)	0.222 8(3)				
O(3)#2-Cu(1)-O(3)#3	180.00(17)	O(3)#2-Cu(1)-O(2)	90.08(11)	O(3)#3-Cu(1)-O(2)	89.92(11)
O(2)-Cu(1)-O(2)#4	180.00(7)	O(3)#2-Cu(1)-O(5)#4	87.19(10)	O(3)#3-Cu(1)-O(5)	87.19(10)
O(2)-Cu(1)-O(5)#4	86.48(10)	O(2)#4-Cu(1)-O(5)	86.48(10)	O(3)#2-Cu(1)-O(5)	92.81(10)
O(5)#4-Cu(1)-O(5)	180.00(17)	O(2)-Cu(1)-O(5)	93.52(10)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1: $-x, y+1/2, -z+1/2$; #2: $x, -y+1/2, z-1/2$; #3: $-x, y-1/2, -z+1/2$; #4: $-x, -y, -z$.

表 3 配合物 2 的主要键长键角

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

Co(1)-O(23)	0.207 6(4)	O(32)-Co(1)	0.211 8(4)	Co(1)-O(29)#3	0.210 5(4)
Co(1)-O(32)#2	0.211 8(4)				
O(32)#2-Co(1)-O(32)	180.000(1)	O(29)#3-Co(1)-O(29)#4	180.000(1)	O(23)#2-Co(1)-O(23)	180.000(1)
O(29)#4-Co(1)-O(32)	87.49(16)	O(23)#2-Co(1)-O(29)#3	90.49(17)	O(23)-Co(1)-O(32)#2	90.88(15)
O(23)-Co(1)-O(29)#3	89.51(17)	O(29)#3-Co(1)-O(32)#2	87.49(16)	O(23)-Co(1)-O(29)#4	90.49(17)
O(23)#2-Co(1)-O(32)	90.88(15)	O(23)-Co(1)-O(32)	89.12(15)	O(29)#3-Co(1)-O(32)	92.51(16)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1: $x, y-1, z$; #2: $-x, -y+2, -z+1$; #3: $x, y+1, z$; #4: $-x, -y+1, -z+1$.

