

1,2-环己二羧酸及芳香含氮配体的双核镉、 锰配合物的合成和晶体结构

田 婧 董丽娜 赵 凯 李 夏*

(首都师范大学化学系, 北京 100048)

摘要: 用水热法合成了两种新的配合物 $[\text{Cd}_2(e, e\text{-trans-chdc})_2(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**) 和 $[\text{Mn}_2(e, a\text{-cis-chdc})_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) (chdc=1,2-环己二羧酸, bipy=2,2'-联吡啶和 phen=1,10-邻菲咯啉), 用 X-射线单晶衍射分析确定了配合物的晶体结构。配合物 **1** 和 **2** 均为双核分子。配合物 **1** 中, 2 个镉(II)离子由 2 个 1,2-环己二羧酸根以 *e, e-trans* 配位方式桥联, 每个镉(II)离子与 1 个 2,2'-联吡啶的 2 个氮原子、2 个 1,2-环己二羧酸根的 4 个氧原子及 1 个水分子中的氧原子配位, 形成了单帽变形三棱柱构型。配合物 **2** 中, 2 个锰(II)离子由 2 个 1,2-环己二羧酸根以 *e, a-cis* 配位方式桥联, 每个锰(II)离子与 1 个 1,10-邻菲咯啉的 2 个氮原子、2 个 1,2-环己二羧酸根的 3 个氧原子及 1 个水分子中的氧原子配位, 形成了畸变的八面体构型。配合物 **1** 和 **2** 分子之间都存在 π - π 堆积和 O-H $\cdots$ O、C-H $\cdots$ O 弱作用, 进而将双核分子连接成三维超分子网络结构。配合物的荧光均来自于配体的荧光。

关键词: 双核配合物; 1,2-环己二羧酸; 晶体结构

中图分类号: O614.71⁺1; O614.24⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)01-0113-06

Synthesis and Crystal Structure of Binuclear Cadmium and Manganese Complexes with 1,2-Cyclohexanedicarboxylic Acid and Aromatic N-containing Ligands

TIAN Jing DONG Li-Na ZHAO Kai LI Xia*

(Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100048, China)

Abstract: Two compounds, $[\text{Cd}_2(e, e\text{-trans-chdc})_2(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**) and $[\text{Mn}_2(e, a\text{-cis-chdc})_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) (chdc=cyclohexanedicarboxylic acid, bipy=dipyridyl and phen=1,10-phenanthroline), have been obtained by hydrothermal method and characterized by X-ray single-crystal diffraction. The two complexes are binuclear complexes. In complex **1**, two Cd(II) cations are bridged by 1,2-chdc with *e, e-trans*-conformation. Each Cd(II) cation is seven-coordinated to two nitrogen atoms of bipy molecule, four oxygen atoms of two 1,2-chdc ligands and one oxygen atom of water molecule, forming distorted mono-capped trigonal-prism. In complex **2**, two Mn(II) cations are bridged by 1,2-chdc with *e, a-cis*-conformation. Each Mn(II) cation is six-coordinated to two nitrogen atoms of phen molecule, three oxygen atoms of two 1,2-chdc ligands and one oxygen atom of water molecule, forming distorted octahedron coordination environment. The π - π stacking and O-H $\cdots$ O and C-H $\cdots$ O hydrogen bonds in the two complexes result in 3D supramolecular networks. Fluorescence spectra of the two complexes are assigned to π^* - π of ligand. CCDC: 815211, **1**; 815212, **2**.

Key words: binuclear complex; 1,2-cyclohexanedicarboxylic acid; crystal structure

收稿日期: 2011-04-28。收修改稿日期: 2011-08-30。

国家自然科学基金(No.21071101)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xiali@mail.cnu.edu.cn

