

镉配合物的合成、晶体结构与荧光性质

李 静 季长春 王作为 郑和根*

(配位化学国家重点实验室,南京大学化学化工学院,南京微结构国家实验室南京 210093)

摘要: 用水热合成法得到了镉的 2 个配合物 $[CdCl(pybma) \cdot H_2O]_n$ (**1**) 和 $[Cd_2(pybma)_2(OH-BDC)]_n$ (**2**) ($Hpybma=2-(2-\text{吡啶基})\text{苯并咪唑基乙酸}$, $OH-H_2BDC=5-\text{羟基}-1,3-\text{苯二酸}$), 对它们进行了元素分析、红外光谱、XRD, 热重, 荧光等表征, 并用 X-射线单晶衍射测定了配合物的单晶结构。配位聚合物 **1** 属单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群, 配位聚合物 **2** 属三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群。2 个配合物都是二维层状结构, 其中配合物 **1** 通过氢键作用形成三维网状结构。实验结果表明 2 个配合物都具有较好的荧光性质, 可以作为潜在的荧光光学材料。

关键词: 镉配合物; 晶体结构; 氢键; 荧光性质

中图分类号: O614.24⁺² 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2009)12-2083-07

Synthesis, Crystal Structure and Fluorescence Properties of Cd(II) Compounds

LI Jing JI Chang-Chun WANG Zuo-Wei ZHENG He-Gen*

(State Key Laboratory of Coordination Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering,
Nanjing National Laboratory of Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: The compounds $[CdCl(pybma) \cdot H_2O]_n$ (**1**) and $[Cd_2(pybma)_2(OH-BDC)]_n$ (**2**) ($Hpybma=2-(2-\text{吡啶基})\text{苯并咪唑基乙酸}$, $OH-H_2BDC=5-\text{羟基}-1,3-\text{苯二酸}$) have been synthesized by hydrothermal methods and characterized by elemental analysis, IR spectra, XRD, TGA, fluorescence, and the crystal structures were determined by single-crystal X-ray diffraction. The compound **1** crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/c$. The compound **2** crystallizes in the triclinic system, space group $P\bar{1}$. Both compounds are two-dimensional (2D) layer structures, furthermore the compound **1** is extended into three-dimensional network by hydrogen bonds. The experimental results show that two compounds have good fluorescence properties and can be used as potential optical materials. CCDC: 751164, **1**; 751165, **2**.

Key words: Cd(II) compounds; crystal structure; hydrogen bonds; fluorescence properties

0 引言

近年来, 配位聚合物由于在分子与离子交换、吸附与选择性催化、光电子与磁性材料等多方面的潜在应用而成为无机化学的重要研究热点和迅速发展的领域^[1-4]。而含氮杂环芳香羧酸类有机配体由于其配位方式的多样性成为配位聚合物中常见的

构筑单元^[5-9]。因此本文我们选用 2-(2-吡啶基)苯并咪唑基乙酸(Hpybma)作为配体, 它具有以下 2 个优点:(1) 与刚性的 2-(2-吡啶基)苯并咪唑(2-(2-pyridyl)-benzimidazol)相比它具有一个柔性- CH_2-COO^- 支链, 它的柔性特点及空间几何构型可能会使其得到的晶体具有螺旋结构;(2) 配体中的羧基可以与其它原子形成丰富的氢键作用, 而 2-(2-吡啶基)苯并咪

