

二维配位聚合物 $[\text{Cu}(\text{anol})(\mu_{1,3}\text{-N}_3)]_n$ 的合成、晶体结构及磁性

刘娜仁 梁胜利 韩伟华 刘志亮*

(内蒙古大学化学化工学院, 呼和浩特 010021)

摘要: 合成了一个结构新颖的二维 Cu(II)配位聚合物 $[\text{Cu}_2(\text{anol})_2(\mu_{1,3}\text{-N}_3)_2]_n$ (anol=2-氨基乙醇), 通过 X-射线单晶衍射确定了其晶体结构。晶体属单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群, 晶胞参数 $a=0.838\ 06(17)$ nm, $b=0.773\ 55(15)$ nm, $c=0.853\ 49(17)$ nm, $\beta=113.26(3)^\circ$ 。配体 2-氨基乙醇以双齿模式配位, 其配位原子包括醇羟基氧原子和氨基氮原子。在 $[\text{Cu}_2(\text{anol})_2(\mu_{1,3}\text{-N}_3)_2]$ 单元中, Cu(II)离子通过 2 个 $\mu_{1,1}$ 桥联方式配位的醇羟基氧原子相连, 形成一个双核单元; 单元之间以叠氮根离子 EE 桥联方式连接 Cu(II)离子形成二维网格状结构。变温磁化率测定结果表明, 在配合物中, Cu(II)离子之间存在反铁磁相互作用。

关键词: Cu(II)配合物; 配位聚合物; 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(2009)10-1858-06

Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of a New 2D Coordination Polymer $[\text{Cu}(\text{anol})(\mu_{1,3}\text{-N}_3)]_n$

LIU Na-Ren LIANG Sheng-Li HAN Wei-Hua LIU Zhi-Liang*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University, Hohhot 010021)

Abstract: A 2D copper(II) coordination polymer $[\text{Cu}(\text{anol})(\mu_{1,3}\text{-N}_3)]_n$ containing 2-aminoethanol (anol) and azide bridging ligands, has been synthesized and characterized by single crystal X-ray diffraction and magnetic susceptibility. Crystal data for $[\text{Cu}(\text{anol})(\mu_{1,3}\text{-N}_3)]_n$: monoclinic system, space group $P2_1/n$, $a=0.838\ 06(17)$ nm, $b=0.773\ 55(15)$ nm, $c=0.853\ 49(17)$ nm, $\beta=113.26(3)^\circ$, $V=0.508\ 32(17)$ nm³, $Z=4$. The 2-aminoethanol ligands are coordinated on the bidentate coordination mode with a nitrogen atom of the amino and an oxygen atom of the hydroxyl. The two Cu(II) ions are bridged by the two oxygen atoms of 2-aminoethanols and the binuclear $[\text{Cu}_2(\text{anol})_2]$ unit are formed. The binuclear units are linked through EE-azide groups and resulting a 2D network. Variable temperature magnetic susceptibility measurements in the temperature range 2~300 K reveal the existence of antiferromagnetic couplings in the network. CCDC: 724117.

Key words: copper complex; coordination polymer; crystal structure; magnetic property

具有开壳层电子结构的过渡金属配位聚合物的结构和磁性研究已成为分子磁体的重要研究领域之一^[1-10]。叠氮根离子桥联金属离子, 其丰富的配位模式和有效的传递磁相互作用能力, 使其在分子磁性设计中被广泛应用^[11-14]。叠氮根离子可以采用不同的桥联方式连接 2 个或 2 个以上的金属离子,

如图 1 所示。叠氮桥既可以传递铁磁耦合, 又可以传递反铁磁耦合。研究表明磁耦合的性质和大小一般取决于桥联方式和桥联结构参数。一般而言, 具有 EO 模式的叠氮离子传递金属间的铁磁耦合, 而 EE 模式的叠氮离子传递反铁磁耦合^[15-18]。同时, 根据配体桥连时键角和扭曲角不同, 可能得到性质不