2 结果与讨论

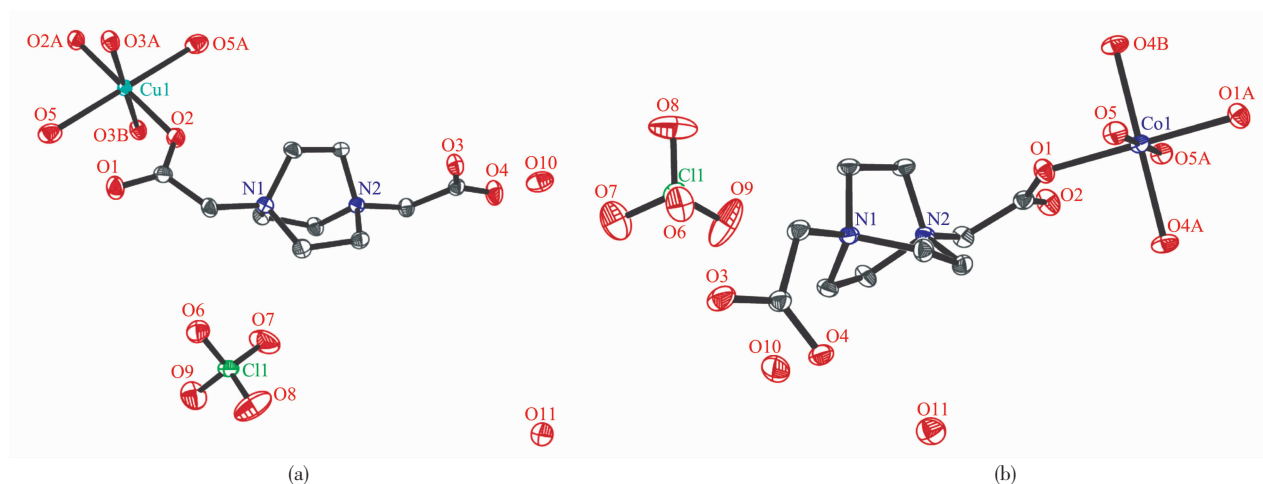
2.1 红外光谱

配合物 **1** 和 **2** 的红外光谱相似,在 3 100~3 600 cm⁻¹ 处的宽峰可归属为水分子的 O-H 伸缩振动,氢键的缔合作用使峰变宽。1 082 cm⁻¹ 处的吸收峰说明配合物中存在 ClO₄⁻ 离子。配合物中羧基的反对称伸缩振动 $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ 吸收峰在 1 630 cm⁻¹ 附近,而对称伸缩振动 ν_s 吸收峰分别在 1 401 和 1 356 cm⁻¹ 附近, $\Delta\nu_{as-s}>200$ cm⁻¹,表明存在单齿配位的羧基^[27]。

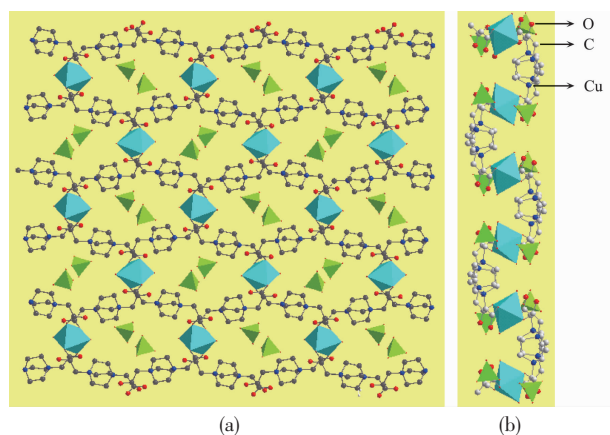
2.2 晶体结构

配合物 **1** 和 **2** 的晶体属于单斜晶系的 *P*₂₁/*c* 空间群,其不对称单元如图 1 所示,金属离子处于六配位的八面体构型中,其配位原子来自 4 个羧基氧原子和 2 个水分子,其中羧基氧原子处于八面体的赤道平面,轴向的配位点由水分子占据。

配合物 **1** 和 **2** 同构,以配合物 **1** 为例,配体 L 采取 μ_2 -桥联模式,每个配体连接 2 个 Cu²⁺ 离子,而每个 Cu²⁺ 离子与 4 个配体 L 配位,形成二维层状配位聚合物,如图 2 所示。在 *bc* 平面,配合物 **1** 呈现

图 1 配合物 **1**(a)和 **2**(b)的不对称单元(省略了氢原子)Fig.1 Asymmetric unit for compound **1** (a) and compound **2** (b) with 30% probability ellipsoids, hydrogen atoms are omitted for clarity

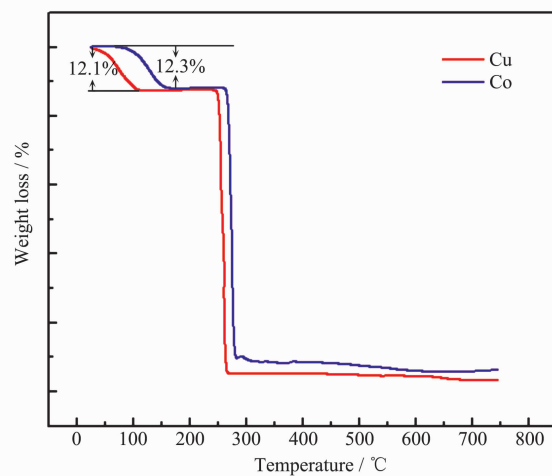
出砖墙式二维结构,高氯酸根作为电荷抗衡离子填充在空隙中,使配合物保持电中性。从 ab 平面看,该二维结构表现为波浪型,配体在金属离子所构成的平面两侧有规则地排列。配合物的晶格水分子、配位水分子、没有参加配位的羧基氧原子以及高氯酸根离子都参与了氢键的形成,将二维层状配位聚合物进一步连接成三维超分子结构。

