

带有羧酸基侧臂的十元环大环三胺衍生物及其金属配合物的合成和结构表征

郭 惠^{*,1,2} 李 珺² 张逢星²

(¹ 陕西中医学院药学院, 咸阳 712046)

(² 西北大学化学与材料科学学院, 合成与天然功能分子化学教育部重点实验室, 西安 710069)

摘要: 合成了侧壁带有羧酸基的十元环大环三胺衍生物配体 1,4,7-三氮杂环癸烷-*N,N',N''*-三羧酸(L)及它的 4 种过渡金属配合物 $[\text{ML}] \cdot 1/2[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot [\text{ClO}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$), 利用元素分析, 红外光谱以及热重分析等手段对它们的结构进行了表征, 并测定了配合物 $[\text{NiL}] \cdot 1/2[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot [\text{ClO}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**1**) 的晶体结构。结果表明这 4 种配合物具有类似的结构。

关键词: 大环三胺衍生物; 过渡金属配合物; 结构

中图分类号: O614.81³; O641.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)11-2006-07

Syntheses and Structures of Four Metal Complexes Based on One New Triaza Macrocycle Derivative Ligand 1,4,7-Triazacyclodecane-*N,N',N''*-triacetate

GUO Hui^{*,1,2} LI Jun² ZHANG Feng-Xing²

(¹ College of Pharmacy, Shaanxi University of Chinese Medicine, Xianyang, Shaanxi 712046)

(² The Key Laboratory of Synthetic and Natural Functional Molecule Chemistry of Ministry of Education, the College of Chemistry and Materials Science, Northwest University, Xi'an 710069)

Abstract: One new macrocyclic triamine derivative ligand 1,4,7-triazacyclodecane-*N,N',N''*-triacetate and its four transition metal complexes, $[\text{ML}] \cdot 1/2[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot [\text{ClO}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) have been synthesized and characterized by physico-chemical and spectroscopic methods. The crystal structure of $[\text{NiL}] \cdot 1/2[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot [\text{ClO}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**1**) was determined. The four complexes have similar compositions and structures. CCDC: 648012.

Key words: macrocyclic triamine derivative; transition metal complex; structure

大环三胺类化合物一直是化学家研究的热点内容^[1-6], 因为这些化合物具有非常重要的生物活性, 可以被广泛地应用在无机药物化合物、离子捕获剂、分子传感器以及氧化还原过程中的模拟酶等方面^[7-11]。对于大环三胺来说, 常用的母体配合物有九元环的 1,4,7-三氮杂环壬烷 (TACN)、十元环的 1,4,7-三氮杂环癸烷 (TACD) 和十二元环的 1,5,9-三氮杂环十二烷 (TACH)。其中十元环的 TACD 的研究相对较少, 并且与九元环 (TACN) 和十二元环 (TACH)

这 2 种完全对称的大环三胺相比较而言, 由于十元环的 TACD 中含有二乙基亚氨氮和乙基丙基亚氨氮两种亚氨氮, 为了研究这 2 种氮原子配位能力的差异, 作者所在的课题组合成了十元环的大环三胺 TACD^[12], 并研究了部分配合物的晶体结构^[13-15]。

在大环三胺中导入羧基以及其他的亲水基团, 则可以得到一系列能形成水溶性的配体, 其中某些金属 (如铜、钇等) 的配合物在人体生理条件下表现出很好的稳定性, 结合单原抗体技术的应用, 这类

收稿日期: 2010-06-21。收修改稿日期: 2010-08-05。

陕西中医学院中药制药重点学科资助项目。

*通讯联系人。E-mail: guohui20032476@163.com

第一作者: 郭 惠, 女, 34 岁, 博士, 讲师; 研究方向: 生物无机化学, 天然药物合成化学。

配合物在医疗,诊断方面有实用性^[16-18]。鉴于此,本文合成了侧壁带有羧酸基的十元环大环三胺衍生物配体 1,4,7-三氮杂环癸烷-*N,N',N''*-三羧酸(L)(结构式见 Scheme 1),并用它分别和过渡金属 Zn(II)、Cu(II)、Ni(II)和 Co(II)的盐反应,得到了 4 种配合物,测定了其中 Ni(II)配合物的晶体结构。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

