

配合物 $[\text{Co}(p\text{-MBA})_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot(p\text{-MBA})$ 的水热合成、晶体结构及量子化学研究

赵仁高¹ 石智强^{*,1} 季宁宁² 李季坤¹

(¹ 泰山学院材料与化学工程系, 泰安 271021)

(² 泰山学院化学与环境科学系, 泰安 271021)

摘要: 通过水热反应, 合成了一个新的单核钴(II)配合物 $[\text{Co}(p\text{-MBA})_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot(p\text{-MBA})$, 用元素分析和红外光谱对配合物进行了表征。X-射线单晶衍射表明, 配合物属三斜晶系, 空间群 $P\bar{1}$, 晶胞参数: $a=1.065\ 88(8)\ \text{nm}$, $b=1.128\ 73(8)\ \text{nm}$, $c=16.118\ 1(13)\ \text{nm}$, $\alpha=76.989\ 0(10)^\circ$, $\beta=71.228\ 0(10)^\circ$, $\gamma=63.683\ 0(10)^\circ$, $V=1.637\ 9(2)\ \text{nm}^3$, $Z=2$, $D_c=1.443\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $R_1[I>2\sigma(I)]=0.044\ 4$, $wR_2[I>2\sigma(I)]=0.088\ 1$ 。钴(II)分别与来自 1 个邻菲咯啉的 2 个氮原子、2 个对甲氧基苯甲酸根的 3 个氧原子和 1 个水分子中的 1 个氧原子配位, 形成变形的八面体结构。配合物通过强的 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键作用形成了二聚体结构, 该二聚体又通过分子间弱的 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键作用形成了一维链状结构。对配合物中 $[\text{Co}(p\text{-MBA})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ 结构单元进行了量子化学从头计算。

关键词: 对甲氧基苯甲酸; 邻菲咯啉; 钴(II)配合物; 晶体结构; 从头计算

中图分类号: O614.81·2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)09-1669-06

Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Quantum Chemistry of the Complex $[\text{Co}(p\text{-MBA})_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot(p\text{-MBA})$

ZHAO Ren-Gao¹ SHI Zhi-Qiang^{*,1} JI Ning-Ning² LI Ji-Kun¹

(¹Department of Materials Science and Chemical Engineering, Taishan University, Taian, Shandong 271021)

(²Department of Chemistry and Environment Science, Taishan University, Taian, Shandong 271021)

Abstract: The title complex $[\text{Co}(p\text{-MBA})_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot(p\text{-MBA})$ ($p\text{-MBA}=p\text{-methoxybenzoic acid}$, $\text{phen}=1,10\text{-phenanthroline}$) was hydrothermally synthesized and characterized by elemental analysis and IR spectra. Its crystal structure was determined by X-ray single crystal diffraction study. The crystal belongs to triclinic with space group $P\bar{1}$, $a=1.065\ 88(8)\ \text{nm}$, $b=1.128\ 73(8)\ \text{nm}$, $c=16.118\ 1(13)\ \text{nm}$, $\alpha=76.989\ 0(10)^\circ$, $\beta=71.228\ 0(10)^\circ$, $\gamma=63.683\ 0(10)^\circ$, $V=1.637\ 9(2)\ \text{nm}^3$, $Z=2$, $D_c=1.443\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $R_1[I>2\sigma(I)]=0.044\ 4$, $wR_2[I>2\sigma(I)]=0.088\ 1$. The cobalt(II) ion is six-coordinated with two nitrogen atoms from one phen, three oxygen atoms from two $p\text{-MBA}$ and one water oxygen atom, forming a distorted octahedral configuration. A dimer structure was formed by strong $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds. Weak intermolecular $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds link the molecules into one-dimensional chain. The quantum chemistry calculation on the $[\text{Co}(p\text{-MBA})_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]$ has been performed by means of G98W package and taking Lanl2dz basis set. CCDC: 708675.

