

稀土配位聚合物 $\{(\text{H}_2\text{prz})[\text{Ln}_2(\text{pzdc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Tb}$)的合成、结构和性质

卢文贯* 刘宏文

(韶关学院化学系, 韶关 512005)

摘要: 以 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ 、 H_2pzdc (2,3-吡嗪-二羧酸)和 prz(哌嗪)为原料,在水热条件下得到了 2 个结构新颖的稀土配位聚合物 $\{(\text{H}_2\text{prz})[\text{Ln}_2(\text{pzdc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{Ln}=\text{Eu}$ (**1**), Tb (**2**)). 对它们进行了元素分析、红外光谱、粉末 X-射线衍射、热重等分析,并用 X-射线衍射测定了它们的单晶结构。2 个配合物的晶系都属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群。研究了它们的荧光性质,固体荧光实验测试结果表明, 2 个配合物在室温下均表现出相应稀土离子的特征荧光发射。

关键词: 稀土(III); 配位聚合物; 晶体结构; 荧光性质

中图分类号: O614.33*8; O614.341

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)08-1450-07

Synthesis, Structure and Properties of Two Lanthanide-Based Coordination Polymers $\{(\text{H}_2\text{prz})[\text{Ln}_2(\text{pzdc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Tb}$)

LU Wen-Guan* LIU Hong-Wen

(Department of Chemistry, Shaoguan University, Shaoguan, Guangdong 512005)

Abstract: Two novel two-dimensional lanthanide-based coordination polymers $\{(\text{H}_2\text{prz})[\text{Ln}_2(\text{pzdc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{Ln}=\text{Eu}$ (**1**), Tb (**2**)) were obtained by the hydrothermal reactions of $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$, 2,3-pyrazinedicarboxylic acid (H_2pzdc), and piperazine (prz) with 1:1:2 mole ratio. Single-crystal X-ray diffraction analysis reveals that **1** and **2** are isostructural, and its crystallizes in triclinic, space group $P\bar{1}$. For **1**, $a=0.850\,39(5)$ nm, $b=1.032\,08(5)$ nm, $c=1.158\,97(8)$ nm, $\alpha=66.913(5)^\circ$, $\beta=84.216(5)^\circ$, $\gamma=81.259(4)^\circ$, $V=0.923\,91(9)$ nm³, $Z=1$, $D_c=2.125$ Mg·m⁻³, $F(000)=582$, the final $R_1=0.028\,1$, and $wR_2=0.050\,5$ for 3 137 observed reflections with $I>2\sigma(I)$. For **2**, $a=0.845\,59(4)$ nm, $b=1.029\,51(6)$ nm, $c=1.155\,52(7)$ nm, $\alpha=66.781(6)^\circ$, $\beta=84.243(4)^\circ$, $\gamma=81.170(5)^\circ$, $V=0.912\,62(9)$ nm³, $Z=1$, $D_c=2.177$ Mg·m⁻³, $F(000)=586$, the final $R_1=0.027\,9$, and $wR_2=0.051\,1$ for 3 120 observed reflections with $I>2\sigma(I)$. Two coordination polymers display a two-dimensional anionic layer structure of $[\text{Ln}_2(\text{pzdc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$. The adjacent two-dimensional anionic layers are further linked by hydrogen bonding interactions between the $\text{H}_2\text{prz}^{2+}$, coordinated water molecules and lattice water molecules to form three-dimensional supramolecular structures. **1** and **2** exhibit intense corresponding characteristic luminescence for Eu(III) and Tb(III) in the solid state at room temperature. CCDC: 752631, **1**; 752632, **2**.

Key words: lanthanide; coordination polymer; crystal structure; luminescent property

收稿日期:2010-01-07。收修改稿日期:2010-05-04。

广东省高等学校应用化学重点扶持学科资助项目和韶关学院博士/教授科研启动基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail:lwg@sgu.edu.cn