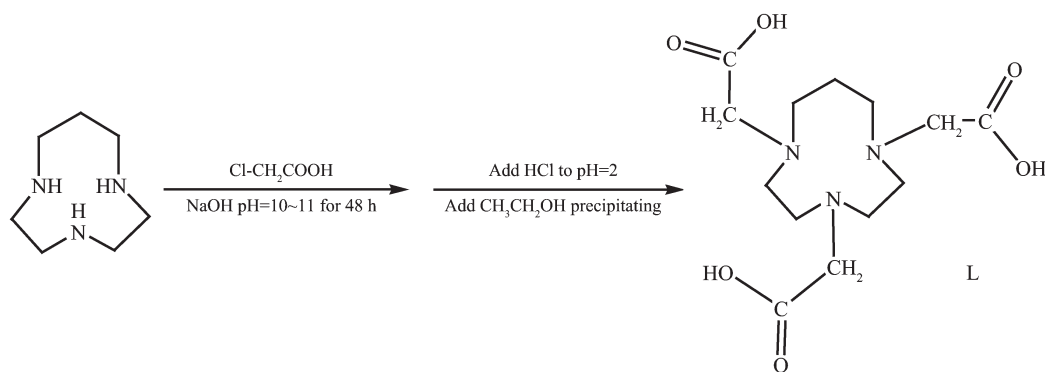
TACD·3HCl 的合成按照文献方法^[12]合成,纯度达 99%以上。熔点:220.0~223 °C,(文献值:221~225 °C);¹H NMR, δ 值:1.23 (2H, CCH₂C) 1.8 (3H, 单峰,

NH), 3.0 (12H, 三重峰, CH₂N)。2-氯乙酸 (95%, Aldrich)。高氯酸盐用高氯酸与碳酸盐反应制得。

WRS-1A 数字熔点仪 (上海物理光学仪器厂), Vario EL-III 元素分析仪(德国), EQUINOX55 型红外光谱仪(KBr 压片,德国 Bruker 公司), TU-1800 型紫外可见分光光度计 (北京普析公司), VARIAN INOVA 400 MHz 超导核磁共振仪 (美国 Varian 公司), STA-449C 热重分析仪 (德国 Netzsch 公司), Bruker-Smart APEX CCD 单晶衍射仪(德国)。

1.2 配体的合成

配体 L 的合成参照文献^[19]方法,合成路线见 (Scheme 1):



Scheme 1

称 0.954 g (3.85 mmol) TACD·3HCl 和过量的氯乙酸 1.323 g (14 mmol) 溶于 20 mL 水中,在 45 °C 和搅拌下,将 1.4 g (58 mmol) LiOH 分批加入,使混合液的 pH 值维持在 10~11 之间,反应 48 h,放置至室温,用 6 mol·L⁻¹ 的 HCl 调节 pH 为 2,在旋转蒸发器中蒸干,加入无水乙醇,L 的盐酸盐以白色沉淀形式析出,过滤,收集滤液,残渣用热乙醇洗涤 2 次,得 L·HCl 0.474g,产率为 38.9%, m.p 278.4~286 °C,元素分析: Anal. Calcd. for C₁₃H₂₄N₃O₆Cl: C, 44.13; H, 6.19; N, 12.74。 Found: C, 44.94; H, 6.37; N, 12.41。 IR spectrum (KBr; cm⁻¹): 2 858m, 1 726s, 1 600m, 1 399 s, 1 325m, 1 213s。 ¹H NMR (400 MHz, D₂O): δ 3.76 (6H, NCH₂CO), 3.48 (12H, CH₂NCH₂), 2.24 (2H, CCH₂C)。 MS