Key words: $p\text{-methoxybenzoic}$; 1,10-phenanthroline; cobalt(II) complex; crystal structure; quantum chemistry calculation

收稿日期: 2010-04-19。收修改稿日期: 2010-05-12。

泰山学院人才引进项目(No.Y06-2-08)资助。

*通讯联系人。E-mail: kobeecho@163.com

第一作者: 赵仁高, 男, 44 岁, 副教授; 研究方向: 功能配合物。

钴是人体内一种必需的微量元素,在生物体内均以配合物的形式存在^[1]。关于钴的配合物的研究在药理学、配位化学以及生物无机化学方面均具有重要意义^[2-3]。

近年来,由羧酸与金属离子构筑的配合物多数具有丰富的结构类型和特殊的性能,在材料、药物、分子电化学、生物化学、生物制药等许多领域中表现出了潜在的应用价值^[4-15]。芳香羧酸类配体以其结构的刚性与化学性质的稳定性被广泛地用作桥连配体构筑高热稳定性无机-有机杂化材料^[16],在这类化合物中常发现低维化合物可以通过氢键和 π - π 堆积作用形成高维数的网状结构^[17]。

为了进一步探索芳香羧酸类配体与相应配合物结构和性能之间的关系,我们以对甲氧基苯甲酸为配体,邻菲咯啉为第二配体,通过水热反应合成了与 Co(II) 的三元配合物,通过元素分析和红外光谱对其进行了表征,并利用 X-射线单晶衍射测定了其晶体结构。并对其结构进行了量子化学从头计算,探讨了配合物的稳定性、分子轨道能量以及一些前沿分子轨道的组成特征。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

元素分析用 PE-2400 II 型元素分析仪测定;红外光谱用 Nicolet 6700 型红外光谱仪 (KBr 压片) 测定;晶体结构用 Bruker Smart APEX II CCD 型单晶测试仪测定。

所用试剂均为分析纯试剂。

1.2 配合物的合成

将 1.0 mmol $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、2.0 mmol 对甲氧基苯甲酸和 1.0 mmol 邻菲咯啉溶于 15 mL 甲醇水 ($V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=2:1$) 溶液中,并用稀 NaOH 调节溶液至 $\text{pH}=6.0\sim 7.0$,室温下搅拌此混合溶液 1 h 后,将反应混合物转移到 25 mL 不锈钢反应釜中,于 130 °C 反应 72 h。自然降温至室温后,开釜后得到紫红色晶体。产率 55%(以元素 Co 计)。元素分析按 $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{CoN}_2\text{O}_{10}$, Calc(%):C 60.76, H 4.53, N 3.94; Found(%):C 60.62, H 4.43, N 3.99。IR 主要吸收峰 (cm^{-1}) 为:3 360, 1 701, 1 598, 1 526, 1 423, 1 413, 1 260, 1 103, 1 019, 846, 789, 718, 610。

1.3 晶体结构测定

选取尺寸为 0.12 mm×0.10 mm×0.06 mm 的晶体置于 Bruker Smart APEX II CCD 型 X 射线单晶衍射仪上,以石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$) 辐射为光源,在室温 (295 ± 2) K 下,以 $\varphi\sim\omega$ 扫描方式扫描,在 $1.34^\circ\leq\theta\leq 25.05^\circ$ 范围内共收集 8 757 个衍射点,其中独立衍射点 5 772 个 ($R_{\text{int}}=0.026\,5$), $I>2\sigma(I)$ 的可观测衍射点为 4 094 个。晶体结构由直接法解出,非氢原子的坐标是在以后的数轮差值 Fourier 合成中陆续确定的。基于 F^2 用 SHELXL-97^[18] 程序以最小二乘法对全部非氢原子的坐标及各向异性参数进行精修。所有氢原子均根据理论加氢获得。最终偏离因子 $R_1=0.044\,4$, $wR_2=0.088\,1$; $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.039\,4P)^2+0.135\,6P]$, 其中 $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$; $(\Delta\rho)_{\text{max}}=255\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$, $(\Delta\rho)_{\text{min}}=-284\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。配合物的晶体学数据列于表 1。

CCDC:708675。

表 1 配合物的晶体结构数据

Table 1 Crystal data and structure refinements of the title complex

Empirical formula	$\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{CoN}_2\text{O}_{10}$	Z	2
Formula weight	711.57	μ / mm^{-1}	0.587
Size / mm	0.12×0.10×0.06	$D_c / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.433
θ range for data collection / (°)	1.34~25.05	$F(000)$	738
Crystal system	Triclinic	Reflections collected	8 757
Space group	$P\bar{1}$	Independent reflections (R_{int})	5 772 (0.026 5)
a / nm	1.065 88(8)	Goodness of fit on F^2	1.038
b / nm	1.128 73(8)	$R_1, wR_2 [I>2\sigma(I)]$	0.044 4, 0.088 1
c / nm	1.611 81(13)	R_1, wR_2 (all data)	0.071 3, 0.101 5
V / nm^3	1.637 9(2)	$(\Delta\rho)_{\text{max}}, (\Delta\rho)_{\text{min}} / (\text{e}\cdot\text{nm}^{-3})$	255, -284