图 2 配合物 **1** 的堆积图(a) bc 平面;(b) ab 平面Fig.2 Diagram showing the 2D layer along bc plane of **1** for (a) and along ab plane for (b); Hydrogen atoms and lattice water molecules have been omitted for clarity

2.3 热重分析

配合物 **1** 和 **2** 中存在的配位水和晶格水都参与了氢键的形成,对三维超分子结构的形成起到了很重要的作用。为了考察配合物的热稳定性,在 25~800 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内对 2 个配合物进行了热重分析,发现他们具有相似的热稳定性,如图 3 所示。配

合物 **1** 从 30 $^{\circ}\text{C}$ 开始失重,到 110 $^{\circ}\text{C}$ 失重 12.1%,对应于失去了分子中的所有配位水和晶格水分子(计算值:13.0%),随后保持稳定到 266 $^{\circ}\text{C}$ 开始分解。配合物 **2** 的热稳定性比 **1** 略高,它从 64 $^{\circ}\text{C}$ 开始失重,到 166 $^{\circ}\text{C}$ 时失重 12.3%,对应于失去配合物中的所有结晶水和配位水分子(计算值:13.1%),在 285 $^{\circ}\text{C}$ 配合物开始分解。

图 3 配合物 **1** 和 **2** 的 TG 曲线Fig.3 TG curves of **1** and **2**

2.4 配合物 **1** 和 **2** 的磁性测试和分析

2.4.1 配合物 **1** 的磁性

在 2~300 K 的温度范围内,用 SQUID 磁强计在磁场强度 2000 G 条件下测定了配合物 **1** 的变温磁化率。图 4 为配合物 **1** 在 2~300 K 由摩尔磁化率 χ_M 和有效磁矩 μ_{eff} 对 T 作图得到的曲线,从图中可以看出,配合物 **1** 在 300 K 时的有效磁矩 μ_{eff} 为 2.02

B.M., 略大于 Cu(II) 的仅自旋有效磁矩 1.732 B.M. ($\mu_{\text{so}}=[4S(S+1)]^{1/2}$, $S=1/2$)。随着温度的降低, μ_{eff} 缓慢下降, 当温度达到 2 K 时, μ_{eff} 降到 1.93 B.M., 说明分子间存在弱的反铁磁相互作用。

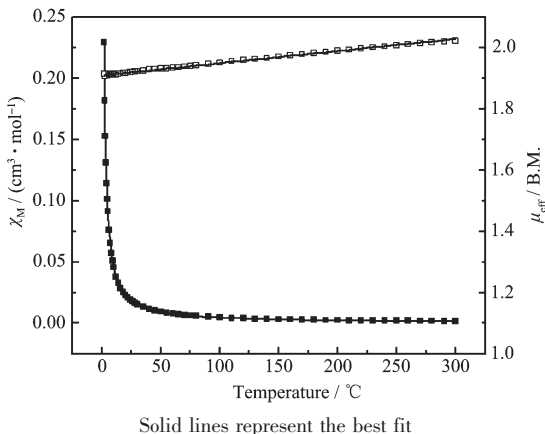


图 4 配合物 1 的 χ_M (■) 和 μ_{eff} (□) 随温度的变化曲线

Fig.4 χ_M (■) vs T and μ_{eff} (□) vs T plots for 1

由单晶结构可知, 配合物 1 是二维层状结构, 铜离子之间由配体 L 桥连, 金属之间的距离为 0.973 9 nm, 将它近似看作由配体 L 将 Cu(II) 连接成一维链结构, 按照 $J < 0$, $S=1/2$ 的等间隔链经验公式(1)进行拟合^[28]:

$$\chi_{\text{chain}} = \frac{Ng^2\beta^2}{kT} \times \frac{C}{D} \quad (1)$$

$$C = 0.25 + 0.074975y + 16.902653y^2 + 0.075235y^3$$

$$D = 1.0 + 0.9931y + 0.172135y^2 + 0.757825y^3$$

$$y = J/kT$$

$$\chi = \frac{\chi_{\text{chain}}}{1 - \frac{zJ'\chi_{\text{chain}}}{Ng^2\beta^2}} \quad (2)$$