收稿日期: 2009-06-25。收修改稿日期: 2009-09-25。

国家自然科学基金(No.20971065, 20721002), 国家重点基础研究发展计划资助: 分子及自旋体系中的量子调控(No.2007CB925103)。

*通讯联系人。E-mail: zhenghg@nju.edu.cn; 会员登记号: S060015914M。

第一作者: 李 静, 女, 26岁, 硕士研究生, 会员登记号: ; 研究方向: 功能配位化学。

唑基又具有比吡啶基更大的共轭体系,更有助于 π - π 堆积,因此可进一步调控配合物的结构从而得到三维超分子聚合物。

在以前的工作中我们曾用 Hpybma 与 $\text{CdSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 合成了配合物 $[\text{Cd}(\text{pybma})_2]_n^{[10]}$, 在本文中, 我们使用 $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 代替 $\text{CdSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 Hpybma 反应, 合成了配位聚合物 $[\text{CdCl}(\text{pybma}) \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ (**1**); 又通过加入辅助配体 5-羟基-1,3-苯二酸得到了配位聚合物 $[\text{Cd}_2(\text{pybma})_2(\text{OH-BDC})]_n$ (**2**)。我们用 IR、元素分析, XRD 对配合物进行了表征, 并用 X-射线单晶衍射测定了配合物的单晶结构, 测定结果表明 2 个配合物都是二维层状结构, 而配合物 **1** 同时存在右手螺旋和左手螺旋结构, 并且还存在多种氢键, 从而把配合物 **1** 连接成为 3D 网状结构。

1 实验部分

1.1 试 剂

配体 Hpybma 参照文献^[11]方法合成, 其他的试剂均为市售, 没有经过进一步纯化。

1.2 测试仪器

元素分析是在 Perkin-Elmer 240C 元素分析仪上进行的; 红外光谱是用德国 Bruker 公司的 VECTOR-22 型 FTIR 光谱仪, 采用 KBr 压片测定; 热重分析采用 Perkin Elmer Pyris II 热分析仪; XRD 数据在 Philips X-pert X-ray 衍射仪上测定收集; 晶体结构使用德国 Bruker 公司生产的 Bruker Smart Apex CCD 衍射仪测定。

1.3 配合物 $[\text{CdCl}(\text{pybma}) \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ (**1**) 的合成

将 Hpybma (0.056 g, 0.20 mmol) 加入 CH_3OH (2 mL) 和 H_2O (6 mL) 的溶液中混合均匀, 用 Et_3N 调节 $\text{pH}=7$, 再加入 CdCl_2 (0.037 g, 0.20 mmol), 把反应混合物装入聚四氟乙烯做衬里的不锈钢反应釜中, 再放入烘箱于 160 ℃ 反应 3 d, 冷却后有无色的块状晶体产生, 将产物过滤并用蒸馏水洗涤, 在室温下晾干 (产率 50%)。化学式为 $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{CdClN}_3\text{O}_3$, 元素分析计算值(%)C:40.22;H:2.89;N:10.05;实验值(%)C:40.20;

H:2.93;N:10.08。FTIR(cm^{-1} , KBr 固体压片):3 490.65(s), 1 590.79(vs), 1 477.92(s), 1 403.07(s), 1 310.58(m), 1 006.31(m), 750.29(s), 719.21(m), 629.87(w)。

1.4 配合物 $[\text{Cd}_2(\text{pybma})_2(\text{OH-BDC})]_n$ (**2**) 的合成

将配体 Hpybma (0.056 g, 0.20 mmol) 和 OH-BDC (0.036 g, 0.20 mmol), 溶于 6 mL 水和 2 mL 甲醇的混合溶液中, 用 Et_3N 调节 $\text{pH}=7$, 然后加入 $\text{CdSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.052 g, 0.20 mmol), 把反应混合物装入聚四氟乙烯做衬里的不锈钢反应釜中, 再放入烘箱于 160 ℃ 下反应 3 d, 冷却后有无色的块状晶体产生, 将产物过滤, 用蒸馏水洗涤, 在室温下晾干 (产率 45%)。化学式为 $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{Cd}_2\text{N}_6\text{O}_9$, 元素分析计算值(%), C:47.54;H:2.66;N:9.24;实验值(%)C:47.51;H:2.70;N:9.21。FTIR(cm^{-1} , KBr 固体压片):3 423.62(s), 1 597.85(s), 1 547.93(s), 1 483.67(m), 1 386.73(vs), 1 147.45(m), 1 120.11(m), 783.93(m), 741.75(m), 629.69(m)。