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱

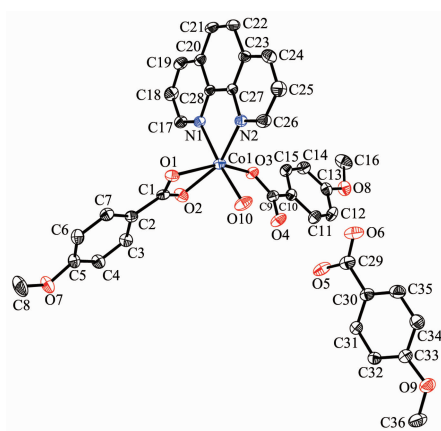
以 KBr 压片,在 4 000~400 cm^{-1} 范围内测定了

配合物的 IR 谱。配合物在 3 360 cm^{-1} 附近有一强而宽的吸收峰,它是配合物中水分子的特征吸收峰;在 1 598 和 1 413 cm^{-1} 处出现的 COO^- 不对称伸缩及

对称伸缩振动的特征吸收峰,说明对甲氧基苯甲酸参与了配位;同时在 1701 cm^{-1} 处的强吸收峰的存在说明未配位的对甲氧基苯甲酸的存在。配合物中邻菲咯啉的特征吸收峰也发生了移动:从 1421 、 853 和 739 cm^{-1} 处的吸收峰分别移动到了 1423 、 846 和 789 cm^{-1} 处,说明邻菲咯啉的氮原子与 Co(II) 发生了配位。红外分析结果与晶体结构分析结果一致。

2.2 晶体结构

配合物的分子结构见图1,二聚体结构见图2,一维链状结构见图3,主要键长和键角列于表2,氢键列于表3。

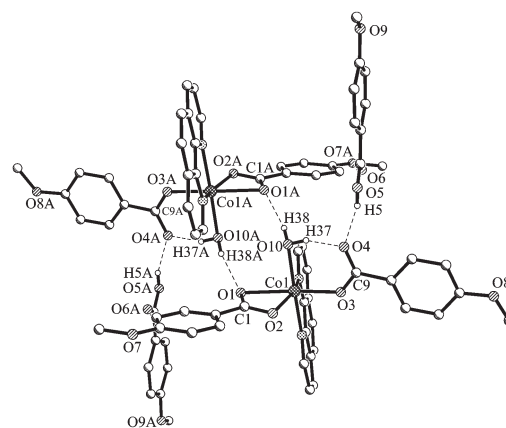


Hydrogen atoms are omitted for clarity

图1 标题配合物的不对称单元椭球图(椭球几率 30%)

Fig.1 A view of the asymmetric unit of the title complex, showing the atom-labelling scheme and 30% thermal ellipsoids

由图1知,不对称单元由1个中心钴(II)离子、1个邻菲咯啉分子、2个对甲氧基苯甲酸根、1个对甲氧基苯甲酸和1个水分子组成,其中邻菲咯啉分子、2个对甲氧基苯甲酸根和1个水分子参与配位,未配位的对甲氧基苯甲酸游离在结构中起氢键连

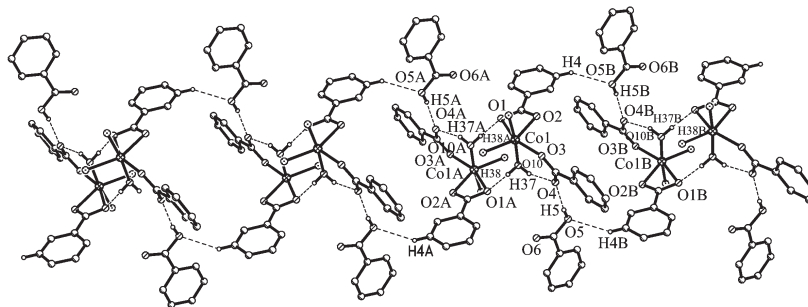


Symmetry code: A: $-x+1, -y, -z$, Hydrogen atoms attached to the carbon atoms are omitted for clarity