收稿日期: 2009-03-17。收修改稿日期: 2009-07-11。

国家自然科学基金(No.20761004)和教育部重点基金(No.207021)资助。

*通讯联系人。E-mail: cezliu@imu.edu.cn, Tel: 86-471-4993409

第一作者: 刘娜仁, 女, 28 岁, 硕士研究生; 研究方向: 功能配合物。

同的磁相互作用^[19],如:EO模式桥联的Cu-N-Cu,键角小于104°时为铁磁耦合,键角大于104°时为反铁磁耦合^[20]。

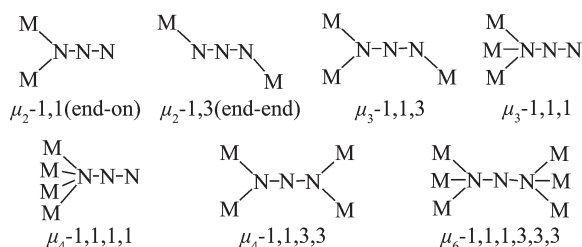


图1 叠氮离子常见的桥联配位模式

Fig.1 Different bridging modes of azide

混合桥联是近来设计合成分子基磁性材料的常用方法,它采用两种或两种以上桥联配体同时与金属离子配位来调控体系的结构和金属离子的磁相互作用^[21]。本文以叠氮化钠,Cu(II)和辅助配体2-氨基乙醇为构筑单元,合成了一个结构新颖的二维网状配位聚合物,利用X-射线单晶衍射解析了其晶体结构,并进行了变温磁化率测定及磁性研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用试剂均为市售分析纯;红外光谱:NEXUS 670 FTIR型傅立叶变换-红外光谱仪(KBr压片),波

长范围4 000~400 cm⁻¹;晶体结构:Bruker Smart 1000 CCD面探衍射仪;变温磁化率:Quantum Design MPMSXL-7 SQUID型磁强计(配合物中各组分已用Pascal常数进行了抗磁校正)。

1.2 配合物的合成

[Cu(anol)($\mu_{1,3}$ -N₃)]_n的合成:将等物质的量(2.0 mmol)的2-氨基乙醇、三乙胺和叠氮化钠加入到乙腈/甲醇/水(24 mL,10:1:1,V/V/V)的混合溶剂中,室温搅拌30 min。随后加入2.0 mmol Cu(ClO₄)₂·6H₂O固体,室温搅拌2 h后得深绿色溶液。过滤后将母液在室温下静置挥发溶剂,2 d得到适合X-射线单晶衍射分析的深绿色块状晶体。

1.3 配合物晶体结构的测定

选取0.20 mm×0.18 mm×0.10 mm的配合物单晶,使用Bruker Smart 1000 CCD X-射线单晶衍射仪,用经石墨单色器单色化的Mo K α (λ =0.071 073 nm)辐射作为衍射光源,在113(2) K温度下收集衍射点。晶体结构采用SHELX 97程序由直接法解出。由理论加氢法确定氢原子的坐标,并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。配合物的主要晶体学数据列于表1。

CCDC:724117。

表1 配合物[Cu(anol)($\mu_{1,3}$ -N₃)]_n晶体结构精修数据

Table 1 Crystal data and structural refinement for complex [Cu(anol)($\mu_{1,3}$ -N₃)]_n

Formula	C ₂ H ₆ CuN ₄ O	Z	4
Formula weight	165.65	Calculated density / (g·cm ⁻³)	2.165
Measurement temperature / K	113(2)	Final R indices [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.025 1, <i>wR</i> ₂ =0.064 6
Radiation wavelength / nm	0.071 073	R indices (all data)	<i>R</i> ₁ =0.026 5, <i>wR</i> ₂ =0.065 0
Crystal system	Monoclinic	μ / mm ⁻¹	4.184
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>F</i> (000)	332
<i>a</i> / nm	0.8380 6(17)	Reflections collected / unique (<i>R</i> _{int})	3 360 / 870 (0.038 8)
<i>b</i> / nm	0.773 55(15)	<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)	781
<i>c</i> / nm	0.853 49(17)	θ / (°)	3.91~25.01
β / (°)	113.26(3)	Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.053
Limiting indices	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9, -9 ≤ <i>l</i> ≤ 10	ρ_{max} and ρ_{min} / (e·nm ⁻³)	439 and -668
Cell volume / nm ³	0.508 32(17)		

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱

EO桥联叠氮(N₃⁻)的红外光谱分别在~2 100和~1 300 cm⁻¹处出现 ν_{as} 吸收峰;EE桥联模式的叠氮(N₃⁻)仅在~2 100 cm⁻¹处出现 ν_{as} 吸收峰^[22]。该配位聚