1.5 晶体结构测定

选取大小为 0.32 mm×0.28 mm×0.22 mm 的配合物 **1** 晶体, 采用 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪, 使用经过石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$), 以 φ - ω 扫描方式收集衍射数据。在 $2.27^\circ \leq \theta \leq 26.00^\circ$ 的范围内, 应用 Smart 程序收集 7 649 个衍射数据, 其中独立衍射点 2 866 个 ($R_{\text{int}}=0.103\ 6$), $I > 2\sigma(I)$ 的可观测衍射点 2 638 个。选取大小为 0.28 mm×0.22 mm×0.20 mm 的配合物 **2** 晶体采用同样的方法在 $1.90^\circ \leq \theta \leq 26.00^\circ$ 的范围内, 应用 Smart 程序收集 8 860 个衍射数据, 其中独立衍射点 6 308 个 ($R_{\text{int}}=0.026\ 1$), $I > 2\sigma(I)$ 的可观测衍射点 4 516 个。

晶体结构由直接法解得, 对全部非氢原子坐标及其各向异性热参数进行了全矩阵最小二乘法修正。氢原子通过理论加氢确定。其中配合物 **1** 的最大残峰 ($Q=1.561$) 到最近原子 Cd1 的距离为 0.084 nm。所有计算在 PC 机上用 SHELXTL-97 程序包完成^[12]。有关晶体学数据及结构修正数据见表 1。

CCDC: 751164, **1**; 751165, **2**。

表 1 配合物 **1** 和 **2** 的晶体学数据

Table 1 Crystal data and structure refinement for compounds **1** and **2**

Compound	1	2
Formula	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{CdClN}_3\text{O}_3$	$\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{Cd}_2\text{N}_6\text{O}_9$
Formula weight	418.12	909.41
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	$P2_1/c$	$P\bar{1}$

续表 1

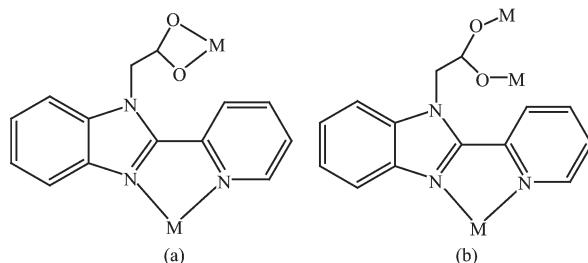
<i>a</i> / nm	0.830 44(8)	0.856 43(17)
<i>b</i> / nm	0.987 77(10)	0.897 41(18)
<i>c</i> / nm	1.864 18(17)	2.176 0(2)
β / ($^{\circ}$)	105.577(4)	100.095(3)
<i>V</i> / nm ³	1.473 0(2)	1.645 5(5)
<i>Z</i>	4	2
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.885	1.835
μ / mm ⁻¹	1.679	1.361
<i>F</i> (000)	824	900
Crystal size / mm	0.22×0.28×0.32	0.20×0.22×0.28
Temperature / K	293(2)	291(2)
Tot., uniq. data	7 649, 2 866	8 860, 6 308
<i>R</i> _{int}	0.103 6	0.026 1
Observed data [<i>I</i> >2 <i>σ</i> (<i>I</i>)]	2 638	4 516
<i>N_{ref}</i> , <i>N_{par}</i>	2 866, 199	6 308, 457
<i>R</i> , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.045 1, 0.154 7	0.047 8, 0.097 4
<i>S</i> (all data)	0.998	1.079
Largest diff. peak and hole / (e·nm ⁻³)	1561 and -713	896 and -1 067