0 引言

金属-有机羧酸配合物因其多样的结构及独特的光电磁性质,成为配位化学领域研究的热点之一,在发光、磁性及催化等诸多领域具有潜在的应用前景^[1-5]。目前已有大量的羧酸配合物被合成和研究^[1-22]。其中多元羧酸金属配合物大多呈现聚合结构,如一维链状、二维层状、三维网状以及微孔、螺旋和穿插结构^[4-22],这是由于多羧酸基的多种配位方式造成的。环己二羧酸(H₂chdc)是一种柔性的二元羧酸,羧酸中的 2 个羧基存在着顺反异构,可以从不同的方向连接金属离子,构型自由多变。1,3-和 1,4-环己二羧酸的金属配合物已有大量报道^[10-20],1,2-环己二羧酸(1,2-chdc)的配合物报道的比较少^[18-22],可能由于 1,2-位空间位阻的影响,导致配合物的合成困难。如 Inn Hoe Kim 等人合成了配合物 In(OH)(1,2-chdc)^[18]。Rao 课题组合成了镉和锰的配合物^[19-20]。陈小明课题组报道了一个夹心型配合物 [Co₃(μ³-OH)₂(1,2-chdc)₂]^[21-22]。我们选用 1,2-环己二羧酸(chdc)为第一配体,2,2'-联吡啶(bipy)或 1,10-邻菲咯啉(phen)为辅助配体,通过水热法合成了双核配合物 [Cd₂(e, *e-trans*-chdc)₂(bipy)₂(H₂O)₂]·H₂O (**1**)和 [Mn₂(e, *a-cis*-chdc)₂(phen)₂(H₂O)₂]·2H₂O (**2**)。本文报道配合物的合成、晶体结构、荧光性质和热稳定性。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

1,2-环己二羧酸,2,2'-联吡啶,1,10-邻菲咯啉,八水合硫酸镉、四水合醋酸锰均为分析纯试剂。

Bruker Smart 1000CCD 单晶衍射仪,室温 296(2) K,石墨单色化 Mo K α 射线($\lambda=0.071\,073\,\text{nm}$)为光源;德国 Elementar 公司 Vario EL III 型元素分析仪;利用 KBr 压片技术通过 Bruker EQUINOX-55 红外光谱仪在 4000~400 cm⁻¹ 范围内进行扫描得配合物的红外光谱;室温固体荧光光谱在日立 F-4500 FL

Spectrophotometer 上测试。WCT-1A 型微热-差热天平(北京光学仪器厂),以 Al₂O₃ 为参比,空气气氛中,升温速度为 10 °C·min⁻¹,由室温到 1000 °C 范围记录配合物的差热-热重分析。

1.2 配合物的合成

1.2.1 配合物 **1** 的合成

取 0.067 mmol 3CdSO₄·8H₂O、0.2 mmol 1,2-环己二羧酸和 0.1 mmol 2,2'-联吡啶,溶于 5 mL 去离子水,置于 25 mL 反应釜中,用 2.0 mol·L⁻¹ NaOH 溶液调节该混合溶液的 pH 值为 5~6,密封,160 °C 加热 3 d,再缓慢降温至室温,过滤得到白色透明块状晶体,产率约为 40%。元素分析按 C₃₆H₄₂Cd₂N₄O₁₁ (931.56)计算值(%):C 46.42, H 4.54, N 6.01;实测值(%):C 46.23, H 4.46, N 6.14。IR 主要吸收峰 (cm⁻¹)为:3 368(w)、2 933(m)、1 584(vs)、1 417(vs)、1 339(w)、1 286(m)、1 019(m)、773(vs)、736(m)、627(w)。

1.2.2 配合物 **2** 的合成

配合物 **2** 的制取方法同配合物 **1**,用 Mn(CH₃COO)₂·4H₂O 代替 3CdSO₄·8H₂O,用 1,10-邻菲咯啉代替 2,2'-联吡啶,得到黄色透明块状晶体,产率约为 46%。元素分析按 C₄₀H₄₄Mn₂N₄O₁₂ (882.67)计算值(%):C 54.43, H 5.02, N 6.35;实测值(%):C 54.37, H 5.31, N 6.11。IR 主要吸收峰(cm⁻¹)为:3 408(w)、2 849(w)、1 515(vs)、1 425(vs)、1 303(m)、1 100(w)、857(m)、731(m)、637(w)。

1.3 晶体结构测定

选取合适大小的单晶,在 X-射线单晶衍射仪上收集衍射强度数据。晶体结构由直接法解出^[23],所有非氢原子坐标采用直接法和差值傅立叶合成法获得。对全部非氢原子坐标及各向异性热参数基于 *F*² 进行全矩阵最小二乘法精修^[24]。水分子上的氢原子通过差值傅立叶合成法获得,其余氢原子均为理论加氢。主要晶体学数据列于表 1,主要键长和键角列于表 2 中。

CCDC:815211, **1**;815212, **2**。

表 1 配合物 **1** 和 **2** 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of complexes **1** and **2**

