

以邻氯苯甲酸及联吡啶为配体的双核铜配合物的 水热合成、晶体结构及量子化学研究

石智强^{*,1} 季宁宁² 何国芳¹ 韩银锋²

(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: 以醋酸铜、邻氯苯甲酸(*o*-CBA)和 2,2'-联吡啶(2,2'-bipy)为原料在甲醇水介质中通过水热反应, 合成了 1 个新的五配位的双核铜(II)配合物 $[\text{Cu}(\text{o-CBA})_2(2,2'\text{-bipy})]_2$, 用元素分析、红外光谱和热重分析对配合物进行了表征。X-射线单晶衍射表明, 配合物属正交晶系, 空间群 *Pbca*, 晶胞参数: $a=2.046\,0(4)$ nm, $b=1.006\,5(2)$ nm, $c=2.160\,1(4)$ nm, $V=4.448\,3(15)$ nm³, $Z=4$, $D_c=1.585$ g·cm⁻³, $R_1(I>2\sigma(I))=0.038\,6$, $wR_2(I>2\sigma(I))=0.080\,2$ 。配合物中 2 个铜(II)离子通过 2 个桥连邻氯苯甲酸配体形成了 1 个双核结构, Cu(1)···Cu(1A)距离为 0.343 27(8) nm。配合物中每个铜(II)离子均分别与来自 1 个 2,2'-bipy 的 2 个氮原子和 3 个邻氯苯甲酸根的 3 个氧原子配位, 形成变形的四方锥结构。该配合物通过分子间弱的 C-H···O 氢键和 C-H··· π 作用形成了一维链状结构。对配合物中 $[\text{Cu}(\text{o-CBA})_2(2,2'\text{-bipy})]$ 结构单元进行了量子化学计算。

关键词: 邻氯苯甲酸; 2,2'-联吡啶; 双核铜(II)配合物; 晶体结构; 量子化学计算

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)08-1507-06

Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Quantum Chemistry of a Binuclear Copper Complex with 2,2'-bipy and *o*-CBA

SHI Zhi-Qiang^{*,1} JI Ning-Ning² HE Guo-Fang¹ HAN Yin-Feng²

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

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

Abstract: A new binuclear copper(II) complex $[\text{Cu}(\text{o-CBA})_2(2,2'\text{-bipy})]_2$ (*o*-CBA=*o*-chlorobenzoic acid, 2,2'-bipy=2,2'-bipyridine) was hydrothermally synthesized by the reaction of cupric acetate monohydrate with *o*-CBA and 2,2'-bipy in the solvent mixture of methanol and water. The title complex was characterized by elemental analysis, IR spectra and TG. Its crystal structure was determined by X-ray single crystal diffraction study. The crystal belongs to orthorhombic with space group *Pbca*, $a=2.046\,0(4)$ nm, $b=1.006\,5(2)$ nm, $c=2.160\,1(4)$ nm, $V=4.448\,3(15)$ nm³, $Z=4$, $D_c=1.585$ g·cm⁻³, $R_1(I>2\sigma(I))=0.038\,6$ and $wR_2(I>2\sigma(I))=0.080\,2$. The crystal structure shows that two neighboring copper(II) ions are linked together by two bridging *o*-chlorobenzoic acid, forming a binuclear structure. The Cu(1)···Cu(1A) bond distance is 0.343 27(8) nm. Each copper(II) ion is coordinated with two nitrogen atoms from one 2,2'-bipy and three oxygen atoms from three *o*-CBA, forming a distorted square-pyramidal configuration. Weak intermolecular C-H···O hydrogen bonds and C-H··· π interactions link the complex into one-dimensional chain. The quantum chemistry calculation on the $[\text{Cu}(\text{o-CBA})_2(2,2'\text{-bipy})]$ has been performed by means of G03W package and taking 6-31G basis set. CCDC: 803847.