并对链之间的磁相互作用进行了分子场校正(2), 得到的拟合值为 $J = -0.39 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.28$, $zJ' = -1.07 \text{ cm}^{-1}$ ($R = 2.1 \times 10^{-4}$), χ_M 和 μ_{eff} 的拟合曲线如图 4 所示。在低温区域 μ_{eff} 没有出现快速降低, 说明在链内和链间均存在弱的反铁磁相互作用。

2.4.2 配合物 2 的磁性

在 2~300 K 的温度范围内, 用 SQUID 磁强计在磁强度 1000 G 的条件下测定了配合物 2 的变温磁化率 χ_M 和有效磁矩 μ_{eff} 随温度 T 的变化曲线如图 5 所示。配合物 2 在室温时的有效磁矩为 5.09 B.M., 大于 Co(II) 离子在高自旋状态时的仅自旋值 3.87 B.M. ($\mu_{\text{so}}=[4S(S+1)]^{1/2}$, $S=3/2$), 而接近于轨道角动量和自旋角动量并存时的有效磁矩 5.20 B.M. ($\mu_{\text{LS}}=[L(L+1)+4S(S+1)]^{1/2}$, $L=3$, $S=3/2$)。由图 5 可以看出, 配

合物 2 的有效磁矩从室温到 2.0 K 持续下降, 由 5.09 B.M. 下降到 4.07 B.M.。

$$\chi_{\text{Co}} = \frac{N\beta^2}{3kT} \times \frac{E}{F} \quad (3)$$

$$E = \frac{7(3-A)^2x}{5} + \frac{12(A+2)^2}{25A} + \left[\frac{2(11-2A)^2x}{45} + \frac{176(A+2)^2}{675A} \right] \exp\left(-\frac{5Ax}{2}\right) + \left[\frac{(A+5)^2x}{9} - \frac{20(A+2)^2}{27} \right] \exp(-4Ax)$$

$$F = \frac{x}{3} \left[3 + 2\exp\left(-\frac{5Ax}{2}\right) + \exp(-4Ax) \right]$$

$$\chi_M = \chi_{\text{Co}} / [1 - \chi_{\text{Co}}(2zJ'/Ng^2\beta^2)] \quad (4)$$

采用单核钴的磁化率表达式(3)对配合物 2 的变温磁化率数据进行拟合^[29], 并使用分子场校正(4), 其中 $x = \lambda/(kT)$ 。拟合后得到 $A = 1.28$, $\lambda = -153 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.33$, $zJ' = 0.179 \text{ cm}^{-1}$, $R = 5.1 \times 10^{-4}$ (参数 A 反映了晶体场强弱, $A = 1.0$ 是强场极限值, $A = 1.5$ 是弱场极限值; λ 为旋轨耦合常数, $\lambda = -176 \text{ cm}^{-1}$ 是自由离子状态时的极限值)。拟合结果表明配合物 2 中的 Co(II) 离子处在中等强度的配位场中, 具有扭曲的八面体配位构型, 与单晶结构吻合。