合物仅在2 041 cm⁻¹处出现1个强的吸收峰,因此可推测配合物中叠氮根的桥联模式为EE桥联。3 125和3 234 cm⁻¹处有2个尖峰归属为2-氨基乙醇N-H键的吸收峰,3 400~3 200 cm⁻¹处没有发现2-氨基乙醇的羟基宽峰,这是由于形成配合物后,羟基去质子化,该吸收峰消失。

2.2 配合物的晶体结构

配位聚合物是由结构单元 $[\text{Cu}_2(\text{anol})_2(\mu_{1,3}\text{-N}_3)_2]$ 组成。重要键长、键角及扭曲角数据见表 2。每个 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子为 5 配位, 配位原子分别来自氨基氮原子和 2 个醇羟基的氧原子及 2 个叠氮根离子的氮原子 (如图 2 所示), 形成一个畸变四方锥构型。锥底由 $\text{O}(1)$ 、 $\text{O}(1\text{A})$ 、 $\text{N}(1)$ 和 $\text{N}(2)$ 构成, 其键长分别为 0.195 06(19)、0.196 06(18)、0.200 1(2)、0.197 5(3) nm, 与文献报道类似化合物相似^[23,24], $\text{Cu}(\text{II})$ 离子偏离四方锥底面 0.020 27 nm。锥顶由 $\text{N}(4\text{B})$ 占据, 其 Cu-N 键长为 0.234 1(2) nm, 该键键长明显大于锥底各键键长, 配合物中 $\text{Cu}(\text{II})$ 的配位环境为拉长的四方锥。由 2 个 2-氨基乙醇的醇羟基氧原子各自桥联 2 个邻近的 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子, 形成一个双核单元 $[\text{Cu}_2(\text{anol})_2]$, 在双氧桥联方式中 O-Cu-O 的键角为 80° , Cu-O-Cu 的键角为

100° , Cu1-O1-Cu1A-O1A 处于同一平面, $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ 距离为 0.299 69(11) nm (symmetry code: $-x+2, -y, -z+1$)。双核单元之间的 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子通过 EE 桥联方式的 N_3 -连接形成二维网状结构, EE 叠氮根桥联的 $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ 距离为 0.441 2 nm (symmetry code: $3/2-x, 1/2+y, 1/2-z$)。图 3 是以配位多面体表示的二维配位聚合物的结构。二维网状结构在 c 方向相互平行堆积, 形成配合物的三维堆积模式(图 4a)。

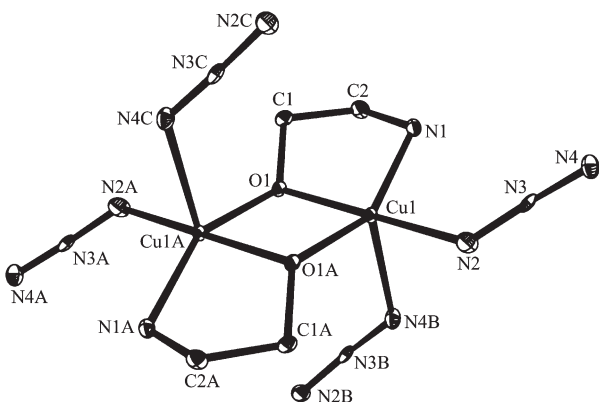
本文合成的配位聚合物与最近文献^[25]报道的配位聚合物相比, 2 个化合物合成中所用的基本构筑原料完全相同, 但由于所用溶剂及反应条件不同, 导致 2 个配位聚合物具有完全不同的配位模式与拓扑结构。图 4b 是配合物单层二维网络结构的拓扑图, 如图中所示, 由醇羟基氧桥连的双核铜结构被简化成一个结点, 该结点是 4 连接(4^66)。

表 2 配合物 $[\text{Cu}_2(\text{anol})_2(\mu_{1,3}\text{-N}_3)_2]_n$ 的主要键长、键角及扭曲角数据

Table 2 Selected bond lengths (nm), angles ($^\circ$) and torsion angles ($^\circ$) for $[\text{Cu}_2(\text{anol})_2(\mu_{1,3}\text{-N}_3)_2]_n$