$m/z=317.6(M^+)$ 。

1.3 配合物的合成

[NiL]·1/2[Ni(H₂O)₆]·[ClO₄]·3H₂O (**1**): 称取 0.108 g (0.5 mmol) L·HCl 配体溶于 10 mL 蒸馏水,加入 Ni(ClO₄)₂·6H₂O (0.18 g, 0.5 mmol) 的 10 mL 乙醇溶液,然后用 2 mol·L⁻¹ 的 NaOH 调节 pH=7,搅拌反应 2 h,过滤,静置。1 个月后析出紫色晶体。

[CoL]·1/2[Co(H₂O)₆]·[ClO₄] (**2**), [CuL]·1/2[Cu(H₂O)₆]·[ClO₄] (**3**), [ZnL]·1/2[Zn(H₂O)₆]·[ClO₄] (**4**): 合成与配合物 **1** 类似,用 Cu(ClO₄)₂·6H₂O, Zn(ClO₄)₂·6H₂O, Co(ClO₄)₂·6H₂O 代替 Ni(ClO₄)₂·6H₂O。表 1 为它们的颜色及元素分析结果。

表 1 配合物 1~4 的颜色及元素分析

Table 1 Element analysis and color of complexes 1~4

Complexes	Colour	Found (calcd.) / %		
		C	H	N
1	Pink	26.12(26.22)	5.61(5.55)	6.84(7.06)
2	Purple	25.74(26.36)	4.53(4.56)	7.27(7.98)
3	Blue	26.58(26.03)	5.06(4.51)	6.31(7.01)
4	White	26.43(25.90)	3.79(4.48)	7.38(6.97)

1.4 配合物 1 晶体结构的测定

挑选合适的配合物 1 的单晶样品,使用 Bruker-Smart 1000 CCD 型 X-射线单晶衍射仪测定,在 298(2) K 用经过石墨单色器单色化的 Mo $K\alpha$ 射线 ($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$),以 ω 扫描方式收集到 12 529 个衍射,其中独立衍射 4 432 个, $R_{\text{int}}=0.0478$ 。对所得数据进行 L_p 因子校正和半经验吸收校正。化合物粗

结构由直接法解出,其余非氢原子坐标在以后数轮差值 Fourier 合成中陆续确定,对全部非氢原子的坐标及各向异性温度因子参数进行全矩阵最小二乘法修正。所有计算均用 SHLEXL-97 程序^[20]进行。相关的晶体学数据及精修参数列于表 2 中。部分键长键角列于表 3 中。

CCDC:648012。

表 2 配合物 1 的晶体学数据及结构参数

Table 2 Crystal data and structure refinement for complex 1

Empirical formula	$\text{C}_{13}\text{H}_{33}\text{ClN}_3\text{Ni}_5\text{O}_{15}$	$D_c / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.568
Formula weight	594.9	$F(000)$	2 440
Crystal size / mm	0.348×0.209×0.157	θ range for data collection / ($^\circ$)	1.55~25.10
Temperature / K	298(2)	Index ranges	$-10 \leq h \leq 10, -25 \leq k \leq 25, -23 \leq l \leq 31$
Crystal system	Orthorhombic	Reflections collected / unique (R_{int})	12 529 / 4 432 (0.047 8)
Space group	$C222_1$	Data / restraints / parameters	4 432 / 33 / 369
a / nm	0.895 47(13)	GOF(F^2)	1.01
b / nm	2.120 4(4)	Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.063\,3, wR_2=0.167\,5$
c / nm	2.627 3(4)	R indices (all data)	$R_1=0.0777, wR_2=0.1808$
V / nm^3	4.988 6(13)	Largest peak and hole / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	813 and -369
Z	8		

