

二维层状铜配位聚合物 $[\text{Cu}_2(\text{TFBDC})_2(\text{DMF})_2]_2 \cdot 3\text{MeOH} \cdot 2\text{DMF}$ 的合成、晶体结构和磁性(TFBDC=四氟对苯二甲酸根; DMF= N,N -二甲基甲酰胺)

朱恩静 刘 琦* 陈 群* 何明阳 陈圣春 黄鹤翔 杨 骞
(江苏工业学院化学化工学院, 江苏省精细石油化工重点实验室, 常州 213164)

摘要: 由 $\text{Cu}(\text{II})$ 的硝酸盐与四氟对苯二甲酸(H_2tfbdc)的自组装得到标题配合物。用元素分析、红外光谱、热重分析、X-衍射单晶结构分析等对其进行了表征。晶体结构表明,标题配合物的晶体属单斜晶系,空间群为 $C2/c$,晶胞参数: $a=3.373\ 9(5)\ \text{nm}$, $b=1.569\ 6(2)\ \text{nm}$, $c=1.641\ 9(2)\ \text{nm}$, $\beta=117.527(2)^\circ$ 。每个铜离子与来自 4 个四氟对苯二甲酸分子的 4 个氧原子和 1 个 N,N -二甲基甲酰胺分子中的氧原子配位,形成四方锥的配位构型。四氟对苯二甲酸根桥连铜离子形成具有孔穴的二维层状结构,相邻的层状结构又通过氢键形成三维的超分子网络结构。配合物中一些苯环上的 $-\text{CF}$ 基团具有无序结构。变温磁化率数据(300~1.8 K)显示配合物中分别存在反铁磁性和铁磁性相互作用。

关键词: 铜; 配位聚合物; 四氟对苯二甲酸; 晶体结构; 磁性

中图分类号: O614.121 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2008)09-1428-06

Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Property of 2D layer Copper Coordination Compound $[\text{Cu}_2(\text{TFBDC})_2(\text{DMF})_2]_2 \cdot 3\text{MeOH} \cdot 2\text{DMF}$ (TFBDC=tetrafluoroterephthalate; DMF= N,N -dimethyl formamide)

ZHU En-Jing LIU Qi* CHEN Qun* HE Ming-Yang

CHEN Sheng-Chun HUANG He-Xiang YANG Qian

(School of Chemistry and Chemical Engineering and Jiangsu Province Key Laboratory of Fine
Petro-chemical Technology, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou, Jiangsu 213164)

Abstract: The title complex $[\text{Cu}_2(\text{TFBDC})_2(\text{DMF})_2]_2 \cdot 3\text{MeOH} \cdot 2\text{DMF}$ (TFBDC=tetrafluoroterephthalate; DMF= N,N -dimethyl formamide) was synthesized by reaction of tetrafluoroterephthalic acid with copper nitrate trihydrate in N,N -dimethyl formamide and methanol solution. The complex was characterized by elemental analysis, IR spectra, TG and X-ray single crystal structure analysis. This complex crystallizes in the monoclinic system with space group $C2/c$. Each Cu^{2+} ion is five-coordinated by four oxygen atoms from four tetrafluoroterephthalates and one oxygen atom from one N,N -dimethyl formamide molecule, forming a distorted square-pyramidal coordination geometry. The tetrafluoroterephthalate ligands bridge Cu^{2+} ions to form a two-dimensional planar network with cavities. The adjacent planar layers are connected through hydrogen bonds, to form a three-dimensional supramolecular architecture. Some $-\text{CF}$ groups from $-\text{C}_6\text{F}_4-$ show disorder in the title complex. The magnetic susceptibility data in temperature range (300~1.8 K) show that there are antiferromagnetic and ferromagnetic exchange interactions respectively in the title compound. CCDC: 667992.