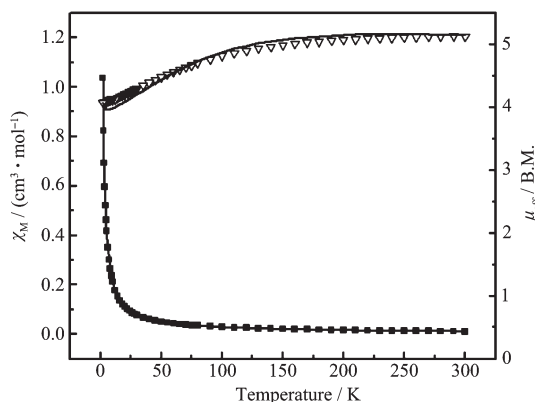


图 5 配合物 2 的变温磁化率曲线

Fig.5 χ_M (■) vs T and μ_{eff} (▽) vs T plots for 2

参考文献:

- [1] Miller J S, Epstein A J, Reiff W M. *Chem. Rev.*, **1988**, **88**: 201~220
- [2] Coronado E, Galán-Mascarós J R, Giménez-Saiz C, et al. *Magnetism: a Supramolecular Function*; Kahn O, Ed., NATO SI Series C484; Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, **1996**.
- [3] Whitesides G M, Grzybowski B. *Science*, **2002**, **295**: 2418~2421
- [4] Swiegers G F, Malefetse T J. *Chem. Rev.*, **2000**, **100**: 3483~

- 2537
- [5] Hong C S, Son S K, Lee Y S, et al. *Inorg. Chem.*, **1999**,**38**: 5602~5610
- [6] Lightfoot P, Snedden A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**: 3549~3551
- [7] Barthelet K, Riou D, Fèrey G. *Chem. Commun.*, **2002**,**5**:702~705
- [8] Barthelet K, Marrot J, Riou D, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**,**41**:281~284
- [9] Yaghi O M, Li H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**,**118**:295~296
- [10] Zhao B, Yi L, Dai Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**,**44**:911~920
- [11] Gao H L, Yi L, Zhao B, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**:5980~5988
- [12] Wang H S, Zhao B, Zhai B, et al. *Cryst. Growth & Design*, **2007**,**7**:1851~1857
- [13] Xia J, Zhao B, Wang H S, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**,**46**:3450~3458
- [14] Wang X Y, Gan L, Zhang S W, et al. *Inorg. Chem.*, **2004**, **43**:4615~4625
- [15] Hossain M J, Yamasaki M, Mikuriya M, et al. *Inorg. Chem.*, **2002**,**41**:4058~4062
- [16] Boskovic C, Floting K, Christou G. *Polyhedron*, **2000**,**19**: 2111~2118
- [17] Chaboussant G, Basler R, Güdel H S, et al. *Dalton Trans.*, **2004**:2758~2761
- [18] Doyle R P, Kruger P E, Moubaraki B, et al. *Dalton Trans.*, **2003**:4230~4237
- [19] Wei P R, Wu D D, Wu B M, et al. *J. Chem. Crystallogr.*, **1997**,**27**:609~615
- [20] Wei P R, Wu D D, Zhou Z Y, et al. *Polyhedron*, **1998**,**17**: 497~505
- [21] Wei P R, Wu D D, Wu B M. *Aust. J. Chem.*, **1997**,**50**:85~90
- [22] Wu D D, Mak T C W. *J. Chem. Crystallogr.*, **1997**,**27**:11~17
- [23] Zhang X M, Tong M L, Lee H K, et al. *J. Solid State Chem.*, **2001**,**160**:118~122
- [24] Zhang X, Guo G C, Zheng F K, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**,**7**:1344~1349
- [25] Sheldrick G M. *SHELXS-97. Program for X-ray Crystal Structure Solution*, Göttingen University, Germany, **1997**.
- [26] Sheldrick G M. *SHELXL-97. Program for X-ray Crystal Structure Refinement*, Göttingen University, Germany, **1997**.
- [27] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds 4th ed.* New York: Wiley Press, **1986**.
- [28] Swank D D, Landee C P, Willet R D. *Phys. Rev. B*, **1979**, **20**:2154~2162
- [29] Chen X Y, Shi W, Xia J, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**,**44**:4263~4169