表 3 配合物 1 的主要键长和键角

Table 3 Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) for complex 1

Ni(1)-N(1)	0.205 3(6)	Ni(1)-O(1)	0.210 6(5)	Ni(1)-N(2)	0.204 8(6)
Ni(1)-O(3)	0.208 0(5)	Ni(1)-N(3)	0.209 6(7)	Ni(1)-O(5)	0.206 8(5)
C(9)-O(1)	0.122 3(8)	C(9)-O(2)	0.131 4(8)	C(11)-O(3)	0.125 1(8)
C(11)-O(4)	0.126 4(8)	C(13)-O(5)	0.125 5(8)	C(13)-O(6)	0.126 6(9)
N(2)-Ni(1)-N(1)	90.1(2)	O(5)-Ni(1)-N(3)	102.2(2)	N(2)-Ni(1)-O(5)	81.0(2)
O(3)-Ni(1)-N(3)	82.2(2)	N(1)-Ni(1)-O(5)	167.1(2)	N(2)-Ni(1)-O(1)	94.5(2)
N(2)-Ni(1)-O(3)	173.9(2)	N(1)-Ni(1)-O(1)	81.6(2)	N(1)-Ni(1)-O(3)	95.8(2)
O(5)-Ni(1)-O(1)	89.84(19)	O(5)-Ni(1)-O(3)	93.40(18)	O(3)-Ni(1)-O(1)	87.65(18)
N(2)-Ni(1)-N(3)	96.8(3)	N(3)-Ni(1)-O(1)	164.6(2)	N(1)-Ni(1)-N(3)	87.9(2)

2 结果与讨论

2.1 配体的表征

合成所得化合物经过元素分析初步确定组成为 $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_6\text{Cl}$, 即 $\text{L}\cdot\text{HCl}$ 。质谱测试发现质谱最高强度吸收峰为目标化合物的分子量。 ^1H NMR(400 MHz, D_2O)光谱表明,在 $\delta\,3.76, \delta\,3.48$ 和 $\delta\,2.24$ 处均出现单峰,其强度比为 6:12:2,可以分别指派为与大环 TACD 上氮原子相连的 3 个羧基的亚甲基- CH_2 -上的 6 个氢,大环 TACD 上与氮原子相连的亚甲基- CH_2 -上的 12 个氢,大环 TACD 上与氮原子未相连的亚甲基- CH_2 -的 2 个氢。

以 KBr 为基质,在 $4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围内测定了配体 $\text{L}\cdot\text{HCl}$ 的红外光谱,发现在 $1\,600, 1\,399$ 及 700 cm^{-1} 处的吸收峰分别是配体中亚甲基上 C-H 的变形吸收峰及亚甲基的面内摇摆变形吸收峰。在 $1\,726\text{ cm}^{-1}$ 处出现了羧基吸收峰,并在 $2\,858\text{ cm}^{-1}$ 出现了 NH^+ 的内组频谱带,说明配体在自由状态时,至少环上的 1 个氨基是质子化,羧基以 COOH 形式存在^[21]。这些测试均证实了合成化合物为我们预期的目标化合物。

2.2 配合物的表征

配合物的物理性质及元素分析结果见表 1,由

表中数据可见,各化合物的元素分析实测值和理论值基本相符。

以 KBr 为基质,在 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围内测定了配合物的红外光谱,配体和配合物的 IR 光谱数据见表 4。由表 4 中数据可见,配合物 **1~4** 在 3400 cm^{-1} 左右都出现了 O-H 伸缩振动峰,说明配合物中含有水分子^[22]。N-H 伸缩振动峰相比配体的 N-H 伸

缩振动峰消失,说明配体上的 N 原子与金属参与配位。配合物在 460 cm^{-1} 处出现弱的吸收峰可指派为 M-O 键,说明配合物中羧酸根的氧原子参与配位^[23],4 种配合物的 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 和 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 吸收峰的差值均大于 200 cm^{-1} ,说明羧酸基采用单齿配位^[24]。此外配合物在 1100 cm^{-1} 附近都出现了 ClO_4^- 的特征吸收峰^[23,25]。

表 4 配体 L 及其配合物的主要红外和紫外-可见光谱数据

Table 4 Main IR and UV-Vis spectral data of the ligand L and its complexes

Compound	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{ClO}_4^-)$
L		2 858	1 726	1 399	
1	3 423	—	1 615	1 381	1 099
2	3 361	—	1 617	1 404	1 102
3	3 432	—	1 655	1 349	1 057
4	3 435	—	1 653	1 344	1 060