Cu(1)-O(1)	0.195 06(19)	Cu(1)-N(2)	0.197 5(3)	Cu(1)-N(4) ^{II}	0.234 1(2)
Cu(1)-O(1) ^I	0.196 06(18)	Cu(1)-N(1)	0.200 1(2)	Cu(1)-Cu(1) ^I	0.299 69(11)
O(1)-Cu(1)-O(1) ^I	80.00(12)	O(1)-Cu(1)-N(1)	84.80(9)	N(2)-Cu(1)-N(4) ^{II}	89.08(9)
O(1)-Cu(1)-O(1) ^I	79.96(8)	Cu(1)-O(1)-Cu(1) ^I	100.04(8)	N(1)-Cu(1)-N(4) ^{II}	108.57(8)
O(1)-Cu(1)-N(2)	174.20(8)	O(1)-Cu(1)-N(4) ^{II}	95.01(8)	O(1)-Cu(1)-N(1)	150.59(8)
O(1)-Cu(1)-N(2)	95.44(9)	O(1)-Cu(1)-N(4) ^{II}	97.75(7)		
N(2)-Cu(1)-O(1)-Cu(1) ^I	-37.8(8)	N(4) ^{II} -Cu(1)-O(1)-Cu(1) ^I	97.00(8)	Cu(1)-Cu(1)-N(2)-N(3)	-142.77(18)
N(1)-Cu(1)-O(1)-Cu(1) ^I	-154.75(9)	N(4) ^{II} -Cu(1)-N(2)-N(3)	116.3(2)	Cu(1)-N(2)-N(3)-N(4)	177(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: ^I $-x+2, -y, -z+1$; ^{II} $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$; ^{III} $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$.

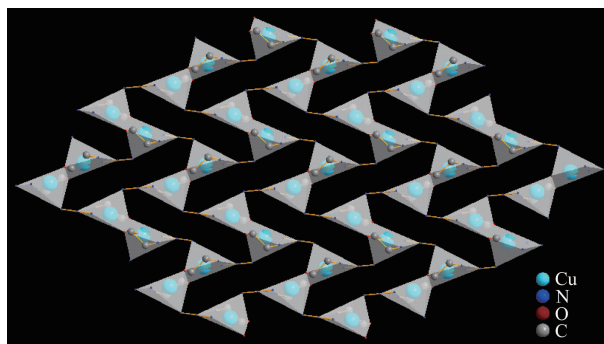


Symmetry code: $-x+2, -y, -z+1$; #2: $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$

Hydrogen atoms have been omitted for clarity

图 2 配位聚合物 $[\text{Cu}(\text{anol})(\mu_{1,3}\text{-N}_3)]_n$ 中不对称单元的结构及其扩展模式

Fig.2 Asymmetric unit and its expanded mode of the complex $[\text{Cu}(\text{anol})(\mu_{1,3}\text{-N}_3)]_n$



Hydrogen atoms have been omitted for clarity

图 3 配位多面体表示的二维配合物 $[\text{Cu}(\text{anol})(\mu_{1,3}\text{-N}_3)]_n$ 的结构图

Fig.3 Polyhedral representation of the 2D network for complex $[\text{Cu}(\text{anol})(\mu_{1,3}\text{-N}_3)]_n$

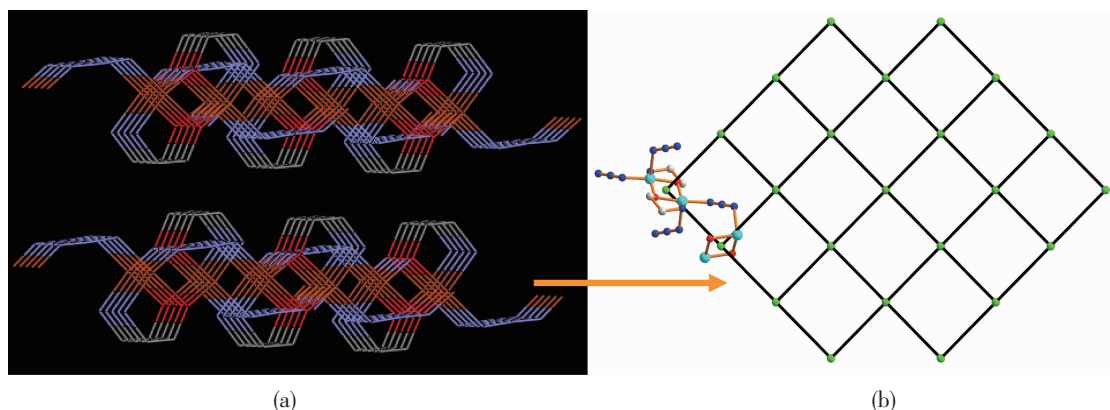


图 4 (a) 配合物二维网络结构的层间堆积图;(b) 单层二维网络结构的拓扑图

Fig.4 (a) Packing diagram of the 2D network for complex [Cu(anol)(μ_{1,3}-N₃)]_n (b) Topology diagram of the 2D network sheet