Key words: *o*-chlorobenzoic; 2,2'-bipyridine; binuclear copper(II) complex; crystal structure; quantum chemistry calculation

收稿日期: 2011-01-03。收修改稿日期: 2011-03-23。

山东省中青年科学家科研奖励基金(No.BS2009CL048)和泰安市科技发展计划(No.20081009)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: kobeecho@163.com

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、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^[1-15]。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 堆积作用形成高维度的网状结构^[17]。而铜是生物体中必须的微量元素,在生命过程中起着传递电子、输送氧、以及清除超氧负离子等重要作用^[18]。因此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,我们以邻氯苯甲酸为配体,2,2'-联吡啶为第二配体,通过水热反应合成了与 Cu(II) 的三元配合物,通过元素分析、红外光谱和热重分析对其进行了表征,并利用 X-射线单晶衍射测定了其晶体结构。并对 [Cu(o-CBA)₂(2,2'-bipy)] 结构单元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;热重分析用 METTLER TGA/DSC 1100 型热重分析仪测定;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

先将 1.0 mmol Cu(OAc)₂·H₂O、2.0 mmol 邻氯苯甲酸和 1.0 mmol 2,2'-联吡啶溶于 15 mL 甲醇水 (V_{ethanol}:V_{water}=2:1) 溶液中,并用稀 NaOH 调节溶液至 pH=5.0~6.0,室温下搅拌此混合溶液 0.5 h 后,将反应混合物转移到 25 mL 不锈钢反应釜中,于 120 °C 反应 72 h。自然降温至室温后,开釜后得到蓝色晶体。产率 40%(以元素 Cu 计)。元素分析按 C₄₈H₃₂Cl₄Cu₂N₄O₈, 计算值(%):C 54.30, H 3.04, N 5.28;实测值(%):C 54.15, H 3.16, N 5.36。IR 主要吸收峰 (cm⁻¹) 为:1 646, 1 475, 1 447, 1 372, 1 048, 765, 731, 656, 417。

1.3 晶体结构测定

选取尺寸为 0.12 mm×0.10 mm×0.10 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 Mo K α (λ =0.071 073 nm) 辐射为光源,在室温(295±2) K 下,以 φ - ω 扫描方式扫描,在 1.89°≤ θ ≤25.05°范围内共收集 21 782 个衍射点,其中独立衍射点 3 940 个(R_{int}=0.054 7), $I>2\sigma(I)$ 的可观测衍射点为 2 837 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^[19] 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 $R_1=0.038\ 6$, $wR_2=0.080\ 2$; $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.029\ 3P)^2+3.443\ 1P]$, 其中 $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$; ($\Delta\rho$)_{max}=458 e·nm⁻³, ($\Delta\rho$)_{min}=-311 e·nm⁻³。配合物的晶体学数据列于表 1。

CCDC:803847。

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	C ₄₈ H ₃₂ Cl ₄ Cu ₂ N ₄ O ₈	<i>Z</i>	4
Formula weight	1061.66	μ / mm ⁻¹	1.257
Size / mm	0.12×0.10×0.10	<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.585
θ range for data collection / (°)	1.89 to 25.05	<i>F</i> (000)	2 152
Crystal system	Orthorhombic	Reflections collected	21782
Space group	<i>Pbca</i>	Independent reflections (<i>R_{int}</i>)	3 940 (0.054 7)
<i>a</i> / nm	2.046 0(4)	Goodness of fit on F^2	1.037
<i>b</i> / nm	1.006 5(2)	<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [$I>2\sigma(I)$]	0.038 6, 0.080 2
<i>c</i> / nm	2.1601(4)	<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.062 3, 0.090 3
<i>V</i> / nm ³	4.448 3(15)	($\Delta\rho$) _{max} , ($\Delta\rho$) _{min} / (e·nm ⁻³)	458, -311

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。配合物中羰基的不对称伸缩 $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ 及对称伸缩 $\nu_s(\text{COO}^-)$ 振动的特征吸收峰分别出现在 1 646 和 1 372 cm⁻¹ 处,其 $\Delta\nu(\nu_{as}(\text{COO}^-)-$

$\nu(\text{COO}^-)=274\text{ cm}^{-1}$, 大于 200 cm^{-1} , 表明配合物中配体邻氯苯甲酸根的羧基氧以单齿形式与 Cu(II) 配位^[20]。配合物中配体 2,2'-联吡啶特征吸收峰 $\nu(\text{C}=\text{N})$ 、 $\nu(\text{C}=\text{C})$ 和 $\delta(\text{C}-\text{H})$ 从 1419 、 1457 和 758 cm^{-1} 附近处分别移动到了 1447 、 1475 和 765 cm^{-1} 处, 说明 2,2'-联吡啶的氮原子与 Cu(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, 铜离子的配位结构图见图 2, 相邻分子间的氢键图见图 3, 主要键长和键角列于表 2, 氢键列于表 3。