图2 标题配合物的二聚体结构图

Fig.2 Dimer structure formed by hydrogen bonds of the title complex

接作用。 Co(II) 的配位数为6,为变形八面体结构。其中 N(2) 、 O(1) 、 O(2) 和 O(3) 位于赤道平面, N(1) 和 O(5) 处于轴向位置。 O(1)-Co(1)-O(2) 、 O(1)-Co(1)-N(2) 、 O(3)-Co(1)-N(2) 和 O(2)-Co(1)-O(3) 键角分别为: $60.17(7)^\circ$ 、 $99.32(8)^\circ$ 、 $105.18(8)^\circ$ 和 $96.68(8)^\circ$, 总键角 361.35° (接近 360°), 表明 N(2) 、 O(1) 、 O(2) 和 O(3) 和 Co(1) 几乎在同一个平面上, 其平面方程为: $9.7454x + 1.2650y + 7.8829z = 2.7269$, 它们到该平面的距离分别是 0.01187 、 0.01876 、 -0.02033 、 0.01344 和 0.0584 nm ; 它们到平面的平均距离为 0.00584 nm ; 两对处于对角位置原子的键角分别为: $\text{O(1)-Co(1)-O(3)}\ 155.27(7)^\circ$, $\text{O(2)-Co(1)-N(2)}\ 155.36(9)^\circ$, 二者均偏离 180° , 说明钴偏离由 N(2) 、 O(1) 、 O(2) 和 O(3) 构成的赤道平面的中心位置上。轴向键角 $\text{N(1)-Co(1)-O(10)}\ 173.52(9)^\circ$, 说明 N(1) 、 Co(1) 和 O(10) 3 个原子较接近共线。配体对甲氧基



Symmetry code: A: $-x+1, -y, -z$; B: $-x+1, -y+1, -z$, Carbon atoms of phen rings, methoxy groups and some hydrogen atoms are omitted for clarity

图3 配合物的一维链结构

Fig.3 1D chain structure of the title complex

表 2 配合物的主要键长和键角

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

Co(1)-O(1)	0.228 0(2)	Co(1)-O(3)	0.206 55(19)	Co(1)-N(1)	0.214 7(2)
Co(1)-O(2)	0.207 6(2)	Co(1)-O(10)	0.210 34(19)	Co(1)-N(2)	0.211 4(2)
O(1)-Co(1)-O(2)	60.17(7)	O(2)-Co(1)-N(2)	155.36(9)	N(1)-Co(1)-O(3)	90.01(8)
O(1)-Co(1)-N(2)	99.32(8)	O(10)-Co(1)-N(1)	173.52(9)	O(10)-Co(1)-O(1)	83.07(8)
O(3)-Co(1)-N(2)	105.18(8)	N(1)-Co(1)-N(2)	77.73(8)	O(10)-Co(1)-O(2)	94.97(8)
O(2)-Co(1)-O(3)	96.68(8)	N(1)-Co(1)-O(1)	98.51(8)	O(10)-Co(1)-O(3)	91.07(8)
O(1)-Co(1)-O(3)	155.27(7)	N(1)-Co(1)-O(2)	91.25(8)	O(10)-Co(1)-N(2)	95.82(8)

表 3 配合物的氢键键长和键角

Table 3 Hydrogen bond lengths and angles for the title complex

D-H...A	d(D-H) / nm	d(H...A) / nm	d(D...A) / nm	∠DHA / (°)
O(5)-H(5)...O(4)A	0.082	0.185	0.263 3(3)	159.7
O(10)-H(37)...O(4)A	0.085	0.180	0.261 6(3)	159.8
O(10)-H(38)...O(1)B	0.085	0.199	0.280 4(3)	161.5
C(4)-H(4)...O(5)C	0.093	0.254	0.335 4(4)	145.7

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: A: x, y, z ; B: $-x+1, -y, -z$; C: $-x+1, -y+1, -z$.