2.3 配合物的磁性研究

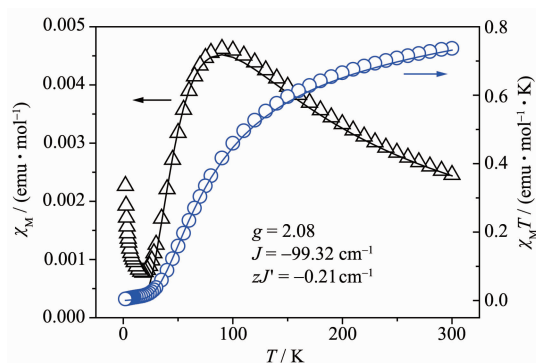
在 5.0 kOe 磁场强度下,测定了配合物[Cu₂(anol)₂(μ_{1,3}-N₃)₂]_n在 2~300 K 温度范围内的变温磁化率,χ_MT-T 和 χ_M-T 曲线如图 5 所示。室温下,χ_MT 的值为 0.73 cm³·mol⁻¹·K,略低于双核单元[Cu₂(anol)₂(μ_{1,3}-N₃)₂]_n的仅自旋值 0.75 cm³·mol⁻¹·K(基于未耦合双核单元的仅自旋值,S_{Cu}=1/2,g_{Cu}=2.1)。随着温度的降低,χ_MT 值逐渐降低,表明在配位聚合物[Cu₂(anol)₂(μ_{1,3}-N₃)₂]_n中,Cu···Cu 之间存在反铁磁相互作用。该二维配合物[Cu₂(anol)₂(μ_{1,3}-N₃)₂]_n中由 2-氨基乙醇的醇羟基氧原子桥联 Cu···Cu 距离较短,为 0.297 6 nm,其磁相互作用较强,为主要相互作用;而以叠氮根 EE 方式桥联的 Cu···Cu 距离较长,为 0.436 6 nm,其磁相互作用较弱,为次要相互作用。对于这样一个二维 Cu(II)磁耦合体系,其磁行为可以用如下近似模型处理:首先,考虑距离较短的双核铜单元内的主要相互作用(eq.1),其次将距离较远的双核铜单元之间的相互作用以分子场近似处理(eq.2)^[26]。该二维磁耦合体系的磁化率理论表达式为 eq.1~2:

$$\chi_M = \frac{2Ng^2\beta^2}{KT} \times \frac{1}{3 + \exp[2J/(KT)]} + N_\alpha \quad (1)$$

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

其中,N 是 Avogadro's 常数,g 是 Landé 因子,K 是 Boltzmann 常数,β 是 Bohr 磁子;J 表示双核铜单元内的磁相互作用参数,zJ'表示双核铜单元之间的磁相互作用参数,N_α=120×10⁻⁶是与温度无关的顺磁常数(temperature-independent paramagnetism (TIP)),最小二乘法拟合得到最佳拟合参数为:J=-99.32 cm⁻¹,zJ'=0.21 cm⁻¹,g=2.08,一致性因子 R=∑_i[(χ_M)_{calc}(i)-

(χ_M)_{calc}(i)]²/∑_i[(χ_M)_{obs}(i)]²=1.34×10⁻⁴。拟合结果表明由 2-氨基乙醇的醇羟基氧原子桥联的 Cu···Cu 单元内,其磁相互作用为较强的反铁磁性相互作用;通过 EE 叠氮离子桥联的 Cu···Cu 单元间的磁相互作用为弱的反铁磁相互作用。

图 5 配合物[Cu(anol)(μ_{1,3}-N₃)]_n的 χ_M 及 χ_MT 对温度的变化曲线,实线表示最佳拟合结果Fig.5 Plots of χ_M and χ_MT versus T for the complex [Cu(anol)(μ_{1,3}-N₃)]_n; the solid line represents the best fitting with eqs. 1~2, where J=-99.32 cm⁻¹, zJ'=0.21 cm⁻¹, g=2.08