Key words: copper; coordination compound; tetrafluoroterephthalic acid; crystal structure; magnetic property

收稿日期: 2008-03-24。收修改稿日期: 2008-05-26。

国家自然科学基金(No.20671045), 江苏省教育厅自然科学基金(No.05KJB150023), 江苏省精细石油化工重点实验室科学基金和江苏省科技创新团队资助项目。

*通讯联系人。E-mail: liuqi62@163.com, 13906123032@126.com; Tel: 0519-86330185

第一作者: 朱恩静, 女, 24 岁, 硕士研究生; 研究方向: 功能配合物的设计和合成。

近年来,多孔配位聚合物的设计和合成一直是配位化学领域的一个研究热点,这不仅是其具有丰富多样的拓扑结构,而且其在光电、催化、分离、气体储存及主客体识别等领域表现出潜在的应用价值^[1-3]。配位聚合物的形成和几何构型主要取决于中心金属离子、有机配体的结构、溶剂的性质和有机配体与中心金属离子的比例等^[4]。芳香多羧酸桥联有机配体,例如,对苯二甲酸、1,3-苯二甲酸、均苯三甲酸、1,2,4,5-苯四甲酸、邻溴苯二甲酸等,不但具有与金属离子配位能力强的羧基,而且其刚性的苯环骨架有利于配体以桥联的形式与金属离子配位,因此,有关它们与金属离子之间的配位行为已有相当多的报道^[4-14],但以四氟对苯二甲酸为配体与金属离子配位形成配合物的报道还比较少^[15-20]。考虑到四氟对苯二甲酸不但有2个羧基,而且还有4个电负性强的、易作为氢键受体的氟原子,利用它与过渡金属铜离子的自组装构筑新的多孔性的配位聚合物是可能的。本文通过硝酸铜、四氟对苯二甲酸在 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)和甲醇混合溶剂的反应,成功地合成了一种具有二维层状结构的配位聚合物 $[\text{Cu}_2(\text{TFBDC})_2(\text{DMF})_2]_2 \cdot 3\text{MeOH} \cdot 2\text{DMF}$,该配合物的层状结构通过氢键的作用又扩展成三维的超分子网络结构。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

元素分析是采用美国 Perkin-Elmer 公司 2400 Series II 型元素分析仪测定。红外光谱是在美国 Nicolet-460 型傅里叶变换红外光谱仪上记录。晶体结构采用 Bruker Smart Apex CCD 型单晶 X-射线衍射仪测定。热失重曲线是在美国 TA 公司 Q600-TGA/DSC 热分析仪上测定,实验条件为 N_2 气氛,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。变温磁化率(300~1.8 K)采用超导量子磁强计(MPMS XL-VII SQUID)测定,样品的

反磁磁化率部分用帕斯卡常数进行了校正。实验中所用的试剂及溶剂均为国产分析纯,使用前未经纯化。

1.2 配合物的合成

将 0.0195 g(0.082 mmol)的四氟对苯二甲酸溶于 3 mL 的 N,N -二甲基甲酰胺中得无色溶液;将 0.0198 g(0.082 mmol)的三水合硝酸铜溶于 1 mL 的无水甲醇中得蓝色溶液,将此蓝色溶液加入到上述无色溶液中得淡蓝色混合液。将此淡蓝色混合液于室温下静置,几天后,溶液中长出深蓝色的块状晶体。该晶体的分子式为 $\text{C}_{53}\text{H}_{54}\text{Cu}_4\text{F}_{16}\text{N}_6\text{O}_{25}$ 。元素分析结果[实验值(计算值)%]:C 36.70(36.73),H 3.15(3.12),N 4.83(4.85)。IR 数据(cm^{-1} ,KBr 压片):3 292(s,br),2 965(s),2 380(m),1 667(vs),1 634(vs),1 478(s),1 459(s),1 386(vs),1 259(s),1 117(m),1 063(m),996(s),777(s),742(s),700(s),548 (m),486(m),430(m)。