第一作者:卢文贯,男,45岁,博士,教授;研究方向:功能配合物化学。

近年来, 稀土配位聚合物因其具有独特的化学和物理性质, 已经在荧光性质^[1-7]、催化^[7-8]以及气体的选择性吸附和分离^[9-10]等方面显示出广泛的应用前景, 被誉为新材料的宝库。芳香羧酸^[11-49]、氮杂环羧酸^[5-6, 10-12]以及有机磷酸^[7, 13]等含氮、氧的多齿配体由于骨架比较稳定、羧基的配位模式灵活多变、配位能力强等优点倍受化学家的青睐, 已在稀土配位聚合物的设计和合成中得到了广泛的应用。在配位聚合物的设计合成实验中, 通常选用有机碱来调节反应体系的 pH 值。有机碱不但能作为去质子剂去除羧酸配体中的质子, 也可作为辅助配体与金属离子直接配位^[14], 而且更重要的是它们可以作为结构导向剂诱导具有特殊结构的配位聚合物合成^[9, 15-16]。我们选择 2,3-吡嗪二羧酸 (2,3-pyrazinedicarboxylic acid, H_2pzdc) 作为配体, 利用有机碱哌嗪 (piperazine, prz) 来调控反应体系的 pH 值时, 在水热条件下与 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 反应分别得到了 2 个结构新颖的稀土配位聚合物 $\{(\text{H}_2\text{prz})[\text{Ln}_2(\text{pzdc})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{Ln}=\text{Eu}$ (**1**) 和 Tb (**2**)), 对它们进行了元素分析、红外光谱、热重等分析, 并用 X-射线衍射测定了它们的单晶结构。它们的固体荧光实验测试结果表明, 2 个配合物在室温下均表现出相应稀土离子的特征荧光发射。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用试剂为市售分析纯试剂, 未经处理直接使用。Bruker D8 ADVANCE 型 X-射线粉末衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154056 \text{ nm}$)。Vario EL CHNS-O 元素分析仪; Nicolet 330 FTIR 红外光谱仪 ($4000\sim 370 \text{ cm}^{-1}$, KBr 压片法); Netzsch TG-209 热重分析仪 (空气氛, 升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$); Edinburgh FLS-920 组合式荧光寿命与稳态荧光光谱仪。

1.2 配合物的合成

1.2.1 配合物 1 的合成

将 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.223 g, 0.5 mmol), H_2pzdc

(0.084 g, 0.5 mmol), prz (0.194 g, 1.0 mmol), H_2O (10 mL) 混合搅拌 30 min, 然后转移到 25 mL 带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 密闭加热到 $130 \text{ }^\circ\text{C}$ 并保持 72 h, 然后以 $2.5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ 的速率缓慢降至室温, 过滤并洗涤得到 **1** 的无色块状晶体 0.114 g, 产率为 77% (基于 H_2pzdc)。元素分析计算值 $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{Eu}_2\text{N}_{10}\text{O}_{23}(\%)$: C, 28.44; H, 2.90; N, 11.84; 测定值 ($\%$): C, 28.76; H, 2.87; N, 11.66。主要的红外吸收峰 (KBr 压片, cm^{-1}): 3 449(s), 1 626(vs), 1 543(s), 1 507(s), 1 440(m), 1 392(m), 1 358(s), 1 235(w), 1 202(w), 1 165(w), 1 118(s), 893 (w), 849(m), 750(m), 609(w), 438(w)。

1.2.2 配合物 2 的合成

配合物 **2** 的合成与 **1** 的合成相似, 仅以 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 代替 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 得到 **2** 的无色块状晶体 0.085 g, 产率为 57% (基于 H_2pzdc)。元素分析计算值 $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{Tb}_2\text{N}_{10}\text{O}_{23}(\%)$: C, 28.11; H, 2.86; N, 11.71; 测定值 ($\%$): C, 28.28; H, 2.84; N, 11.43。主要的红外吸收峰 (KBr 压片, cm^{-1}): 3 451(s), 1 628(vs), 1 546(s), 1 508(s), 1 440(m), 1 390(m), 1 359(s), 1 236(w), 1 202(w), 1 166 (w), 1 120 (s), 895 (w), 848 (m), 749 (m), 610 (w), 439(w)。