桥基的种类及桥联方式是影响磁交换作用品质和大小的重要因素。例如,1,1-桥联模式的叠氮根离子通常传递铁磁相互作用,而 1,3-桥联模式的叠氮根离子通常传递反铁磁相互作用。对于羟基、醇氧(酚氧)桥联的铜(II)化合物,氧桥的结构参数(Cu-O-Cu 键角)与其传递磁相互作用的品质及大小密切相关,根据 Hatfield 和 Hodgson 的观点^[27-29],Cu-O-Cu 键角大于 98°时通常传递反铁磁相互作用;而 Cu-O-Cu 键角小于 98°时,通常传递铁磁相互作用。表 3 列出了文献中一些化合物 Cu-O-Cu 结构参数(键角)

表 3 具有[Cu₂(μ-O)₂]构筑单元的配合物的结构参数与磁耦合常数Table 3 Structural and magnetic data for a selection of Cu(II) complexes with [Cu₂(μ-O)₂] building blocks

Complex	Cu-Cu / nm	Cu-O-Cu / (°)	<i>J</i> / cm ⁻¹	Ref.
		>98°		
[Cu ₂ (anol) ₂ (μ _{1,3} -N ₃) ₂] ^a	0.296 7(12)	100.0	-99.32	This work
[Cu ₂ (Me ₃ tacn) ₂ (μ-OH) ₂](ClO ₄) ₂ ^b	0.297 1(1)	100.1	-45	[30]
Cu ₂ Lmx(μ-OH) ₂ (BPh ₄) ₂ ^c	0.294 6(5)	99.6	-159	[31]
[Cu ₃ Lmes(μ-OH) ₂](ClO ₄) ₄ ^d	0.290 4(8)	98.9	-24	[32]
[Cu ₃ Lmes(μ-OH) ₂] ₂ (μ-OH) ₂ (ClO ₄) ₆	0.296 1(1)	98.7	-29	[32]
		<98°		
[Cu(bipy)(OH)(NO ₃) ₂] ^e	0.284 7	95.6	172	[33]
[Cu(bipy)(OH)] ₂ (C ₄ O ₄)(H ₂ O) ₄	0.287 0	96.4	145	[34]
[Cu(dmbipy)(OH)(CF ₃ SO ₃) ₂] ^f	0.283 8(17)	94.5	148	[35]
[Cu(bipym)(OH)(H ₂ O)(NO ₃) ₂](H ₂ O) ₄ ^g	0.288 1	95.7	114	[36]
[Cu(bipy)(OH)] ₂ (ClO ₄) ₂	0.287 1	96.9	93	[37,38]
[Cu(bipy)(OH)(SO ₄) ₂](H ₂ O) ₅	0.289 3	96.5	37	[39,40]
[Cu(bipy)(OH)] ₂ (PF ₆) ₂	0.291 4	96.5	12	[41]

^a Anol=amino-ethanol, ^b Me₃tacn=1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane, ^c Lmx=1,3-bis(1,4,7-triazacyclonon-1-ylmethyl)benzene,^d Lmes=1,3,5-tris(1,4,7-triazacyclonon-1-ylmethyl)benzene, ^e bipy=2,2-bipyridine, ^f dmbipy=4,4-dimethyl-2,2-bipyridine,^g bipym=2,2-bipyrimidine.

与其磁相互作用参数(*J*值)。本文合成的配合物[Cu(anol)(μ_{1,3}-N₃)₂]_n中,Cu-O-Cu键角为100.00(12)°,因此,通过氧桥连接的Cu(II)原子间存在较强的反铁磁相互作用。

3 结 论

利用自组装方法合成了一个二维网状Cu(II)配位聚合物,通过X射线单晶衍射测得其晶体结构,配合物的变温磁化率研究结果表明,在该二维网状配位聚合物中,Cu(II)离子之间存在反铁磁偶合作用。

参考文献:

- [1] Hu X, Zeng Y F, Chen Z, et al. *Crystal Growth & Design*, **2009**,**9**:421~426
- [2] Mondal K C, Mukherjee P S. *Inorg. Chem.*, **2008**,**47**:4215~4225
- [3] Liu F C, Zeng Y F, Zhao J P, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**,**46**:7698~7700
- [4] Zeng Y F, Liu F C, Zhao J P, et al. *Chem. Commun.*, **2006**, **21**:2227~2229
- [5] Li L C, Liao D Z, Jiang Z H, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**:7665~7670
- [6] He Z, Wang Z M, Gao S, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**:6694~6705
- [7] SHEN Kang(沈 康), ZHU Dun-Ru(朱敦如), WU Yan-Fei(吴艳飞), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(11):1912~1915
- [8] You Y S, Yoon J H, Kim H C, et al. *Chem. Commun.*, **2005**, **32**:4116~4118
- [9] Woodward J D, Backov R V, Abboud K A, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**,**44**:638~648
- [10] Ribas J, Escuer A, Monfort M, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **1999**,**193~195**:1027~1068
- [11] Shen H Y, Bu W M, Liao D Z, et al. *Inorg. Chem.*, **2000**,**39**:2239~2242
- [12] Zeng Y F, Hu X, Liu F C, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**,**38**:469~480
- [13] Ribas J, Monfort M, Solans X, et al. *Inorg. Chem.*, **1994**,**33**:742~745
- [14] Escuer A, Vicente R, Goher M A S, et al. *Inorg. Chem.*, **1995**,**34**:5707~5708
- [15] He Z, Wang Z M, Gao S, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**:6694~6705
- [16] Charlot M F, Kahn O, Chaillet M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, **108**:2574~2581
- [17] Meghdadi S, Mereiter K, Amirasr M, et al. *J. Coord. Chem.*, **2009**,**62**:734~744
- [18] Sikorav S, Bkouche-Waksman I, Kahn O. *Inorg. Chem.*, **1984**,**23**:490~495
- [19] Hong C S, Do Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**,**38**:193~195
- [20] Ruiz E, Cano J, Alvarez S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**,

- 120**:11122~11129
- [21]Li L C, Liao D Z, Jiang Z H, et al. *Inorg. Chem.*, **2002**,**41**: 1019~1021
- [22]Gao E Q, Bai S Q, Wang C F, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**: 8456~8464
- [23]Biswas C, Chattopadhyay S, Drew M G B, et al. *Polyhedron*, **2007**,**26**:4411~4418
- [24]Feng X, Xie C Z, Wang L Y, et al. *J. Chem. Crystallogr.*, **2008**,**38**:619~624
- [25]Wang Z X, Li M X, Shao M. *Inorganic Chemistry Communications*, **2009**,**12**:201~203
- [26]Bleaney B, Bowers K D. *Proc. R. Soc. London. Ser A*, **1952**, **214**:451~465
- [27]Ruiz E, Cano J, Alvarez S, et al. *Phys. Rev. B*, **2000**,**61**:54~57
- [28]Hadgson D J. *Inorg. Chem.*, **1976**,**15**:3174~3175
- [29]Hatfield W E. *Inorg. Chem.*, **1983**,**22**:833~837
- [30]Wieghardt K, Chaudhuri P, Ventur D, et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1985**,**24**:57~59
- [31]Farrugia L J, Lovatt P A, Peacock R D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**:911~912
- [32]Graham B, Spiccia L, Fallon G D, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**:1226~1232
- [33]Tadsanaprasittipol A, Kraats H B, Enright G D. *Inorg. Chim. Acta*, **1998**,**278**:143~149
- [34]Castro I, Faus J, Julve M, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, **170**:251~257
- [35]Albada G A van, Mutikainen I. *Inorganica Chimica Acta*, **2001**,**324**:273~277
- [36]Munno G D, Julve M, Lloret F, et al. *Inorg. Chem.*, **1995**,**34**: 157~165
- [37]Toofan M, Boushehri A, Ul-Haque M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1976**:217~219
- [38]Crawford V H, Richardson H W, Wasson J R, et al. *Inorg. Chem.*, **1976**,**15**:2107~2110
- [39]Casey A T, Hoskins B F, Whillans F D. *Chem. Commun.*, **1970**:904~905
- [40]Casey A T. *Aust. J. Chem.*, **1972**,**25**:2311~2318
- [41]Sletten J, Srensen A, Julve M, et al. *Inorg. Chem.*, **1990**,**29**: 5054~5058