2 结果与讨论

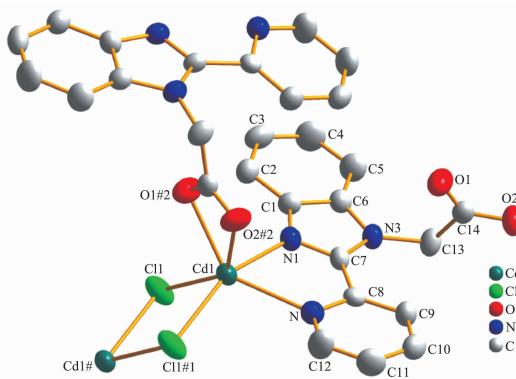
2.1 配合物[CdCl(pybma)·H₂O]_n (1) 的晶体结构

配合物 **1** 具有 2D 层状结构, 每个不对称单元中包含 1 个镉离子、1 个 pybma 配体, 1 个 Cl 离子和 1 个游离的水分子。如图 1 所示配合物 **1** 的中心离子采取六配位的八面体构型, Cd 离子分别与 1 个 pybma 配体的 2 个 N 原子和另外一个 pybma 配体中的羧基上的 2 个 O 原子以及 2 个卤素原子配位。配体 pybma 的配位模式如 Scheme 1(a) 所示, 每个 pybma 配体连接 2 个 Cd 离子, 其中羧基上的 2 个氧采用双齿螯合的形式连接 1 个 Cd, 2 个相邻的

N 原子也采用螯合的形式连接另外 1 个 Cd 原子, 从而形成了 [Cd(pybma)]_n 一维链。由于 pybma 配体中亚甲基具有一定的柔性, 所以 [Cd(pybma)]_n 链产生了一定的螺旋, 有趣的是我们发现配合物 **1** 中同时存在着右手螺旋和左手螺旋(图 2)。2 种不同的螺旋



Scheme 1 Coordination modes of ligand Hpybma



Symmetric codes: #1: 2-*x*, 1-*y*, 2-*z*; #2: 2-*x*, 1/2+*y*, 3/2-*z*

图 1 配合物 **1** 的椭球图(椭球几率 50%)

Fig.1 Molecular structure of the compound **1** (probability of ellipsoid is 50%)

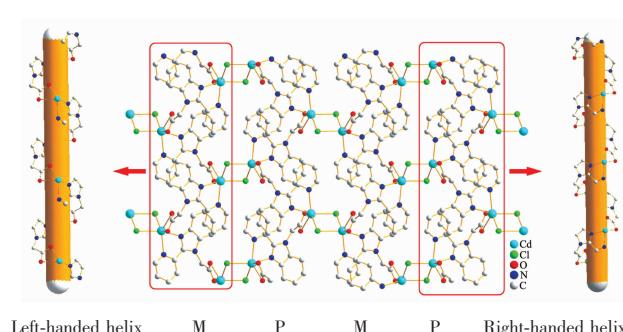
图 2 配合物 **1** 的螺旋链通过卤素连接形成的 2D 层状结构

Fig.2 Helical chains in compound **1** were connected by halogen to form a 2D layer structure

通过卤素原子连接形成了 2D 层状结构。在该化合物中还存在 2 种类型的氢键:O1W-H1 \cdots O2,O1W-H1A \cdots Cl1, 键长分别为 0.293 7(6) 和 0.345 9(7) nm,

相邻的层面之间通过氢键连成三维网状结构, 如图 3 所示。配合物主要的键长和键角数据列于表 2 和表 3 中。

表 2 配合物 1 和 2 的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^{\circ}$) for compounds 1 and 2