1.3 晶体结构的测定

分别选取一定大小的单晶 (见表 1), 使用 Oxford CCD Gemini S Ultra 单晶衍射仪, 在 $150(2) \text{ K}$ 下用石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.071073 \text{ nm}$) 收集衍射强度数据, 并使用多重扫描作吸收校正。晶体结构采用直接法解得, 对全部非氢原子坐标及各向异性热参数进行了全矩阵最小二乘法修正。晶格水分子 O4W 的占有率为 0.5, 并作了无序处理。配位水分子和晶格水分子上的氢原子, 根据它们与周围环境氧原子或氮原子之间存在的氢键作用, 由差值 Fourier 残余峰中确定得到, 其它氢原子用理论加氢的方法得到。所有的计算均使用 SHELXTL 程序完成。表 1 给出了 **1** 和 **2** 的晶体学数据。

CCDC: 752631, **1**; 752632, **2**。

表 1 配合物 1 和 2 的晶体学数据

Table 1 Crystal structure parameters of **1** and **2**

	1	2
Empirical formula	$\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{Eu}_2\text{N}_{10}\text{O}_{23}$	$\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{Tb}_2\text{N}_{10}\text{O}_{23}$
Formula weight	1 182.57	1 196.49
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$

续表 1

<i>a</i> / nm	0.850 39(5)	0.845 59(4)
<i>b</i> / nm	1.032 08(5)	1.029 51(6)
<i>c</i> / nm	1.158 97(8)	1.155 52(7)
α / (°)	66.913(5)	66.781(6)
β / (°)	84.216(5)	84.243(4)
γ / (°)	81.259(4)	81.170(5)
Volume / nm ³	0.923 91(9)	0.912 62(9)
<i>Z</i>	1	1
Density (calculated) / (Mg·m ⁻³)	2.125	2.177
<i>F</i> (000)	582	586
Crystal size / nm	0.38×0.33×0.21	0.18×0.14×0.12
θ range for data collection / (°)	3.04 to 26.00	3.04 to 26.00
Absorption coefficient μ (Mo <i>K</i> α) / mm ⁻¹	3.473	3.954
Reflections collected / unique (<i>R</i> _{int})	7 703 / 3 586 (0.037 6)	7 890 / 3 575 (0.041 2)
Data / restraints / parameters	3 586 / 0 / 289	3 575 / 0 / 289
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.982	0.960
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.028 1, <i>wR</i> ₂ =0.050 5	<i>R</i> ₁ =0.027 9, <i>wR</i> ₂ =0.051 1
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ =0.035 2, <i>wR</i> ₂ =0.051 7	<i>R</i> ₁ =0.035 6, <i>wR</i> ₂ =0.052 4
Largest diff. peak and hole / (e·nm ⁻³)	750 and -657	617 and -646

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

单晶 X-射线衍射分析测定结果表明,配合物 **1** 和 **2** 是同构的,属三斜晶系,空间群为 *P* $\bar{1}$,部分键长

及主要键角列于表 2。在此仅以配合物 **1** 的结构作详细的描述。配位聚合物 **1** 中铕(III)离子的配位环境图, [Ln₂(pzdc)₄(H₂O)₂]²⁻ 二维层状结构图和二维层之间通过氢键作用形成的三维超分子结构图分别示于图 1,图 2 和图 3。

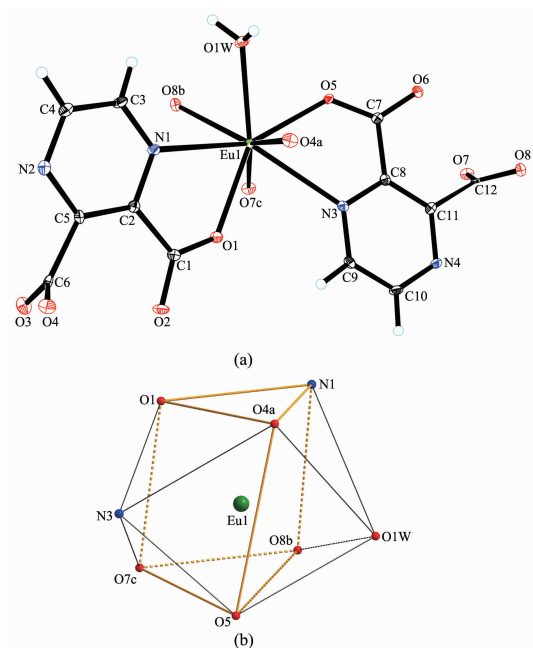
表 2 配合物 **1** 和 **2** 的部分键长及主要键角Table 2 Selected bond distances (nm) and bond angles (°) of **1** and **2**