Complex	1	2
Empirical formula	C ₃₆ H ₄₂ Cd ₂ N ₄ O ₁₁	C ₄₀ H ₄₄ Mn ₂ N ₄ O ₁₂
Formula weight	931.54	882.67
Crystal size / mm	0.28×0.18×0.10	0.32×0.25×0.10
Temperature / K	293(2)	103(2)

续表 1

Wavelength / nm	0.071 073	0.071 073
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a / nm	0.872 4(3)	0.876 6(3)
b / nm	1.057 47(16)	1.061 5(4)
c / nm	1.144 06(17)	1.069 6(3)
α / (°)	112.891(2)	104.561(4)
β / (°)	106.006(3)	92.268(5)
γ / (°)	95.766(3)	101.951(3)
V / nm ³	0.908 5(4)	0.938 0(5)
Z	1	1
D_c / (Mg·m ⁻³)	1.703	1.563
μ / mm ⁻¹	1.237	0.746
$F(000)$	470	458
θ / (°)	2.15~25.49	3.19~ 27.49
Limiting indices	$-10 \leq h \leq 10, -12 \leq k \leq 12, -13 \leq l \leq 13$	$-11 \leq h \leq 11, -13 \leq k \leq 13, -13 \leq l \leq 13$
Reflections collected / unique (R_{int})	4 713 / 3 329 (0.025 1)	4 222 / 3 501 (0.023 7)
Data / restraints / paremeters	3 329 / 6 / 253	4 222 / 3/ 280
Goodness-of-fit on F^2	1.054	0.999
Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1=0.035$ 1, $wR_2=0.073$ 9	$R_1=0.032$ 0, $wR_2=0.075$ 3
Final R indices (all data)	$R_1=0.044$ 0, $wR_2=0.077$ 8	$R_1=0.042$ 0, $wR_2=0.078$ 6
Largest diff. peak and hole / (e·nm ⁻³)	511, -673	420, -336

表 2 配合物 1 和 2 的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) for complexes 1 and 2

1					
Cd(1)-N(1)	0.232 3(3)	Cd(1)-N(2)	0.232 1(3)	Cd(1)-O(1)	0.248 6(3)
Cd(1)-O(2)	0.234 7(3)	Cd(1)-O(3)A	0.234 8(3)	Cd(1)-O(4)A	0.252 6(3)
Cd(1)-O(5)	0.232 9(3)				
O(1)-Cd(1)-O(2)	53.79(9)	O(1)-Cd(1)-O(3)A	137.24(1)	O(1)-Cd(1)-O(4)A	157.90(1)
O(1)-Cd(1)-O(5)	81.74(1)	O(1)-Cd(1)-N(1)	88.72(1)	O(1)-Cd(1)-N(2)	95.54(1)
O(2)-Cd(1)-O(3)A	83.76(1)	O(2)-Cd(1)-O(4)A	133.33(9)	O(2)-Cd(1)-O(5)	92.45(1)
O(2)-Cd(1)-N(1)	140.84(1)	O(2)-Cd(1)-N(2)	98.94(1)	O(3)A-Cd(1)-O(4)	53.40(1)
O(3)A-Cd(1)-O(5)	96.85(1)	O(3)A-Cd(1)-N(1)	133.90(1)	O(3)A-Cd(1)-N(2)	96.01(1)
O(4)A-Cd(1)-O(5)	77.24(1)	O(4)A-Cd(1)-N(1)	85.58(1)	O(4)A-Cd(1)-N(2)	102.72(1)
O(5)-Cd(1)-N(1)	92.74(1)	O(5)-Cd(1)-N(2)	163.66(1)	N(2)-Cd(1)-N(1)	71.05(1)
2					
Mn(1)-N(1)	0.229 0(1)	Mn(1)-N(2)	0.224 8(1)	Mn(1)-O(1)	0.226 2(1)
Mn(1)-O(2)	0.223 3(1)	Mn(1)-O(3)A	0.212 9(1)	Mn(1)-O(5)	0.214 5(1)
O(1)-Mn(1)-O(2)	58.36(4)	O(1)-Mn(1)-O(3)A	98.07(5)	O(1)-Mn(1)-O(5)	157.03(5)
O(1)-Mn(1)-N(1)	87.35(5)	O(1)-Mn(1)-N(2)	98.26(5)	O(2)-Mn(1)-O(3)A	106.33(5)
O(2)-Mn(1)-O(5)	98.68(5)	O(2)-Mn(1)-N(1)	88.81(5)	O(2)-Mn(1)-N(2)	151.70(5)
O(3)A-Mn(1)-O(5)	88.95(5)	O(3)A-Mn(1)-N(1)	164.60(5)	O(3)A-Mn(1)-N(2)	91.67(5)
O(5)-Mn(1)-N(1)	91.58(5)	O(5)-Mn(1)-N(2)	103.40(5)	N(2)-Mn(1)-N(1)	73.24(5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: **1**: A: 1- x , 1- y , 2- z ; **2**: A: 1- x , 1- y , - z .