1.3 晶体结构测定

选取大小为 $0.30\text{ mm} \times 0.26\text{ mm} \times 0.24\text{ mm}$ 的标题配合物深蓝色晶体,在 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪上采用经石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\text{ nm}$),在 291(2) K 下,收集衍射数据。以 φ - ω 扫描方式在 $2.23^\circ \leq \theta \leq 27.67^\circ$ 范围内共收集 30 041 个衍射数据,其中独立衍射数据 7 579 个($R_{\text{int}}=0.030\ 6$), $I>2\sigma(I)$ 的可观测衍射数据 4 964 个。数据经 L_p 因子和经验吸收校正。晶体结构用 SHELXS-97 程序^[21]直接法解出,部分非氢原子坐标经多次差值 Fourier 合成得到。所有非氢原子的坐标及各向异性热参数用 SHELXL-97 程序^[21],以全矩阵最小二乘法对结构进行精修。采用理论加氢,氢原子未参与结构修正。最终一致因子为 $R_1=0.043\ 0$, $wR_2=0.087\ 8$ (对 $I>2\sigma(I)$ 的衍射点)和 $R_1=0.068\ 4$, $wR_2=0.092\ 0$ (对所有的衍射点)。表 1 给出标题配合物的晶体学数据。

CCDC:667992。

表 1 标题配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal structure parameters of the title complex

Formula	$\text{C}_{53}\text{H}_{54}\text{Cu}_4\text{F}_{16}\text{N}_6\text{O}_{25}$	Calculated density / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.493
Formula weight	1733.18	$\mu(\text{Mo K}\alpha)$ / mm^{-1}	1.199
Color	Blue	Index ranges (h, k, l)	-41/41, -19/19, -18/20
Crystal size / mm	0.30 x 0.26 x 0.24	$F(000)$	3 496
Temperature / K	291(2)	θ range for data collection / ($^\circ$)	2.23 to 27.67
Wavelength / nm	0.071 073	Reflections collected	30 041
Crystal system	Monoclinic	Independent reflections	7579 ($R_{\text{int}}=0.030\ 6$)

续表 1

Space group	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	Observed reflections	4 964
Scan type	φ - ω	Refinement method	Full-matrix least squares on F^2
<i>a</i> / nm	3.373 9(5)	Data / restraints / parameters	7 579 / 0 / 517
<i>b</i> / nm	1.569 6(2)	Goodness-of-fit on F^2	1.058
<i>c</i> / nm	1.641 9(2)	R_1, wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.056 1, 0.147 0
β / (°)	117.527(2)	R_1, wR_2 (all data)	0.082 4, 0.154 1
<i>V</i> / nm ³	7.710 5(19)	Largest diff. peak and hole / (e ⁺ ·nm ⁻³)	533 and -940
<i>Z</i>	4		

2 结果与讨论

2.1 FTIR 光谱

分析标题配合物的红外光谱图可知,在 1 730~1 700 cm⁻¹ 范围内无羧基-COOH 的吸收峰,表明配体四氟对苯二甲酸中的氧原子已经与铜离子配位,导致配体中羧酸根的伸缩振动吸收峰发生了移动。其中出现在 1 667 和 1 478 cm⁻¹ 的吸收峰分别归属于羧酸根的不对称伸缩振动峰 $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ 和对称伸缩振动峰 $\nu_s(\text{COO}^-)$ 。 $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ 和 $\nu_s(\text{COO}^-)$ 峰值的差值常用以指认羧酸根基团的配位类型,即当羧酸根以双齿形式参加配位时,其差值小于 200 cm⁻¹,而当羧酸根以单齿形式配位时,其差值大于 200 cm⁻¹。标题配合物的这两者差值为 189 cm⁻¹,比 200 cm⁻¹ 小,说明标题配合物中的羧酸根与铜离子是以双齿的形式配位^[22~24]。配合物在 3 500~3 000 cm⁻¹ 之间出现的强而宽的吸收峰,应归属于-OH 的伸缩振动峰,表