1					
Eu(1)-O(4a)	0.231 3(3)	Eu(1)-O(7c)	0.236 2(3)	Eu(1)-N(1)	0.263 8(3)
Eu(1)-O(8b)	0.234 6(2)	Eu(1)-O(5)	0.236 9(2)	Eu(1)-N(3)	0.265 3(3)
Eu(1)-O(1)	0.235 0(2)	Eu(1)-O(1W)	0.241 8(3)		
O(4a)-Eu(1)-O(8b)	138.32(10)	O(4a)-Eu(1)-O(1)	86.08(9)	O(4a)-Eu(1)-O(1W)	75.33(9)
O(5)-Eu(1)-N(1)	154.18(10)	O(8a)-Eu(1)-O(1)	103.81(9)	O(8a)-Eu(1)-O(1W)	72.52(9)
O(1W)-Eu(1)-N(1)	80.29(10)	O(4a)-Eu(1)-O(7c)	146.43(9)	O(1)-Eu(1)-O(1W)	142.28(10)
O(4a)-Eu(1)-N(3)	76.36(10)	O(8b)-Eu(1)-O(7c)	74.53(9)	O(7c)-Eu(1)-O(1W)	133.90(9)
O(8b)-Eu(1)-N(3)	145.17(10)	O(4a)-Eu(1)-O(5)	92.66(9)	O(4a)-Eu(1)-N(1)	75.86(10)
O(7c)-Eu(1)-N(3)	71.80(9)	O(8b)-Eu(1)-O(5)	103.35(8)	O(8b)-Eu(1)-N(1)	73.20(9)
O(5)-Eu(1)-N(3)	64.06(8)	O(1)-Eu(1)-O(5)	140.05(9)	O(1)-Eu(1)-N(1)	63.28(9)
O(1W)-Eu(1)-N(3)	127.74(9)	O(7c)-Eu(1)-O(5)	82.97(9)	O(7c)-Eu(1)-N(1)	119.27(10)
N(1)-Eu(1)-N(3)	132.38(9)				
2					
Tb(1)-O(4a)	0.228 0(3)	Tb(1)-O(5)	0.233 7(3)	Tb(1)-N(1)	0.261 5(3)
Tb(1)-O(1)	0.231 6(3)	Tb(1)-O(7c)	0.233 7(3)	Tb(1)-N(3)	0.262 4(4)
Tb(1)-O(8b)	0.231 9(3)	Tb(1)-O(1W)	0.239 4(3)		

续表 2

O(4a)-Tb(1)-O(1)	86.37(10)	O(4a)-Tb(1)-O(8b)	138.46(10)	O(4a)-Tb(1)-O(1W)	75.20(10)
O(7c)-Tb(1)-N(1)	119.63(10)	O(1)-Tb(1)-O(8b)	103.76(10)	O(1)-Tb(1)-O(1W)	142.33(10)
O(1W)-Tb(1)-N(1)	79.84(10)	O(4a)-Tb(1)-O(5)	92.43(10)	O(8b)-Tb(1)-O(1W)	72.59(10)
O(4a)-Tb(1)-N(3)	76.12(10)	O(1)-Tb(1)-O(5)	140.44(10)	O(5)-Tb(1)-O(1W)	74.02(10)
O(1)-Tb(1)-N(3)	76.66(10)	O(8b)-Tb(1)-O(5)	103.05(9)	O(7c)-Tb(1)-O(1W)	133.95(10)
O(8b)-Tb(1)-N(3)	145.27(9)	O(4a)-Tb(1)-O(7c)	146.37(11)	O(4a)-Tb(1)-N(1)	75.97(10)
O(5)-Tb(1)-N(3)	64.76(10)	O(8b)-Tb(1)-O(7c)	74.50(10)	O(8b)-Tb(1)-N(1)	73.15(10)
O(1W)-Tb(1)-N(3)	127.89(10)	O(5)-Tb(1)-O(7c)	83.15(9)	O(5)-Tb(1)-N(1)	153.39(10)
N(1)-Tb(1)-N(3)	132.36(10)				

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: a: $-x, -y+1, -z+1$; b: $x-1, y, z$; c: $-x+1, -y, -z+2$.