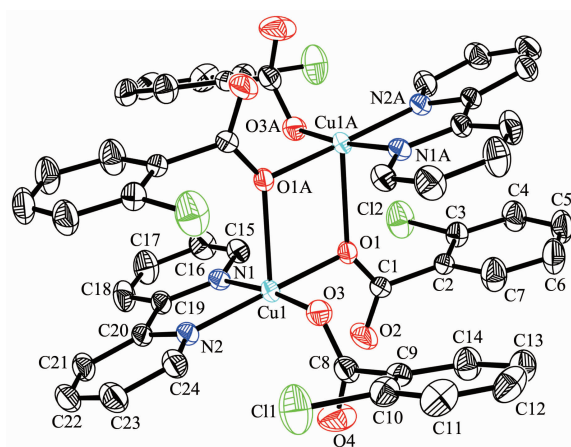


Figure 1 Molecular structure of the title complex, showing the atom-labelling scheme and 30% thermal ellipsoids

图 1 标题配合物的分子结构(椭球几率 30%)

Fig.1 Molecular structure of the title complex, showing the atom-labelling scheme and 30% thermal ellipsoids

表 2 配合物的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles($^{\circ}$) for the title complex

Cu(1)-O(1)	0.196 8(2)	Cu(1)-O(3)	0.193 2(2)	Cu(1)-N(1)	0.199 3(3)
Cu(1)-N(2)	0.200 0(3)	Cu(1)-O(1A)	0.235 5(2)		
O(1)-Cu(1)-N(1)	95.52(10)	N(1)-Cu(1)-N(2)	80.52(11)	N(2)-Cu(1)-O(3)	94.37(10)
O(1)-Cu(1)-O(3)	89.42(9)	O(1A)-Cu(1)-O(1)	75.22(8)	O(1A)-Cu(1)-N(1)	93.05(9)
O(1A)-Cu(1)-N(2)	107.08(9)	O(1A)-Cu(1)-O(3)	92.14(9)	Cu(1)-O(1A)-Cu(1A)	104.78(8)
O(3)-Cu(1)-N(1)	173.60(10)	O(1)-Cu(1)-N(2)	175.46(10)	O(1)-C(1)-O(2)	124.4(3)

表 3 配合物的氢键键长和键角

Table 3 Hydrogen bond lengths (nm) and angles($^{\circ}$) for the title complex

D-H $\cdots$ A	$d(\text{D}-\text{H}) / \text{nm}$	$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$\angle \text{DHA} / (^{\circ})$
C(18)-H(18) $\cdots$ O(4) ^B	0.093	0.254	0.336 9(5)	149.2
C(21)-H(21) $\cdots$ O(4) ^B	0.093	0.256	0.343 2(5)	156.7
C(22)-H(22) $\cdots$ O(2) ^B	0.093	0.237	0.310 2(5)	135.7

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: ^B $-x, -y, -z$.