明该配合物中存在甲醇分子。这些分析结果与解出的晶体结构相一致。

2.2 晶体结构

配合物的主要键长和键角列于表 2,表 3 列出了氢键的键长和键角,其配位的几何构型如图 1 所示。

每个铜离子与来自 4 个四氟对苯二甲酸分子的 4 个氧原子和 1 个 *N,N*-二甲基甲酰胺分子中的氧原子配位,形成四方锥的配位构型,其中来自 4 个四氟对苯二甲酸分子的 4 个氧原子组成锥底的平面,O1,O3,O5,O8B 组成的锥底平面的平均偏差为 0.008 6 nm,Cu1 离子偏离该平面 0.023 8 nm,O2,O4,O6,O7B 组成的锥底平面的平均偏差为 0.010 nm,Cu2 离子偏离该平面 0.024 7 nm。4 个 Cu-O 键的键长基本一致,都处在 0.194 39(17)~0.199 31(16) nm 之间,与文献所报道的配合物 [Cu₂(bdc)₂(dmf)]·H₂O·(dmf)(C₂H₅OH)_{0.5}(bdc=1,3-苯二甲酸)中的 Cu-O 键的键长基本相同(0.194 2(6)~0.198 9(6) nm)^[12]。而占

表 2 配合物的主要键长和键角

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

Cu1-O3	0.194 3(2)	Cu1-O1	0.195 7(2)	Cu1-O8 ^B	0.197 2(2)
Cu1-O5	0.198 2(2)	Cu1-O9	0.210 2(2)	Cu2-O7 ^B	0.196 6(2)
Cu2-O6	0.196 4(2)	Cu2-O4	0.196 9(2)	Cu2-O2	0.199 3(2)
Cu2-O10	0.212 2(3)	Cu1-Cu2	0.271 49(8)		
O3-Cu1-O1	167.36(11)	O3-Cu1-O8 ^B	89.03(9)	O1-Cu1-O8 ^B	89.56(10)
O3-Cu1-O5	89.29(10)	O1-Cu1-O5	88.76(10)	O8 ^B -Cu1-O5	164.67(10)
O3-Cu1-O9	94.47(10)	O1-Cu1-O9	98.14(10)	O8 ^B -Cu1-O9	99.97(9)
O5-Cu1-O9	95.36(9)	O7 ^B -Cu2-O6	167.11(11)	O6-Cu2-O4	89.15(10)
O7 ^B -Cu2-O4	89.40(10)	O6-Cu2-O2	88.42(9)	O7 ^B -Cu2-O2	89.46(10)
O4-Cu2-O2	164.04(10)	O6-Cu2-O10	98.49(10)	O7 ^B -Cu2-O10	94.32(10)
O4-Cu2-O10	102.70(10)	O2-Cu2-O10	93.26(9)	O3-Cu1-Cu2	82.20(8)
O1-Cu1-Cu2	85.16(8)	O8 ^B -Cu1-Cu2	83.25(7)	O5-Cu1-Cu2	81.43(7)
O9-Cu1-Cu2	175.37(7)	O6-Cu2-Cu1	84.44(7)	O7 ^B -Cu2-Cu1	82.67(8)
O4-Cu2-Cu1	83.34(8)	O2-Cu2-Cu1	80.73(7)	O10-Cu2-Cu1	173.27(7)