O(1W)盖帽于长方形的面上。Eu-O(羧基)键长范围为 0.231 3(3)~0.236 9(2) nm, Eu-O(配位水)键长为 0.241 8(3) nm, Eu-N 键长为 0.263 8(3)和 0.265 3(3) nm。Eu-O 和 Eu-N 键长比 2 中的相应的 Tb-O 和 Tb-N 键长稍长些,与镧系收缩现象相吻合^[17-18]。 μ_2 -pzdc²⁻和 μ_3 -pzdc²⁻配体将这些 Eu(III)离子连接形成了阴离子 $[\text{Ln}_2(\text{pzdc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ 的二维层状结构(图 2)。质子化的 $\text{H}_2\text{prz}^{2+}$ 离子作为抗衡离子和 O(2W), O(3W)及

O(4W)等晶格水分子分布在 $[\text{Ln}_2(\text{pzdc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ 二维层状结构的夹层之间,它们与配位水分子 O(1W)和来自于 μ_2 -pzdc²⁻配体的羧基氧原子 O(2)和 O(3)以及来自于 μ_3 -pzdc²⁻配体的羧基氧原子 O(5)和 O(6)之间形成了众多的氢键(图 3a 及表 3)。也正是这些氢键作用将阴离子的二维层状 $[\text{Ln}_2(\text{pzdc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ 配位聚合物连接形成了三维超分子结构(图 3b)。

表 3 配合物 1 和 2 的氢键键长及键角

Table 3 Hydrogen bonds distances and angle for 1 and 2

D-H...A	d(D-H) / nm	d(H...A) / nm	d(D...A) / nm	∠(DHA) / (°)
1				
O(2W)-H(2B) ... O(3d)	0.085	0.191	0.276 6(4)	175.5
O(2W)-H(2A) ... O(5g)	0.085	0.197	0.280 5(3)	166.6
O(1W)-H(1A) ... O(3Wh)	0.086	0.187	0.272 9(4)	176.3
O(1W)-H(1B) ... O(4Wi)	0.086	0.217	0.276 6(7)	126.2
O(3W)-H(3A) ... O(6g)	0.086	0.195	0.279 4(4)	168.2
O(3W)-H(3B) ... O(2d)	0.086	0.196	0.279 0(3)	164.4
N(5)-H(5A) ... O(2d)	0.092	0.194	0.283 9(5)	165.4
N(5)-H(5B) ... O(2Wd)	0.092	0.179	0.270 6(4)	174.6
O(4W)-H(4B) ... O(3Wf)	0.086	0.235	0.304 3(7)	137.6
2				
O(2W)-H(2B) ... (3d)	0.083	0.194	0.276 4(4)	173.8
O(2W)-H(2A) ... O(5g)	0.087	0.194	0.279 3(4)	166.1
O(1W)-H(1A) ... O(3Wh)	0.086	0.187	0.273 6(4)	176.4
O(1W)-H(1B) ... O(4Wi)	0.088	0.215	0.276 0(7)	126.2
O(3W)-H(3A) ... O(6g)	0.086	0.195	0.279 0(4)	168.1
O(3W)-H(3B) ... O(2d)	0.085	0.195	0.278 3(4)	164.2
N(5)-H(5B) ... O(2d)	0.092	0.193	0.283 5(4)	165.7
N(5)-H(5A) ... O(2Wd)	0.092	0.178	0.269 9(5)	173.4
O(4W)-H(4B) ... (3Wf)	0.086	0.234	0.303 5(7)	138.3

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: d: x+1, y, z; f: -x+1, -y+2, -z+1; g: x, y+1, z; h: x-1, y-1, z; i: x, y-1, z.