Compound 1					
Cd1-N1	0.226 6(3)	Cd1-Cl1	0.264 31(13)	Cd1-O2 ^a	0.244 2(4)
Cd1-N2	0.238 4(4)	Cd1-O1 ^a	0.233 3(3)	Cd1-C14 ^a	0.271 3(4)
Cd1-Cl1 ^b	0.253 65(13)				
N1-Cd1-O1 ^a	91.84(14)	Cl1b-Cd1-Cl1	85.68(4)	O1 ^a -Cd1-Cl1	89.52(9)
N1-Cd1-N2	70.14(13)	N1-Cd1-C14 ^a	97.13(12)	N2-Cd1-C14 ^a	111.88(12)
O1 ^a -Cd1-O2 ^a	54.20(11)	O1 ^a -Cd1-C14 ^a	26.96(12)	O2 ^a -Cd1-C14 ^a	27.26(11)
N2-Cd1-O2 ^a	88.25(11)	O1 ^a -Cd1-N2	134.54(12)	Cl1b-Cd1-C14 ^a	102.79(9)
N2-Cd1-Cl1 ^b	95.32(9)	N1-Cd1-O2 ^a	102.30(13)	Cl1-Cd1-C14 ^a	115.56(9)
O2 ^a -Cd1-Cl1 ^b	92.33(10)	N1-Cd1-Cl1 ^b	158.76(10)	Cd1b-Cl1-Cd1	94.32(4)
N2-Cd1-Cl1	131.04(9)	O1 ^a -Cd1-Cl1 ^b	109.27(11)		
O2 ^a -Cd1-Cl1	140.70(8)	N1-Cd1-Cl1	92.39(9)		
Compound 2					
Cd1-O1	0.227 0(4)	N3 ^c -Cd1	0.252 7(4)	Cd2 ^f -O9	0.228 2(4)
Cd1 ^d -O2	0.217 2(4)	C15-Cd1	0.264 9(5)	Cd2 ^e -N6	0.241 1(4)
Cd1-O3	0.226 1(4)	Cd2-05	0.230 7(3)	Cd2 ^e -N5	0.225 5(4)
Cd1-O4	0.245 1(4)	Cd2-06	0.243 5(3)	C22-Cd2	0.272 8(5)
N2 ^c -Cd1	0.228 1(4)	Cd2-08	0.225 4(4)		
O2 ^d -Cd1-O3	150.01(15)	O4-Cd1-N3 ^c	85.69(14)	N5 ^e -Cd2-N6 ^e	70.60(15)
O2 ^d -Cd1-O1	91.29(13)	O2 ^d -Cd1-C15	124.93(18)	O9 ^f -Cd2-N6 ^e	84.30(13)
O3-Cd1-O1	92.93(14)	O3-Cd1-C15	26.47(16)	O5-Cd2-N6 ^e	147.35(14)
O2 ^d -Cd1-N2 ^c	105.19(17)	O1-Cd1-C15	106.44(15)	O8-Cd2-06	85.39(12)
O3-Cd1-N2 ^c	103.55(16)	N2 ^c -Cd1-C15	122.33(18)	N5 ^e -Cd2-06	97.96(14)
O1-Cd1-N2 ^c	98.26(15)	O4-Cd1-C15	27.65(16)	O9 ^f -Cd2-06	122.52(12)
O2 ^d -Cd1-O4	97.37(15)	N3 ^c -Cd1-C15	92.91(15)	O5-Cd2-06	54.35(12)
O3-Cd1-O4	53.92(14)	O8-Cd2-N5 ^e	117.10(14)	N6 ^e -Cd2-06	151.69(13)
O1-Cd1-O4	113.17(13)	O8-Cd2-O9 ^f	105.84(13)	O8-Cd2-C22	111.56(14)
N2 ^c -Cd1-O4	140.70(14)	N5 ^e -Cd2-O9 ^f	122.68(14)	N5 ^e -Cd2-C22	93.94(16)
O2 ^d -Cd1-N3 ^c	80.23(13)	O8-Cd2-05	134.79(12)	O9 ^f -Cd2-C22	104.05(15)
O3-Cd1-N3 ^c	103.32(13)	N5 ^e -Cd2-05	90.75(14)	O5-Cd2-C22	26.44(14)
O1-Cd1-N3 ^c	160.31(13)	O9 ^f -Cd2-05	83.87(13)	N6 ^e -Cd2-C22	164.50(15)
N2 ^c -Cd1-N3 ^c	67.41(15)	O8-Cd2-N6 ^e	77.80(13)	O6-Cd2-C22	27.94(13)

Symmetry codes: 1: ^a 2-x, y+1/2, -z+3/2; ^b 2-x, 1-y, 2-z; 2: ^c x, 1+y, z; ^d 2-x, 1-y, 1-z; ^e x, y-1, z; ^f 2-x, 1-y, 2-z; ^g 2-x, -y, 2-z.