测定了配合物 **1~4** 的紫外光谱,特征吸收峰见表 5。这几种配合物在 270 nm 左右有强的吸收峰,可归属于配体的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁^[26]。配合物 **1** 在可见区有 3 个吸收峰,分别在 357 、 561 和 809 nm ,可指派为 Ni(II)在八面体场中 $^3A_{2g}\rightarrow^3T_{1g}(\text{P})$, $^3A_{2g}\rightarrow^3T_{1g}(\text{F})$ 和 $^3A_{2g}\rightarrow^3T_{2g}$ 的 $d-d$ 跃迁^[27]。配合物 **2** 在 436 、 622 和

739 nm 的 3 个吸收峰可分别指派为 Co(II)在八面体场中 $^4T_{1g}\rightarrow^4T_{1g}(\text{P})$, $^4T_{1g}\rightarrow^4T_{1g}(\text{F})$, $^4T_{1g}\rightarrow^2T_{2g}$ 的 $d-d$ 跃迁^[28]。配合物 **3** 在 584 nm 处有一弱的吸收峰,可归属为八面体场 $^2E_g\rightarrow^2T_{2g}$ 跃迁^[29]。配合物 **4** 中, Zn 离子为 d^{10} 电子组态,为禁阻跃迁,所以没有吸收峰。

表 5 配合物 **1~4** 的紫外吸收光谱数据Table 5 Electronic absorption spectra maxima data of complexes **1~4**

Complex	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon / (\text{L}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$)	Assignment of charge transfer	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon / (\text{L}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$)	Assignment of $d-d$ transition
1	268 (1.02×10^4)	$\text{O}\rightarrow\text{Ni}^{2+}$	357(590)	$^3A_{2g}\rightarrow^3T_{1g}(\text{P})$
			561(260)	$^3A_{2g}\rightarrow^3T_{1g}(\text{F})$
			809(240)	$^3A_{2g}\rightarrow^3T_{2g}$
2	270 (2.65×10^3)	$\text{O}\rightarrow\text{Co}^{2+}$	436(540)	$^4T_{1g}\rightarrow^4T_{1g}(\text{P})$
			622(525)	$^4T_{1g}\rightarrow^4T_{1g}(\text{F})$
			739(503)	$^4T_{1g}\rightarrow^2T_{2g}$
3	271 (2.48×10^3)	$\text{O}\rightarrow\text{Cu}^{2+}$	584(310)	$^2E_g\rightarrow^2T_{2g}$
4	269 (2.51×10^3)	$\text{O}\rightarrow\text{Zn}^{2+}$	—	—

2.3 配合物 **1** 的晶体结构

配合物 **1** 的晶胞中包含有一个中性分子 $[\text{NiL}]$, 0.5 个 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 阳离子和 1 个 ClO_4^- 阴离子单元, 还有 3 个结晶水分子, 其晶体结构见图 1。在中性分子 $[\text{NiL}]$ 中, 配体的 1 个羧酸根上的羟基氧原子(O2)是没有去质子化的, 其中的羰基氧原子(O1)参与配位, 这可以从羧酸根上 C-O 键的键长可以看出来(C9-O1=0.122 3(8) nm, C9-O2=0.131 4(8) nm), 这样配体

呈现-2 价, Ni^{2+} 为+2 价, 因此单元 $[\text{NiL}]$ 为中性分子。在 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 单元中, Ni^{2+} 为 50% 的占有率, 它的反阴离子为 ClO_4^- , 这样就保持了电荷平衡。另外, 在晶胞中还有 3 个结晶水, 其中的 O17 为 100% 的占有率, O15, O16 均为 50% 的占有率。

为进一步阐述大环配体对 Ni^{2+} 配位结构的影响, 我们将图 1 中的中性分子 $[\text{NiL}]$ 再次画成图 2, 进行详细讨论。在这个单元中, 中心的 Ni(II) 原子为六