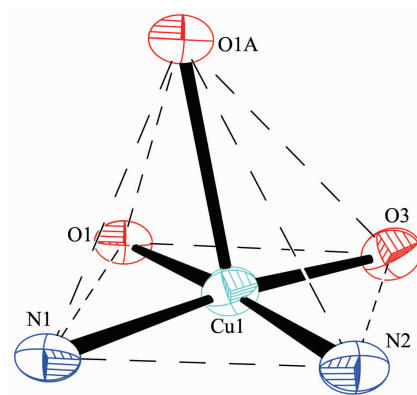


Figure 2 Coordination polyhedron of Cu^{2+}

图 2 Cu^{2+} 的配位多面体图

Fig.2 Coordination polyhedron of Cu^{2+}

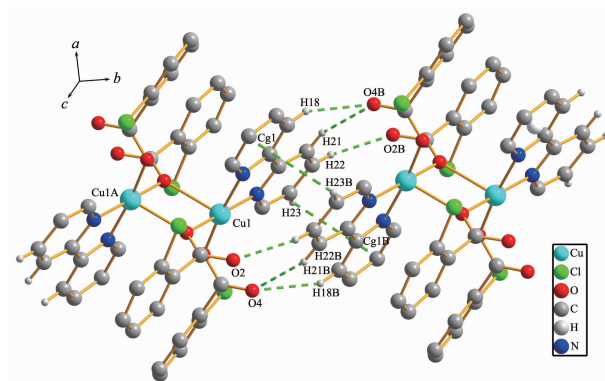


Figure 3 Hydrogen bond linking of the neighboring molecules

图 3 相邻分子间的氢键作用图

Fig.3 Hydrogen bond linking of the neighboring molecules

由晶体结构图 1 可知,整个分子是由中心铜离子、邻氯苯甲酸和 2,2'-联吡啶构成了 1 个以铜为中心,以邻氯苯甲酸为桥联的双核结构,其桥联角 $O(1)-C(1)-O(2)$ 和 $Cu(1)-O(1)-Cu(1A)$ 分别为 $124.3(3)^\circ$ 和 $104.78(8)^\circ$, $Cu(1) \cdots Cu(1A)$ 距离为 $0.343\ 27(8)$ nm。整个分子是以 Cu_2O_2 四元环为中心对称的近平面结构, $O(1)$ 、 $Cu(1)$ 、 $O(1A)$ 和 $Cu(1A)$ 组成平面。配合物中每一个铜(II)离子与 1 个 2,2'-联吡啶的 2 个氮原子和 3 个邻氯苯甲酸根的 3 个氧原子配位,形成五配位的变形四方锥结构(见图 2)。在 CuN_2O_3 结构中, $N(1)$ 、 $N(2)$ 、 $O(1)$ 和 $O(3)$ 构成四方锥的底面,四方锥顶点位置由 $O(1A)$ 占据。 $O(1)-Cu(1)-N(1)$ 、 $N(1)-Cu(1)-N(2)$ 、 $O(3)-Cu(1)-N(2)$ 和 $O(1)-Cu(1)-O(3)$ 键角分别为: $95.52(10)^\circ$ 、 $80.52(11)^\circ$ 、 $94.37(10)^\circ$ 和 $89.42(9)^\circ$, 总键角 359.83° (接近 360°), 表明 $N(1)$ 、 $N(2)$ 、 $O(1)$ 和 $O(3)$ 和 $Cu(1)$ 几乎在同一个平面上。处于锥顶位置的 $O(1A)$ 与处于锥底平面原子之间的键角分别为: $O(1A)-Cu(1)-N(1)$ 、 $O(1A)-Cu(1)-O(3)$ 、 $O(1A)-Cu(1)-O(1)$ 和 $O(1A)-Cu(1)-N(2)$ 键角分别为: $93.05(9)^\circ$ 、 $92.14(9)^\circ$ 、 $75.22(8)^\circ$ 和 $107.08(9)^\circ$, 前 2 个比较接近 90° , 后 2 个偏离均 90° 较多, 以上分析说明 $Cu(1)$ 在空间几何构型是变形的四方锥结构。

从表 2 可以看出,配合物中 $Cu(1)-N(1)$ 、 $Cu(1)-N(2)$ 、 $Cu(1)-O(1)$ 、 $Cu(1)-O(3)$ 和 $Cu(1)-O(1A)$ 的键长分别为 $0.199\ 3(3)$ 、 $0.200\ 0(3)$ 、 $0.196\ 8(2)$ 、 $0.193\ 2(2)$ 和 $0.235\ 5(2)$ nm, 这些都在常见的 $Cu-O$ 、 $Cu-N$ 键键长范围之内, 它们均属于正常配位键^[21-23], 值得注意的是 $Cu(1)-O(1A)$ 的键长明显长于 $Cu(1)-O(1)$ 和 $Cu(1)-O(3)$ 的键长, 其差异主要是由于邻氯苯甲酸的羧基氧原子以单齿和桥联 2 种形式配位。

由图 2 和表 3 可知,配合物分子通过分子间 $C-H \cdots O$ 氢键: $C(18)-H(18) \cdots O(4)^B$ 、 $C(21)-H(21) \cdots O(4)^B$ 和 $C(22)-H(22) \cdots O(2)^B$ 作用形成了一维链状结构。此外,配合物中相邻分子的 2,2'-联吡啶环间存在 $C-H \cdots \pi$ ($C(23)-H(23) \cdots Cg1^B$ (symmetry code: $^B x, -y, -z$)), 通过这一作用使分子自身的稳定性进一步加强。