表 3 配合物 1 的氢键键长和键角

Table 3 Hydrogen bond lengths (nm) and angles ($^{\circ}$) for compound 1

Donor-H \cdots Acceptor	D-H / nm	H \cdots A / nm	D \cdots A / nm	D-H \cdots A / ($^{\circ}$)
O1W-H1 \cdots O2	0.085	0.241	0.293 7(6) ^a	120.5
O1W-H1A \cdots Cl1	0.085	0.270	0.345 9(7) ^b	149.8

Symmetry codes: ^a x, y+1, z; ^b 1-x, y+1/2, -z+3/2.

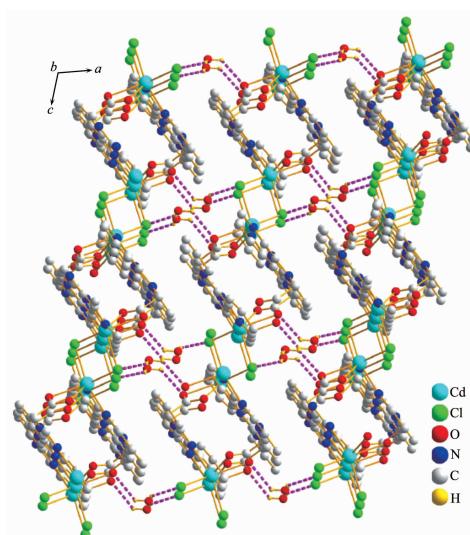


图 3 配合物 1 通过氢键作用形成的三维结构

Fig.3 Three dimensional structure of the compound 1 constructed by hydrogen bonds

2.2 配合物 $[Cd_2(pybma)_2(OH\text{-}BDC)]_n$ (2) 的晶体结构

配合物 2 具有 2D 层状结构, 每个不对称单元中包含 2 个镉离子、2 个 pybma 配体, 1 个 OH-BDC 离子, 分子结构如图 4 所示。配合物 2 的中心离子也采取六配位的八面体配位方式, Cd 离子分别与 pybma 配体的 2 个 N 原子以及其他配体的 4 个 O 原子配位, 其中的 2 个 O 原子来自 OH-BDC 配体的 1 个羧基, 另外 2 个 O 原子来自其他 2 个 pybma 配体的羧基。配体 pybma 的配位模式如 Scheme 1(b) 所示。羧基上的氧原子采用双齿连接方式分别与 Cd 离子配位, 而相邻的 N 原子通过螯合的方式连接另一个 Cd 离子。如图 5 所示, pybma 配体作为三齿配体连接了 3 个 Cd 离子, 从而形成了 $[Cd_2(pybma)]_n$

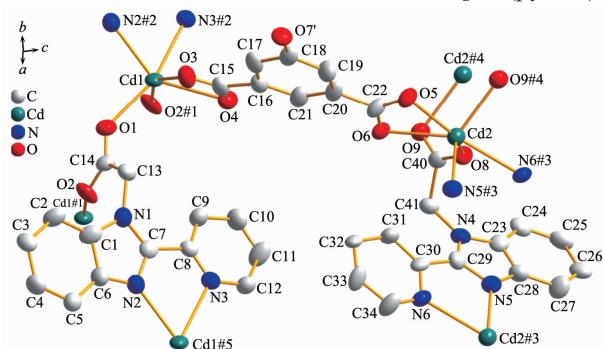


图 4 配合物 2 的椭球图(椭球几率 50%)

Fig.4 Molecular structure of the compound 2 (probability of ellipsoid is 50%)

的一维链, 而 OH-BDC 配体的 2 个羧基均采用双齿螯合的形式连接 2 个 Cd 离子, 从而将相邻的 $[Cd_2(pybma)]_n$ 一维链相互连接起来形成了 2D 层状结构(图 6)。