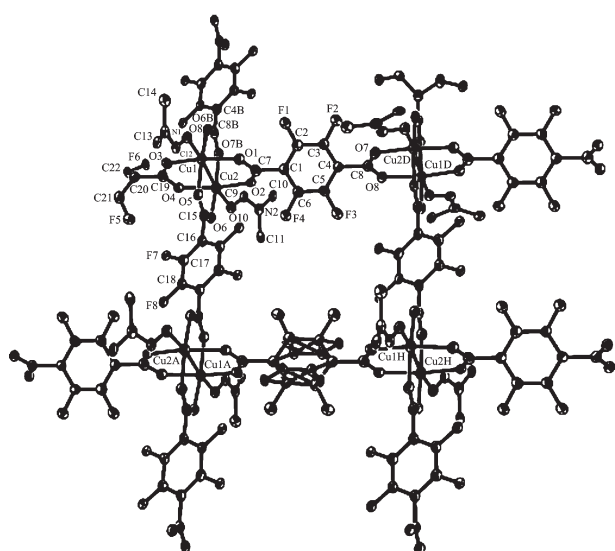
Symmetry code: ^B *x*, -*y*-1, 1/2+*z*.

表 3 配合物的氢键键长和键角

Table 3 Hydrogen bond distances and angles in the complex

D-H...A	D-H / nm	H...A / nm	D...A / nm	D-H...A / (°)
O12-H12Y...F6	0.097 00	0.220 00	0.311 6(4)	157.00
C9-H9...O7 ^C	0.093 00	0.254 00	0.311 8(4)	121.00
C10-H10A...O11	0.096 00	0.246 00	0.331 8(4)	149.00
C10-H10B...F1 ^H	0.096 00	0.255 00	0.335 9(4)	142.00
C12-H12...O5	0.093 00	0.259 00	0.315 4(4)	119.00
C13-H13B...F7 ^E	0.096 00	0.243 00	0.311 3(4)	129.00
C27-H27A...F3 ^H	0.096 00	0.248 00	0.303 4(4)	116.00

Symmetry code: ^C $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$; ^H $1/2-x, 3/2-y, 1-z$; ^E $-x, y, -1/2-z$.



Symmetry code: A: $x+1/2, y+3/2, z$; B: $x, -y-1, 1/2+z$; D: $1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$; H: $1/2-x, 3/2-y, 1-z$
Hydrogen atoms and uncoordinated solvent molecules are omitted for clarity

图 1 标题配合物的分子结构(椭球几率为 30%)

Fig.1 Molecular structure of the title complex (thermal ellipsoids at 30% probability)

据轴向位置的 Cu-O 键则相对较长,Cu1-O9 和 Cu2-O10 键的键长分别为 0.210 63 (17) 和 0.210 63(17) nm。Cu1-Cu2 键的键长为 0.271 45(6) nm。此外,配合物中的一些苯环上的-CF 基团具有无序结构,其中,每个-CF 无序基团出现在占有率几乎相同的 2 个位置上。2 个铜离子被 4 个四氟对苯二甲酸分子的 4 个羧基桥联而形成双核铜的次级建筑块,而 4 个邻近的次级建筑块通过桥联的四氟对苯二甲酸配体连接成结构单元 $[\text{Cu}_2(\text{TFBDC})_2(\text{DMF})_2]_4$ (如图 1 所示),进而导致在 ab 平面上具有孔穴的层状结构的形成(见图 1)。相邻的层状结构则通过配位的 N,N -二甲基甲酰胺分子中的烷基氢与配体四氟对苯

二甲酸分子中的氟原子之间所形成的氢键 (C-H...F)的作用(如图 2 所示),进而形成沿着 b 轴具有有效孔道尺寸为 0.42×0.79 nm 的三维网络结构。没有配位的 N,N -二甲基甲酰胺和甲醇分子则通过氢键作用(O-H...F6,C-H...O7)占据在上述孔道中。

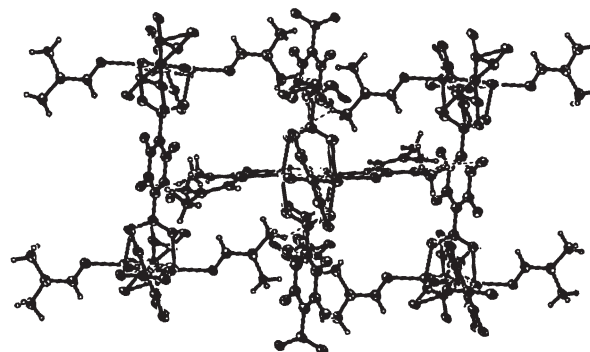


图 2 配合物的三维网络结构示意图

Fig.2 3D network structure of the complex (solvent molecules and hydrogen atoms are omitted for clarity)