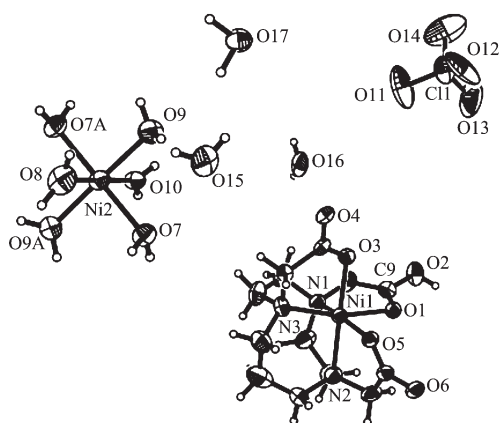


图 1 配合物 1 的晶体结构热椭球图
Fig.1 A ORTEP view of complex 1

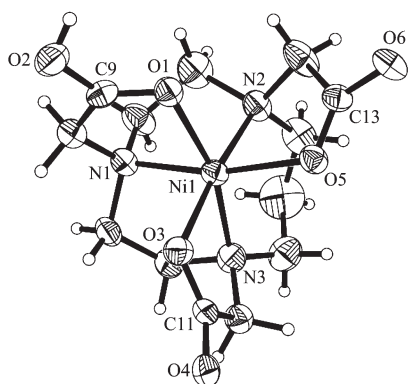
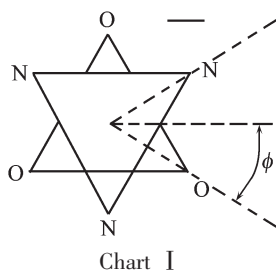


图 2 配合物 1 中配位单元[NiL]的结构图
Fig.2 A ORTEP view of [NiL]

配位,处于畸变的八面体配位环境中,其中 6 个配位原子分别来自配体的 3 个氮原子和 3 个氧原子。对于含有 N_3O_3 的配位基团来说,偏离规则的三棱柱或者八面体的扭曲程度可以用扭角 ϕ 来衡量,参照文献^[27], ϕ 的定义如 Chart I 所示,当 ϕ 为 0° 时是规则的三棱柱,为 30° 时是规则的八面体。



在基元[NiL]中, ϕ 为 23.8° ,表明 Ni^{2+} 的配位环境为畸变的八面体。3 个氮原子和 3 个氧原子分别形成了 2 个平面。这 2 个平面之间的夹角为 2.218° ,表明这 2 个平面近似的平行。 $Ni(II)$ 离子处于这 2 个平面之间,离平面 $N(1)-N(2)-N(3)$ 和 $O(1)-O(3)$

-O(5) 的距离分别为 0.115 8 和 0.119 6 nm,形成了 1 个三明治夹心结构(图 3)。N-Ni-N 键角分别为: $N(1)-Ni-N(2)=90.1(2)^\circ$, $N(1)-Ni-N(3)=87.9(2)^\circ$, $N(2)-Ni-N(3)=96.8(3)^\circ$,O-Ni-O 键角分别为: $O(1)-Ni-O(3)=87.65(18)^\circ$, $O(1)-Ni-O(5)=89.84(19)^\circ$, $O(3)-Ni-O(5)=93.40(18)^\circ$,平均的 N-Ni-N 和 O-Ni-O 键角分别为 $91.6(3)^\circ$ 和 $90.3(18)^\circ$,接近于 90° 。

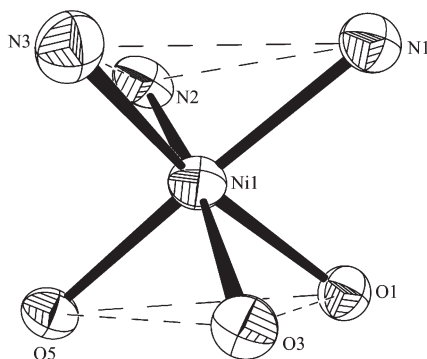


图 3 配合物 1 的配位单元三明治夹心结构图
Fig.3 ORTEP view of the sandwich structure NiN_3O_3 core in [NiL]