苯甲酸根中的 4 个氧原子有 3 个参与了配位,且配位的 3 个氧原子其键长也存在差异,Co(1)-O(1)、Co(1)-O(2)和 Co(1)-O(3)键长分别为 0.228 0(2)、0.207 6(2)和 0.206 55(19) nm,前 1 个键长明显长于后 2 个键长,说明对甲氧基苯甲酸分别以单齿和双齿形式与 Co(II)配位。

由图 2 知,配合物分子通过分子内氢键 O-H...O 氢键:O(5)-H(5)...O(4) (0.263 3(3) nm, 159.7°)和 O(10)-H(37)...O(4) (0.261 6(3) nm, 159.8°)和分子间 O-H...O 氢键:O(10)-H(38)...O(1) (0.280 4(3) nm, 161.5°, symmetry code: $-x+1, -y, -z$)作用形成了二聚体结构。由图 3 可以看出二聚体结构又通过分子间弱的 C(4)-H(4)...O(5) (0.335 3(4) nm, 145.7°, symmetry code: $-x+1, -y+1, -z$) 氢键作用形成了一维链状结构。

2.3 配合物的能量和分子轨道组成

根据配合物晶体结构的各原子坐标位置,取其其中的[Co(*p*-MBA)₂(phen)(H₂O)]结构单元,在 B3LYP/Lan12dz 基组水平上,进行了量子化学单点计算。计算涉及 62 个原子,403 个原子基函,1 074 个初始高斯函数,其中有 140 个占据轨道。所有计算均运用 Gaussian 98W^[19]程序包完成。

计算得到体系总能量为-1 862.523 6 a.u., 占据轨道的能量 HOMO 为-0.205 2 a.u., LUMO 的能量为-0.094 4 a.u.。由于体系能量和占据前沿轨道能量

均较低,说明该配合物基态较稳定,这与实验结果是一致的。

为探索该配合物的电子结构与成键特征,对配合物分子轨道进行了系统分析^[20],用参与组合的各类原子轨道系数的平方和表示其在分子轨道中的贡献,并经归一化。把配合物原子分为八部分:(a) Co 原子;(b) N 原子;(c) 羧基氧 O(I)原子;(d) 水上的氧 O(II)原子;(e) 甲氧基上的氧 O(III)原子;(f) 邻菲咯啉环 C(I)原子;(g) 甲氧基苯甲酸环 C(II)原子;(h) 氢原子 H。分别讨论了 5 个前沿占据轨道和 5 个前沿非占轨道,计算结果如表 4 和图 4 所示。

由表 4 和图 4 可知,配合物各原子轨道对分子轨道的贡献,在较深的占有分子轨道变化比较复杂,较深的非占分子轨道变化较小,在前沿轨道及其附近有较明显变化,限于篇幅,仅重点讨论前沿分子轨道的情况。

配合物的 HOMO 组成,Co 原子 40.393 0%, O(I)原子 40.547 0%,C(II)原子达 10.749 7%,其他原子对 HOMO 的贡献均较少,C(I)原子原子为 3.398 0%,N 原子为 2.012 3%,O(II)原子为 2.070 6%,O(III)原子为 0.403 2%,H 原子为 0.426 3%;而在最低未占轨道,各原子对 LUMO 的贡献变化比较明显,C(I)原子贡献最大,达 69.950 7%,N 原子占 26.262 8%,Co 原子为 2.717 2%,其他原子则贡献较小,O(I)原子为 0.650 6%,O(II)原子为 0.024 8%,O(III)原子为

表 4 配合物的分子轨道组成

Table 4 Some calculated frontier molecular orbital composition (%) of the title complex

MO	ε / Hartree	Co	N	O(I)	O(II)	O(III)	C(I)	C(II)	H
136	-0.232 5	46.133 7	1.028 8	34.167 7	7.923 9	0.037 7	4.390 1	6.041 2	0.276 8
137	-0.231 0	52.061 6	1.631 2	36.747 2	0.513 2	0.952 9	2.800 5	4.869 8	0.423 6
138	-0.218 1	2.017 2	0.093 5	6.929 0	0.261 4	26.274	0.300 5	60.614 6	3.509 8
139	-0.213 5	3.637 6	0.259 0	7.520 1	0.063 6	24.963 7	0.267 4	59.914 6	3.374 0
140HOMO	-0.205 2	40.393 0	2.012 3	40.547 0	2.070 6	0.403 2	3.398 0	10.749 7	0.426 3
141LUMO	-0.094 4	2.717 2	26.262 8	0.650 6	0.024 8	0.001 0	69.950 7	0.347 7	0.045 2
142	-0.091 9	0.521 7	9.415 3	0.025 2	0.014 1	0.000 3	89.929 3	0.082 6	0.011 5
143	-0.045 6	1.003 8	5.467 8	0.248 9	0.007 1	0.010 5	92.828 1	0.409 1	0.024 6
144	-0.035 3	54.790 6	14.696 8	6.597 7	6.058 6	0.009 4	12.775 3	3.789 1	1.282 5
145	-0.024 8	1.681 7	0.210 8	13.568 4	0.224 1	3.537 0	4.127 4	75.119 4	1.531 2