2.3 热重分析

配合物的热失重曲线如图 3 所示。分析此曲线可知,随着温度升高,配合物在 $47 \sim 180.5$ °C 区间失重约为 14.27%,按配合物的化学式 $[\text{Cu}_2(\text{TFBDC})_2(\text{DMF})_2] \cdot 3\text{MeOH} \cdot 2\text{DMF}$ 计算,相当于每个配合物化学式失去其中的 2 个 DMF 和 3 个 CH_3OH 结晶分子(理论值为 13.97%)。配合物在 $180.5 \sim 259.3$ °C 区间失重约为 17.07%,相当于失去 4 个参与了配位的 DMF 分子(理论值为 16.85%),在 $259.3 \sim 659.0$ °C 区间失重约为 48.90%,相应于四氟对苯二甲酸的热分解失重(理论值为 50.80%),最后残余物为 CuO(残余物重约占 19.76%,理论值为 18.46%)。上述热分析结果表明该配合物的二维网状结构在 180.5 °C 之前是可以稳定存在的。

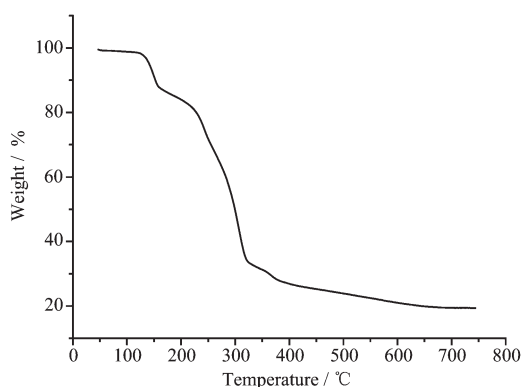


图 3 配合物 $[\text{Cu}_2(\text{TFBDC})_2(\text{DMF})_2] \cdot 3\text{MeOH} \cdot 2\text{DMF}$ 的热失重曲线

Fig.3 TG curve of the complex $[\text{Cu}_2(\text{TFBDC})_2(\text{DMF})_2] \cdot 3\text{MeOH} \cdot 2\text{DMF}$

2.4 磁性

用超导量子磁强计测定了配合物的变温磁化率(300~1.8 K)。从图 4 可看出,配合物的 χ_m 值随着温度的降低而逐渐增大,在大约 16 K 附近 χ_m 值开始急剧增大。室温时,配合物的 $\chi_m T$ 值 $0.50 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$,要明显小于仅考虑唯自旋的 4 个铜离子的 $\chi_m T$ 值($1.5 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$)。随着温度的降低, $\chi_m T$ 值也减小,在约 100 K 附近, $\chi_m T$ 值出现最小值 $0.337 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$,这种 $\chi_m T$ 值的减少说明在 300~100 K 温度范围,双核铜簇(Cu_2)中的铜离子间存在反铁磁性相互作用。随着温度的进一步降低, $\chi_m T$ 值又逐渐增大,这可能是来自双核铜簇(Cu_2)的铜离子间的铁磁性相互作用的结果,这种铁磁性相互作用是通过桥联的四氟对苯二甲酸根而进行的^[25]。而在 8~1.8 K 温度范围, $\chi_m T$ 值急剧减小,这可能是来自配合物中