2.3 热重分析

在空气气氛中,升温速率为 $5\ ^\circ C \cdot min^{-1}$, 测定了标题配合物的 TG 曲线, 在室温至 $800\ ^\circ C$ 范围内配合物的失重是连续失重的 1 个过程, 由失重百分率推测, 在 $92 \sim 725\ ^\circ C$ 之间, 有机配体几乎经一步失重全部完成, 配合物失重 85.77% (理论值为 85.01%),

在这一过程中,配合物分子骨架崩塌。由于是在空气中,所以标题配合物经过复杂的分解氧化最终转化为稳定的氧化铜,最后的残余物残留率为 14.23% (理论值为 14.99%)。

2.4 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,考虑到配合物的对称性,为节省计算机时,取其中一个结构单元 $[Cu(o-CBA)_2(2,2'-bipy)]$, 在 B3LYP/6-31G 基组水平上,进行了量子化学单点计算。计算涉及 62 个原子, 357 个原子基函, 910 个初始高斯函数, 其中有 135 个占据轨道。所有计算均运用 Gaussian 03W^[24]程序包完成。

计算得到体系总能量为 $-3\ 895.011\ 3\ a.u.$, 占据轨道的能量 HOMO 为 $-0.217\ 7\ a.u.$, LUMO 的能量为 $-0.101\ 5\ a.u.$ 。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^[25],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。把配合物原子分为七部分:(a) Cu 原子;(b) N 原子;(c) O 原子;(d) Cl 原子;(e) 2,2'-联吡啶环 C(I)原子;(f) 邻氯苯甲酸环 C(II)原子;(g) 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。

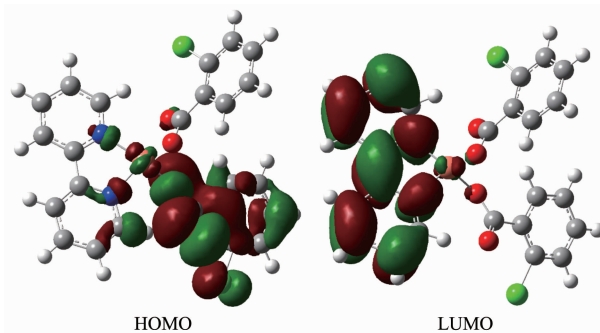


图 4 配合物的前沿分子轨道示意图

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

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, O 原子 67.56% , C(II) 原子 16.48% , C(I) 原子 $5.8616.48\%$, 其它原子对

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	Cu	N	O	Cl	C(I)	C(II)	H
131	-0.239 0	6.11	0.73	51.19	4.80	0.72	36.23	0.22
132	-0.234 8	17.84	0.70	62.81	0.90	2.48	14.8	0.45
133	-0.230 1	1.41	0.52	7.87	31.71	1.22	57.14	0.14
134	-0.227 3	19.06	7.32	41.24	4.08	14.00	13.42	0.88
135HOMO	-0.217 7	3.94	1.61	67.56	4.03	5.86	16.48	0.52
136LUMO	-0.101 5	1.49	27.21	0.54	0.01	70.43	0.31	0.01
137	-0.067 1	0.58	8.29	0.14	0.04	90.64	0.29	0.02
138	-0.056 9	0.42	21.00	0.05	0.01	78.37	0.14	0.01
139	-0.036 3	1.02	0.36	14.85	1.29	1.4	80.94	0.15
140	-0.016 1	0.99	0.07	13.38	1.21	2.81	81.07	0.47

HOMO 的贡献均较少,Cu 原子为 3.94%,Cl 原子为 4.03%,N 原子为 1.61%,H 原子为 0.52%;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 70.43%,N 原子占 27.21%,其它原子则贡献较小,Cu 原子为 1.49%,O 原子为 0.54%,C(II)原子为 0.31%,Cl 原子为 0.01%,H 原子为 0.01%。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,主要是配体邻氯苯甲酸上的环上的电子向 2,2'-联吡啶环的原子轨道转移,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:铜原子、氢原子、氯原子以及不连氢和氯的碳原子均带正电荷,中心铜原子失去较多电子而荷 0.926 859 的正电,偏离+2;与氢和氯相连的碳原子、氮原子和氧原子均带负电荷。与铜原子配位的氮原子和氧原子的净电荷分别为 N(1):-0.666 649,N(2):-0.657 463,O(1):-0.627 004,O(3):-0.569 092,这表明电荷通过 Cu-N 和 Cu-O 键传递给了 N 原子与 O 原子,因此这些键极性较强。