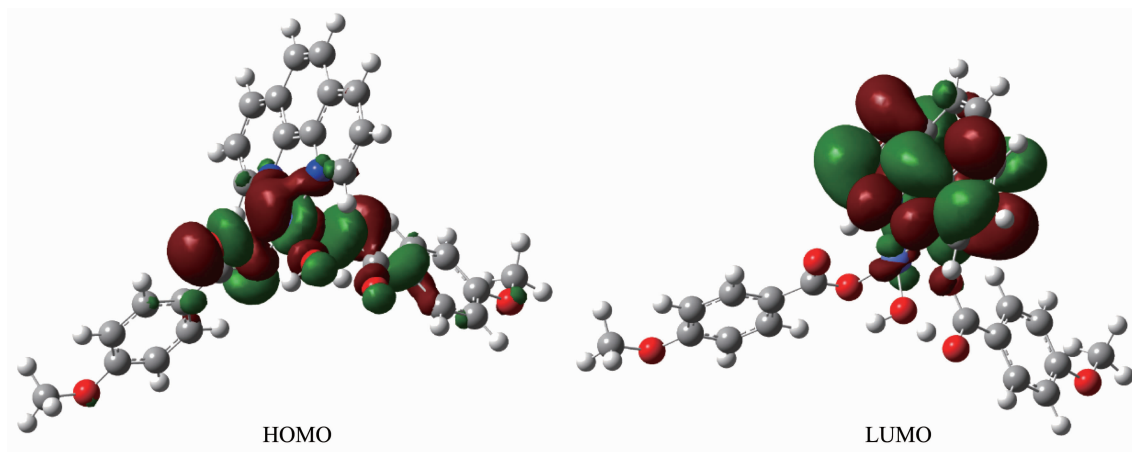


图 4 配合物的前沿分子轨道示意图

Fig.4 Schematic diagram of the frontier MO for the title complex

0.001 0%, C(II)原子为 0.347 7%, H 原子为 0.045 2%。比较 HOMO 与 LUMO 的轨道成分, 发现配合物从基态向激发态电子转移时, 主要是 Co 原子和配体对甲氧基苯甲酸上的羧基氧原子上的电子向配体邻菲咯啉含氮原子的芳香环原子轨道转移, 形成电

荷转移激发态配合物。

2.4 电子结构布居分析

由 Mulliken 布居分析得到的结构单元的原子净电荷如表 5 所示。结果表明: 钴原子、氢原子以及不连氢的碳原子均带正电荷, 中心钴原子失去较多

表 5 配合物的原子电荷分析(B3LYP/Lan12dz)

Table 5 Atomic charge populations at B3LYP/Lan12dz level

Co(1)	0.425 282	C(2)	0.247 323	C(13)	0.333 239	C(24)	-0.332 668	H(8C)	0.207 138	H(21)	0.236 712
O(1)	-0.381 585	C(3)	-0.317 337	C(14)	-0.338 054	C(25)	-0.164 281	H(11)	0.273 972	H(22)	0.237 041
O(2)	-0.435 029	C(4)	-0.340 976	C(15)	-0.342 129	C(26)	-0.217 704	H(12)	0.242 355	H(24)	0.249 764
O(3)	-0.415 165	C(5)	0.333 534	C(16)	-0.481 556	C(27)	0.076 310	H(14)	0.226 218	H(25)	0.236 215
O(4)	-0.489 859	C(6)	-0.339 757	C(17)	-0.208 384	C(28)	0.069 256	H(15)	0.255 680	H(26)	0.304 599
O(7)	-0.308 040	C(7)	-0.349 833	C(18)	-0.166 925	H(3)	0.271 245	H(16A)	0.207 383	H(37)	0.449 823
O(8)	-0.308 534	C(8)	-0.481 547	C(19)	-0.331 107	H(4)	0.244 539	H(16B)	0.232 399	H(38)	0.400 896
O(10)	-0.735 509	C(9)	0.279 329	C(20)	0.476 033	H(6)	0.230 145	H(16C)	0.205 673		
N(1)	-0.204 420	C(10)	0.261 490	C(21)	-0.419 021	H(7)	0.265 691	H(17)	0.294 269		
N(2)	-0.210 687	C(11)	-0.315 948	C(22)	-0.418 517	H(8A)	0.209 327	H(18)	0.236 693		
C(1)	0.215 996	C(12)	-0.335 94	C(23)	0.472 202	H(8B)	0.233 332	H(19)	0.249 407		