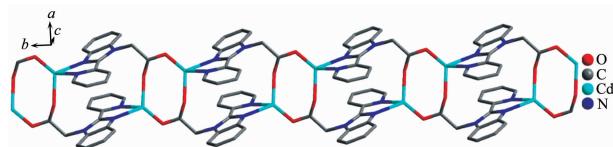
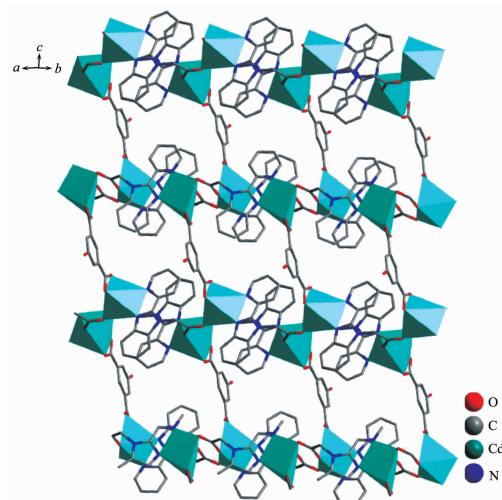
图 5 配合物 2 中的 $[Cd_2(pybma)]_n$ 一维链Fig.5 One-dimensional chains of $[Cd_2(pybma)]_n$ in compound 2

图 6 配合物 2 通过 OH-BDC 配体连接形成的 2D 多面体图

Fig.6 2D layer structure connected by OH-BDC ligand of compound 2

2.3 TG 和 XRD 分析

图 7 为配合物 1、2 的 TG 分析图, 热重性质的测试是在 N_2 的保护下以 10°·min^{-1} 加热的方式进行操作的。由图 7 可知, 配合物 1 存在 2 个失重过程,

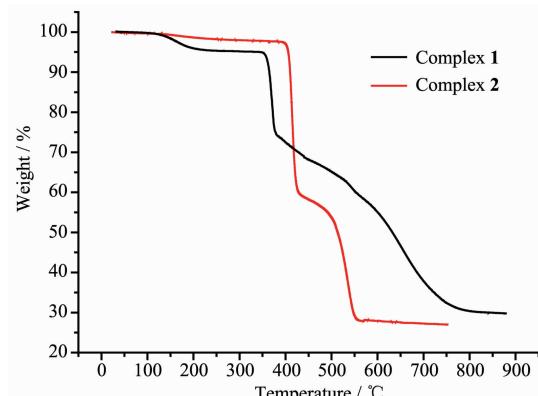


图 7 配合物 1 和 2 的 TG 图

Fig.7 TG curves for compounds 1 and 2

第 1 个失重是在 73~210 °C 之间, 这主要是失去 1 个结晶水分子(实验值:4.27%, 理论值:4.31%), 失水之后的化合物能稳定到 350 °C, 从 350 °C 至 810 °C 配合物 **1** 逐步分解, 经计算知配合物最终以氧化镉的形式存在(实验值:29.84%, 理论值:30.71%)。

配合物 **2** 能够稳定到 400 °C 具有很好的热稳定性, 从 400 °C 至 750 °C 配合物 **2** 中的有机配体逐步分解出现明显的失重过程, 经计算知配合物最终

以氧化镉的形式存在(实验值:28.08%, 理论值:28.24%)。

为了检测配合物晶体的纯度, 我们测定了配合物 **1** 和 **2** 在室温下的粉末 XRD 图谱, 结果如图 8 所示。从图可以看出, 测定的配合物 **1** 和 **2** 的主峰与模拟的基本相同, 说明我们合成的配合物的晶体与单晶解析结果分析一致。