同类似的含有六齿配体的大环三胺衍生物(TACNTA)的镍配合物^[30-31]相比较,在这个配合物中,平均的 Ni-N 和 Ni-O 键长分别是 0.2066 和 0.2088 nm,与文献报道的+2 价镍的配合物 $H_3O[Ni(TACNTA)]$ 的键长(平均的 Ni-N 为 0.204 nm, Ni-O 为 0.208 nm)^[30]相差不大,但却与+3 价的镍的配合物 $[Ni(TACNTA)]$ 的键长(平均的 Ni-N 键长为 0.192 nm, Ni-O 键长为 0.192 nm)^[31]相差较大,这进一步的佐证了我们的配合物单晶解析的正确性。在这个配合物的单元[NiL], $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, ClO_4^- 和 H_2O 中含有丰富的氢键,将它们连成了一个三维超分子结构(图 4)。

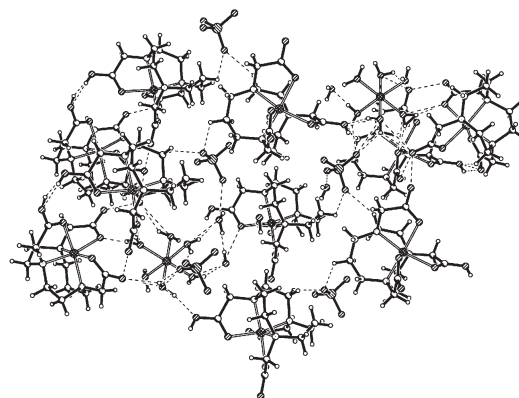


图 4 通过氢键相互作用形成的 3D 超分子结构图
Fig.4 3D supramolecular structure through hydrogen bonds

2.4 配合物的热分解行为研究

为了进一步确定配合物的组成,研究其热分解行为,测定了配合物 1~4 的 TG 曲线,条件:氮气气

氛,升温速率:10 °C·min⁻¹。图谱分析得到的热解数据见表 6。

表 6 配合物 1~4 的 TG-DSC 图谱分析数据

Table 6 Data of TG-DSC analysis for complexes 1~4

Complex	Temp. range / °C	Loss weight of water / %		Residual value / %	
		Exp.	Calcd.	Exp.	Calcd.
1	60~120, 160~280	17.18	16.20	25.09	23.45
2	180~260	10.49	9.13	25.17	23.63
3	180~300	11.29	9.01	22.61	24.57
4	200~300	10.97	8.96	25.15	24.86

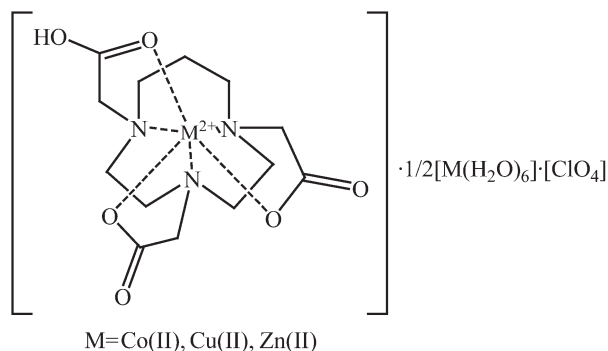
分析配合物的热分解过程,我们发现,配合物 1~4 具有相似的热分解行为,即第一步失去水分子,第二步脱去大环配体 L,最后一步金属盐分解,残余

物为金属氧化物和氯化物的混合物。配合物的热分解过程可简单表示如下:



值得注意的是,配合物 2~4 是一步脱去水分子,而且温度较高,均在 180 °C 以上,说明了在这 3 种配合物中,水分子以配位水的形式存在。而配合物 1 的失水过程分为 2 步,第一步失水温度较低,在 60~140 °C(失去 3 个水分子),第二步温度较高,在 160~280 °C(失去 3 个水分子),说明配合物中既含有晶格水又含有配位水,这也与配合物 1 的晶体结构相符。

根据以上元素分析,红外光谱,热重分析结果以及配合物 1 的晶体结构,我们推测配合物 2~4 的结构和配合物 1 的结构类似,为以下的结构式:



参考文献:

- [1] Chen X M, Yu X L, Yao Y X, et al. *Polyhedron*, **1997**,**16**(2): 259-271
- [2] Gu W, Bian H D, Xu J Y, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**,**6**(7):966-970