2.2 粉末 XRD、热稳定性和荧光性质分析

为了证实所合成配位聚合物的纯度,测定了配合物 1 和 2 的粉末 XRD 图。如图 4 所示,实验测定的谱图和单晶结构分析模拟的谱图很好地吻合,进一步证明了所合成的化合物 1 和 2 是同构的,同时也证实了 1 和 2 都是均一的纯相。

在空气氛下的热重分析结果表明,配合物 1 和 2 的热稳定性相似,在此仅以 2 的热重分析结果为例来对它们的热稳定性作详细的说明。配合物 2 从 50 °C 时开始失重,到 170 °C 时失重达到 7.8%,相应于失去 5 个晶格水的重量(理论值 7.5%),接着从 170 °C 开始到 260 °C 时进行第二步失重,对应于配位水的失去(实验值 2.8%,理论值 3.0%),继续升温

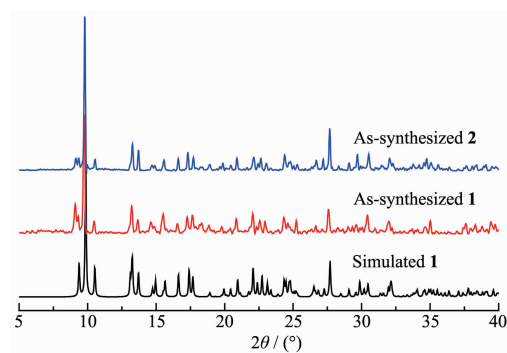


图 4 配合物 1 和 2 测定的粉末 XRD 图和从配合物 1 的单晶结构数据模拟得到的粉末 XRD 图

Fig.4 As-synthesized PXRD patterns of 1 and 2, and simulated PXRD pattern of 1

时失水后的化合物开始进一步分解, 到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时彻底分解完毕, 最终残余物为 Tb_4O_7 (实验值 31.6%, 理论值 31.2%)。

配合物 **1** 和 **2** 的固体粉末在室温下的光致发光光谱及荧光寿命分析分别如图 5 所示, 2 个配合物的荧光发射光谱均显示了相应稀土离子的特征发射带。当配合物 **1** 在 323 nm 的光源激发时, 荧光发射带出现在 $593, 617, 642$ 和 697 nm , 符合典型的铈(III)离子 $^5\text{D}_0$ 态到 $^7\text{F}_j$ ($j=1\sim4$) 态的跃迁^[1-3,5,7,11,13]。当配

合物 **2** 在 307 nm 的光源激发时, 荧光发射带出现在 450 到 650 nm 的范围内, 这些发射带对应于铽(III)离子的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j=6, 5, 4, 3$) 的跃迁^[1,4,6-7,13]。配合物 **1** 和 **2** 的荧光寿命在室温下也被测定。它们的荧光寿命曲线均很好地符合函数 $I=I_0\exp(-t/\tau)$ (I 和 I_0 表示在 t 和 0 时的荧光强度, τ 定义为荧光寿命)。配合物 **1** 和 **2** 的荧光寿命经拟合后分别是 437.54 和 $1411.91\text{ }\mu\text{s}$ 。