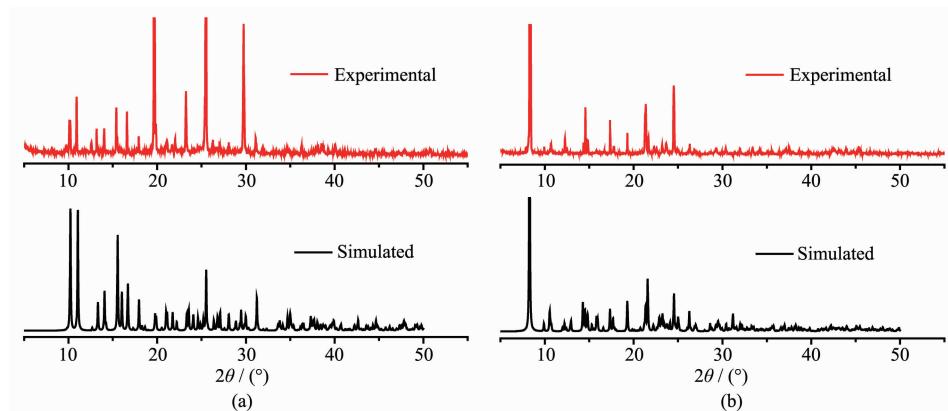


图 8 配合物 **1**(a)和 **2**(b)的室温粉末 X 射线衍射图

Fig.8 Simulated and experimental XRD spectra for compounds **1** (a) and **2** (b)

2.4 配合物 **1** 和 **2** 的荧光性质及分析

考虑到含有 d^{10} 金属的配位聚合物一般具有一定的荧光性质, 所以我们在室温下对化合物 **1** 和 **2** 的发光性质进行了研究。从图 9 中可以看出, 在固体状态下用波长为 350 nm 的光作为激发光, 配体 Hpybma 和 OH-H₂BDC 都具有很强的荧光, 最大发射波长分别为 400 和 362 nm, 该发射峰可归结为配体中的 $\pi^*-\pi$ 电子转移。当配体与镉离子配位形成

配合物后, 其固体荧光性质发生了一定的变化。配合物 **1** 的最大发射波长为 442 nm ($\lambda_{ex}=395$ nm), 相对于 Hpybma 配体发生了一定的红移, 荧光发射强度有所减弱且谱峰略宽。配合物 **2** 具有与配体强度相当的荧光性质, 谱峰发生了一定的红移, 其最大发射波长为 417 nm ($\lambda_{ex}=362$ nm)。通过实验可以看出, 配合物 **1** 和 **2** 都具有较好的荧光性质, 可以作为潜在的荧光光学材料。

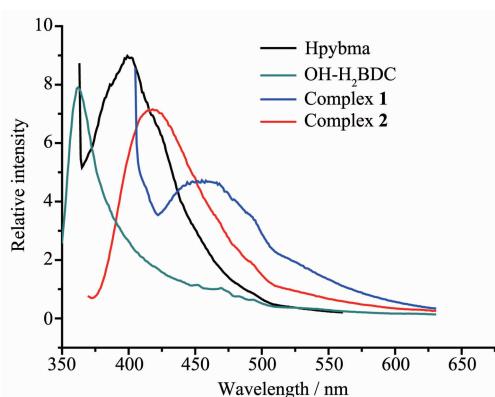


图 9 配体 Hpybma 和 OH-H₂BDC、配合物 **1** 和 **2** 的固态荧光发射光谱图

Fig.9 Fluorescent emission spectra of L (Hpybma and OH-H₂BDC), compounds **1** and **2**, in the solid state at room temperature

参考文献:

- [1] Liu Q D, Li J R, Gao S, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, *4*: 731~736
- [2] Yang Y T, Luo F, Che Y X, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008**, *8*(10):3508~3510
- [3] Pan Z R, Song Y, Jiao Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*(12): 5162~5168
- [4] Eddaoudi M, Moler D B, Li H, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*:319~330
- [5] Wang J, Lin Z J, Ou Y C, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*:190~199
- [6] LI Wei(李薇), LI Chang-Hong(李昶红), YANG Ying-Qun(杨颖群), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, *25*(2):369~372

- [7] Ohmori O, Kawano M, Fujita M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*:16292~16293
- [8] Lewis E A, Smith J R L, Waiton P H, et al. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2001**, *8*:1159~1161
- [9] Ramon J, Mascaros G, Dunbar K R. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, *42*:2289~2293
- [10] Wang Z W, Ji C C, Li J, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2009**, *9*: 475~482
- [11] Yi H N, Crayston J A, Irvine J T S. *Dalton Trans.*, **2003**, *4*: 685~691
- [12] *SHELXTL Version 5.1 Reference Manual, Siemens Analytical X-ray Systems, Inc., Madison, WI, USA, 1996.*