电子而荷 0.425282 的正电, 偏离+2; 与氢相连的碳原子、氮原子和氧原子均带负电荷。与钴原子配位的氮原子和氧原子的净电荷分别为 N(1): -0.204 420, N(2): -0.210 687, O(1): -0.381 585, O(2): -0.435 029, O(3): -0.415 165, O(10): -0.735 509, 这表明电荷通过 Co-N 和 Co-O 键传递给了 N 原子与 O 原子, 因此这些键极性较强。

3 结 论

通过水热反应合成了新的单核 $[\text{Co}(p\text{-MBA})_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (p\text{-MBA})$ 配合物, 通过元素分析、IR 和 X-射线单晶衍射进行了分析测试, 结果表明六配位的中心钴(II)呈变形八面体结构, 配合物通过强的 O-H $\cdots$ O 氢键作用形成了二聚体结构, 该二聚体又通过分子间弱的 C-H $\cdots$ O 氢键作用形成了一维链状结构。利用量子化学方法计算了 $[\text{Co}(p\text{-MBA})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ 的单点能、分子轨道组成和原子净电荷的 Mulliken 布居, 较好地阐明了配合物的稳定性与成键特征, 与实验结果取得了很好的一致。

参考文献:

- [1] Hay R W. *Bio-inorganic Chemistry*. Chichester: Ellis Horwood Limited Publishers, 1984.
- [2] ZHU Li(朱 莉), LIAO Zhan-Ru(廖展如), WANG Zhe-Ming(王哲明), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, 2002, 18(7): 731-734
- [3] KUANG Yun-Fei(匡云飞), LI Chang-Hong(李昶红), LI Wei(李 薇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, 2007, 23(3): 537-540
- [4] Simon M E, Valderrama M, Arancibia V, et al. *Inorg. Chem.*, 2000, 39(8): 1650-1654
- [5] Kim J C, Lough A J, Hyejeong J. *Inorg. Chem. Commun.*, 2002, 5(8): 616-620
- [6] GAO Shan(高山), GU Chang-Sheng(谷长生), ZHAO Hui(赵 辉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, 2004, 20(12): 1437-1440
- [7] LI Dong-Ping(李东平), CHEN Zhi-Min(陈志敏), KUANG Yun-Fei(匡云飞), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, 2007, 23(5): 892-896
- [8] 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)*, 2007, 23(7): 1264-1268
- [9] ZHANG Jing(张 静), ZHANG Li-Ping(张丽萍), ZHU Long-Guan(朱龙观). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, 2008, 24(1): 27-31
- [10] YANG Ying-Qun(杨颖群), LI Chang-Hong(李昶红), LI Wei(李 薇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, 2008, 24(4): 510-514
- [11] LI Rong(历 荣), CHEN Peng-Gang(陈鹏刚). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, 2008, 24(4): 657-660
- [12] LI Ye(李 野), WANG Ru(王 茹), NIU Shu-Yun(牛淑云), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, 2008, 24(11): 1753-1760
- [13] Ono K, Yoshizawa M, Akita M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131: 2782-2783
- [14] XU Gui-Ji(徐贵基), PAN Zhao-Rui(潘兆瑞), ZHENG He-Geng(郑和根), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, 2009, 25(9): 1551-1556
- [15] SHI Zhi-Qiang(石智强), JI Ning-Ning(季宁宁), ZHAO Xue(赵 雪), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, 2010, 26(2): 251-256
- [16] DAI Jun(戴 俊), YANG Juan(杨 娟), LI Jian-Tong(李建通). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, 2010, 26(1): 176-180
- [17] PAN Zhao-Rui(潘兆瑞), REN Jun-Cai(任军才), MA Mei-Hua(马美华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, 2008, 24(2): 280-284
- [18] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for the Solution and the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [19] Aeleen F, Michael J F. *Gaussian 98 User's Reference*, Gaussian, Inc., Carnegie Office Park, Bldg. 6 Pittsburgh, PA15106 USA
- [20] CHEN Zhi-Min(陈志敏), ZHANG Fu-xing(张复兴), ZENG Rong-Ying(曾荣英), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, 2009, 25(3): 548-551