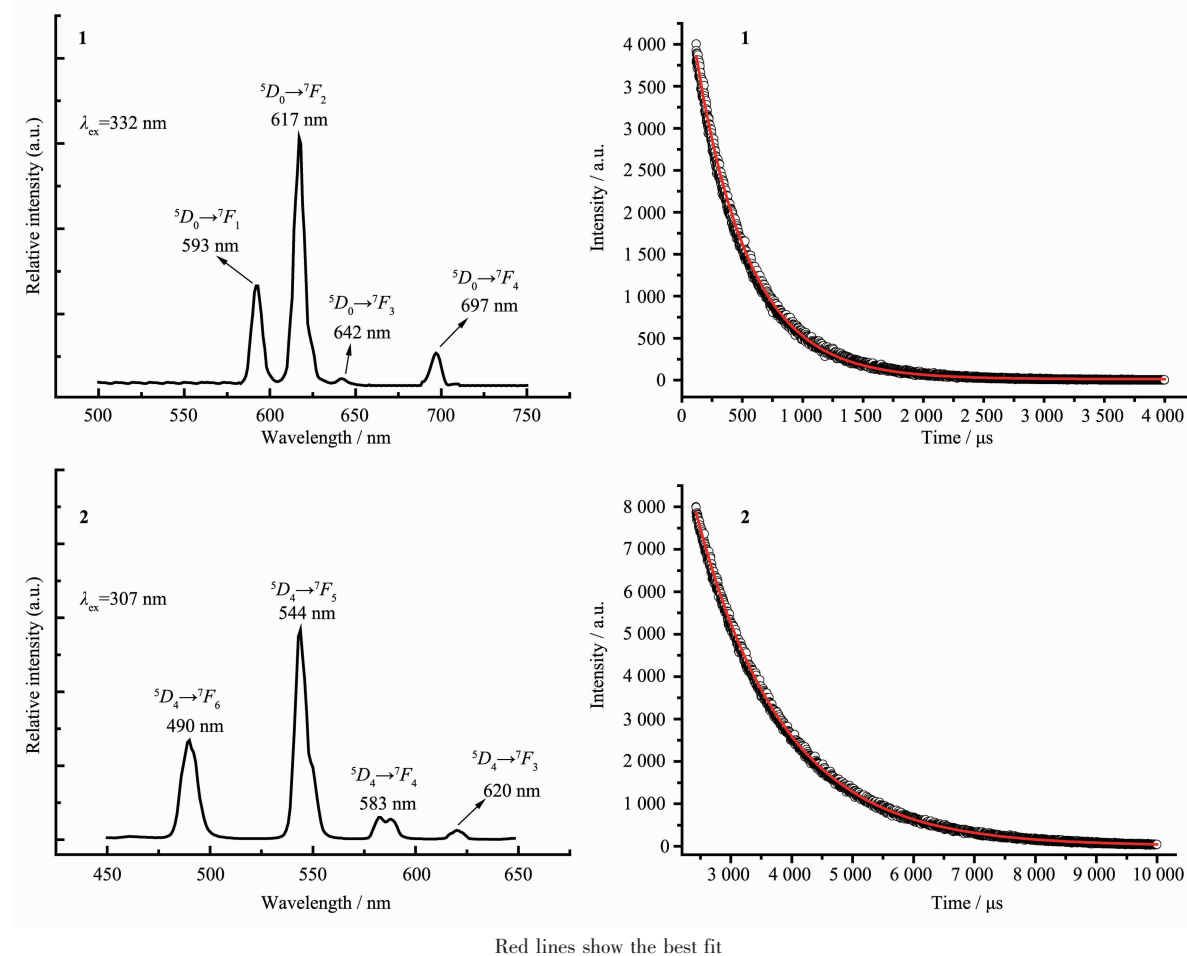


图 5 配合物 **1** 和 **2** 在室温下的固体荧光光谱和荧光寿命分析图

Fig.5 Solid-state emission spectra and luminescence decay curves of **1** and **2** at room temperature

参考文献:

- [1] Mahata P, Ramya K V, Natarajan S. *Dalton Trans.*, **2007**: 4017-4026
- [2] Chen B L, Yang Y, Zapata F, et al. *Adv. Mater.*, **2007**,**19**: 1693-1696
- [3] Yang J, Yue Q, Li G D, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**:2857-2865
- [4] Chen B L, Wang L B, Zapata F, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**,**130**:6718-6719
- [5] Chen B L, Wang L B, Xiao Y Q, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**,**48**:500-502
- [6] Thibon A, Pierre V C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**131**:434-435
- [7] Bao S S, Ma L F, Wang Y, et al. *Chem. Eur. J.*, **2007**,**13**: 2333-2343
- [8] Aillaud I, Collin J, Duhayon C, et al. *Chem. Eur. J.*, **2008**, **14**:2189-2202
- [9] Devic T, Serre K, Audebrand N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*,

- 2005**,**127**:12788-12789
- [10]Jia J H, Lin X, Blake A J, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**: 8838-8840
- [11]ZHUO Xin(卓 馨), GUO Cui-Lian(郭翠莲), XU Gui-Lin (许桂林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(6):962-967
- [12]ZHOU Xia-Ying(周夏英), HUANG Yong-Qing(黄永清), SUN Wei-Yin(孙为银). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(11):1733-1737
- [13]ZHANG Zai-Chao(张载超), BAO Song-Song(鲍松松), ZHENG Li-Min(郑丽敏). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(11):1851-1856
- [14]GU Jin-Zhong(顾金忠), GAO Zhu-Qing(高竹青), DOU Wei (窦 伟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(5):920-923
- [15]Fang Q R, Zhu G S, Xue M, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008**,**8**:319-329
- [16]Tian Y, Cai C, Ji Y, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**,**41**: 1384-1386
- [17]Pan L, Huang X Y, Li J, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**,**39**:527-529
- [18]Liu Q Y, Xu L. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**:3458-3466