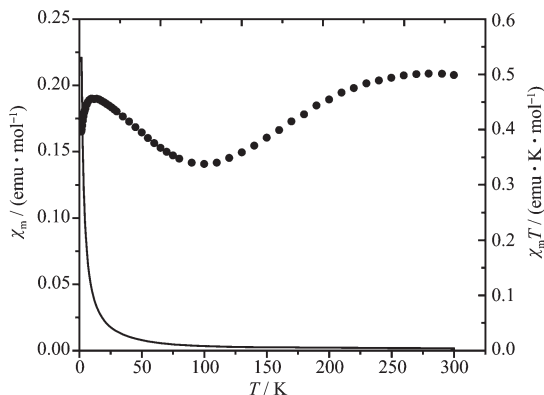


图 4 配合物 $[\text{Cu}_2(\text{TFBDC})_2(\text{DMF})_2] \cdot 3\text{MeOH} \cdot 2\text{DMF}$ 的 χ_m (—)和 $\chi_m T$ (●)随温度 T 的变化曲线

Fig.4 Temperature dependence of χ_m (—) and $\chi_m T$ (●) vs T for the title compound $[\text{Cu}_2(\text{TFBDC})_2(\text{DMF})_2] \cdot 3\text{MeOH} \cdot 2\text{DMF}$

相邻二维平面层结构的铜离子间的反铁磁性相互作用的结果。

参考文献:

- [1] (a)Ezuhara T, Endo K, Aoyama Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**:3279~3283
(b)LI Chang-Hong(李昶红), HE Xiao-Mei (何晓梅), YANG Ying-Qun(杨颖群), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(8):1449~1452
- [2] Kitagawa S, Kitaura R, Noro S I. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, **43**:2334~2375
- [3] Chen B L, Eddaoudi M, Hyde S T, et al. *Science.*, **2001**, **291**: 1021~1023
- [4] Gao L, Zhao B J, Li G H, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**, **6**:1249~1251
- [5] Wang Z Q, Kravtsov V C, Walsh R B, et al. *Cryst Growth Des.*, **2007**, **6**:1154~1162
- [6] Baeg J Y, Lee S W. *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**, **6**:313~316
- [7] Shi W J, Hou L, Li D, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, **360**: 588~598
- [8] Li W, Li M X, Shao M, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**, **10**:753~756
- [9] Yang X P, Jones R A, Rivers J H, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2007**:3936~3942
- [10] Edgar M, Mitchell R, Slawin A M Z, et al. *Chem. Eur. J.*, **2001**, **7**(23):5168~5175
- [11] Eddaoudi M, Kim J, O'Keeffe M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**(3):376~377
- [12] Xue D X, Lin Y Y, Cheng X N, et al. *Cryst Growth Des.*, **2007**, **7**(7):1332~1336
- [13] Bourne S A, Mondal A, Zaworotko M J. *Cryst Eng.*, **2001**, **4**: 25~36
- [14] Cao R, Shi Q, Sun D F, et al. *Inorg. Chem.*, **2002**, **41** (23): 6161~6168
- [15] Kitaura R, Lwahori F, Matsuda R, et al. *Inorg. Chem.*, **2004**, **43**:6522~6524
- [16] Ito M, Onaka S. *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, **357**:1039~1046
- [17] Rau S, Böttcher L, Schebesta S, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**:2800~2809
- [18] Cotton F A, Lin C, Murillo C A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**:3151~3153
- [19] Chen B L, Yang Y, Zapata F, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**, **45** (22):8882~8886
- [20] Chun H, Dybtsev D N, Kim H, et al. *Chem. Eur. J.*, **2005**, **11**:3521~3529

- [21]Sheldrick G M. *SHELX-97, Program for X-ray Crystal Structure Determination*, Göttingen University, Germany, **1997**.
- [22]Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Fourthed, New York: Wiley, **1986**.
- [23]Liu Q, Li Y Z, Liu H J, et al. *J. Mol. Struc.*, **2005**,**733**:25~28
- [24]Liu Q, Li Y Z, Song Y, et al. *J. Solid State Chem.*, **2004**, **177**:4701~4705
- [25]Zou J Z, Liu Q, Xu Z, et al. *Polyhedron.*, **1998**,**17**:1863~1869