- [3] Bao S S, Chen G S, Wang Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**(3):1124-1129
- [4] Wang C F, Zuo J L, Bartlett B M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**(22):7162-7163
- [5] Romakh V B, Therrien B, Fink G S, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**,**46**(4):1315-1331
- [6] Li Q X, Luo Q H, Li Y Z, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, **358**(3):504-512
- [7] Muller A, Peters F, Pope M T, et al. *Chem. Rev.*, **1998**,**98**(1):239-272
- [8] LIU Yi(刘 羿), XIANG Qing-Xiang(向清祥), YOU Jin-Song(游劲松), et al. *Chinese J. Chem. Res. Appl.(Huaxue Yanjiu Yu Yingyong)*, **2001**,**13**(6):605-610
- [9] LI Qing-Xiang(李庆祥), LUO Qin-Hui(罗勤慧), WANG Zhi-Lin(王志林). *J. Fudan Univ.: Nat. Sci.(Fudan Daxue Xuebao: Ziran Kexue Ban)*, **2003**,**42**(6):880-886
- [10] LIANG Feng(梁 峰), WU Cheng-Tai(吴成泰). *Prog. Chem.(Huaxue Jinzhan)*, **2002**,**14**(2):126-132
- [11] Tei L, Bencini A, Blake A J, et al. *Dalton. Trans.*, **2004**,**13**: 1934-1944
- [12] GUO Hui(郭 惠), WANG Xiao-Li(王晓莉), LI Jun(李 珺), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(1):37-42
- [13] Guo H, Li J, Ren Y W, et al. *J. Chem. Crystallogr.*, **2007**, **37**:255-263
- [14] Guo H, Ren Y W, Li J, et al. *Acta Crystal. Sec. E*, **2005**, **E61**:m1080-m1081
- [15] GUO Hui(郭 惠), ZHU Hai-Yan(朱海燕), HE Xian-Ling(何贤玲), et al. *Chin. J. Chem.(Zhongguo Huaxue)*, **2007**,**25**: 784-790

- [16]Thomas A K. *Pure Appl. Chem.*, **1993**,**65**(7):1477-1483
- [17]OTSUKA Sei, LI Ji-Sen(李基森). *Chin. J. Org. Chem.(Youji Huaxue)*, **1991**,**11**:252-260
- [18]Leung C S H, Meares C F, Goodwin D A. *Int. J. Appl. Radiat Isot*, **1978**,**29**:687-692
- [19]ZHANG Jin-Qi(张进琪), Vogtle F. *Chin. J. Org. Chem.(Youji Huaxue)*, **1987**,**4**:273-277
- [20]Sheldrick G M. *SHELX-97*, Universitat Gottingen, Germany, **1997**.
- [21]Bevilacqua A, Gelb R I, Hebard W B, et al. *Inorg. Chem.*, **1987**,**26**(16):2699-2706
- [22]Ferraro J R. *Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*. New York: Plenum Press, **1971**.
- [23]Chand B G, Ray U S, Mostafa G, et al. *Polyhedron*, **2003**, **22**:3161-3169
- [24]Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 3rd Ed. New York: Wiley-Interscience, **1978**.
- [25]Mukhopadhyay S, Chatterjee P B, Mandal D, et al. *Inorg. Chem.*, **2004**,**43**(11):3413-3420
- [26]Bu X H, Lu S L, Zhang R H, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2000**,**298**(1):50-56
- [27]Wieghardt K, Bossek U, Chaudhuri P, et al. *Inorg. Chem.*, **1982**,**21**(12):4308-4314
- [28]Ojima H, Nonoyama K. *Coord. Chem. Rev.*, **1985**,**92**:85-111
- [29]Zompa L J. *Inorg. Chem.*, **1978**,**17**(9):2531-2536
- [30]Merwe M J V, Boeyens J C A, Hancock R D. *Inorg. Chem.*, **1985**,**24**(8):1208-1213
- [31]Merwe M J V, Boeyens J C A, Hancock R D. *Inorg. Chem.*, **1983**,**22**(24):3489-3490