表 5 配合物的原子电荷分析(B3LYP/6-31G)

Table 5 Atomic charge populations at B3LYP/6-31G level

Cu(1)	0.926 859	C(2)	0.082 885	C(12)	-0.107 588	C(22)	-0.120 451	H(14)	0.182 319
O(1)	-0.627 004	C(3)	-0.252 962	C(13)	-0.127 901	C(23)	-0.118 822	H(15)	0.275 194
O(2)	-0.479 985	C(4)	-0.109 814	C(14)	-0.130 95	C(24)	0.091 311	H(16)	0.171 798
O(3)	-0.569 092	C(5)	-0.110 981	C(15)	0.090 263	H(4)	0.149 209	H(17)	0.160 305
O(4)	-0.497 852	C(6)	-0.128 975	C(16)	-0.125 525	H(5)	0.130 114	H(18)	0.155 794
N(1)	-0.666 649	C(7)	-0.139 069	C(17)	-0.119 828	H(6)	0.130 585	H(21)	0.160 536
N(2)	-0.657 463	C(8)	0.430 363	C(18)	-0.093 295	H(7)	0.194 674	H(22)	0.162 547
Cl(1)	0.086 210	C(9)	0.095 035	C(19)	0.275 239	H(11)	0.154 615	H(23)	0.168 543
Cl(2)	0.087 634	C(10)	-0.247 279	C(20)	0.268 274	H(12)	0.137 641	H(24)	0.248 158
C(1)	0.477 267	C(11)	-0.110 908	C(21)	-0.089 176	H(13)	0.138 200		

3 结 论

通过水热反应合成了新的双核 $[\text{Cu}(\text{o-CBA})_2(2,2'\text{-bipy})]_2$ 配合物,通过元素分析、IR、TG 和 X-射线单晶衍射进行了分析测试,结果表明五配位的中心铜(II)呈变形四方锥结构,配合物通过分子间弱的 C-H $\cdots$ O 氢键作用形成了一维链状结构,相邻 2,2'-联吡啶环间 C-H $\cdots\pi$ 作用使分子自身的稳定性进一步加强。利用量子化学方法计算了 $\text{Cu}(\text{o-CBA})_2$

(2,2'-bipy)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] Simon M E, Valderrama M, Arancibia V, et al. *Inorg. Chem.*, **2000**,39(8):1650-1654
- [2] Kim J C, Lough A J, Hyejeong J. *Inorg. Chem. Commun.*,

- 2002,5**(8):616-620
- [3] 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
- [4] 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
- [5] 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
- [6] 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
- [7] 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
- [8] LI Rong(历荣), CHEN Peng-Gang(陈鹏刚). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008,24**(4):657-660
- [9] 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
- [10] Ono K, Yoshizawa M, Akita M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009,131**:2782-2783
- [11] 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
- [12] 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
- [13] JI Ning-Ning(季宁宁), SHI Zhi-Qiang(石智强), ZHAO Ren-Gao(赵仁高). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010,26**(6):1025-1030
- [14] ZHAO Ren-Gao(赵仁高), SHI Zhi-Qiang(石智强), JI Ning-Ning(季宁宁), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010,26**(9):1669-1674
- [15] JI Ning-Ning(季宁宁), SHI Zhi-Qiang(石智强), ZHAO Ren-Gao(赵仁高). *Chinese J. Struct. Chem. (Jiegou Huaxue)*, **2010,29**(10):1587-1592
- [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] SUN Wei-Yin(孙为银). *Coordination Chemistry(配位化学)*. Beijing: Chemical Industry Press, **2004**.
- [19] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for the Solution and the Refinement of Crystal Structures*, University of Gottingen, Germany, **1997**.
- [20] Nakamota K, Translated by HUANG De-Ru(黄德如), WANG Ren-Qing(汪仁庆). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 3rd Ed.*(无机和配位化合物的红外和拉曼光谱,3版). Beijing: Chemical Industry Press, **1986**.
- [21] Ranford J D, Sadler P J, Tocher D A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**:3393-3399
- [22] Kaizer J, Csay T, Speier G, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2006,9**(10):1037-1039
- [23] LI Chang-Hong(李昶红), HE Xiao-Mei(何晓梅), YANG Ying-Qun(杨颖群), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007,23**(8):1449-1452
- [24] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian*. Inc.: Wallingford, CT, **2004**.
- [25] 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