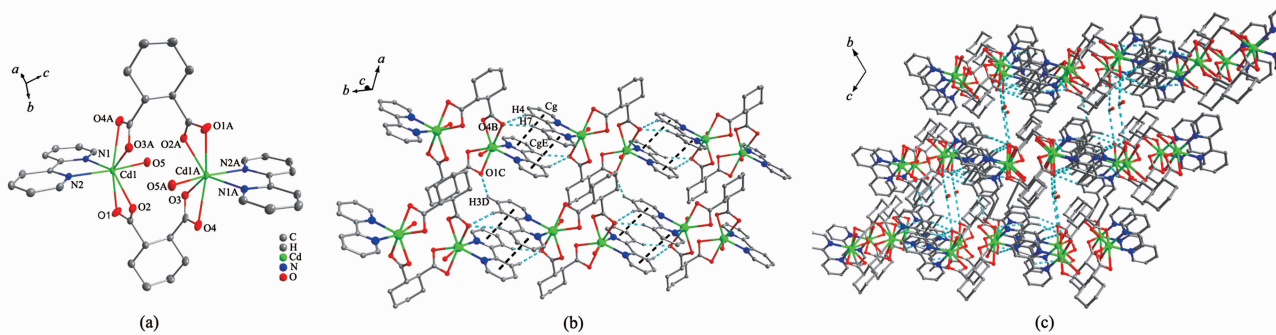
2 结果与讨论

2.1 配合物 1 的晶体结构

配合物 **1** 是由双核分子 $\text{Cd}_2(\text{e}, e\text{-trans-chdc})_2(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 和 1 个晶格水分子构成(图 1a)。分子中的 2 个镉(II)离子由 2 个 1,2-环己二羧酸根以 $e, e\text{-trans}$ (1111)配位方式桥联。每 1 个镉(II)离子与 1 个 2,2'-联吡啶的 2 个氮原子、2 个 1,2-环己二羧酸根的 4 个氧原子及 1 个水分子中的氧原子配位,形成了七配位单帽变形三棱柱结构。帽被羧基氧原子 O3A 占据,原子 O4A, N1, N2 和 O1, O2, O5 分别组成三棱柱的上底和下底。上下平面之间的二面角是 $14.27(1)^\circ$ 。Cd-O(羧基)的键长范围为 $0.234\,7(3)\sim 0.252\,6(3)\text{ nm}$, 平均键长为 $0.242\,6(8)\text{ nm}$ 。Cd-N 的键长范围为 $0.232\,1(3)\sim 0.232\,3(3)\text{ nm}$, 平均键长为

$0.232\,2\text{ nm}$ 。Cd-O(水分子)的键长为 $0.232\,9(3)\text{ nm}$ 。O-Cd-O 的键角范围为 $53.40(1)^\circ\sim 157.90(1)^\circ$, N-Cd-N 的键角为 $71.05(1)^\circ$ 。

相邻双核分子的吡啶环之间存在着面-面间的 $\pi\text{-}\pi$ 堆积作用,质心距离为 $0.359\,1\text{ nm}$,两平面垂直距离为 $0.344\,6\text{ nm}$,平面之间的夹角为 0° 。配合物分子中的 2,2'-联吡啶分子和相邻配合物中的 1,2-环己二羧酸的羧基氧原子间存在着 C-H $\cdots$ O 氢键, C4-H4 $\cdots$ O4^B, C7-H7a $\cdots$ O4^B 和 C3^D-H3^D $\cdots$ O1^C(对称操作 ^B $x, y-1, z-1$; ^C $-x, -y, 1-z$; ^D $1+x, y, z$)。分子之间的弱作用,将配合物分子连接成层状结构(图 1b)。另外,晶格水分子与 1,2-环己二羧酸根的羧基形成了氢键, O6W-H6Wa $\cdots$ O4^A(对称操作 ^A $-x+1, -y+1, -z+2$), 此氢键进一步将配合物分子构筑成三维超分子网状结构(图 1c)。氢键的相关数据列于表 3 中。



Thermal ellipsoid plot of 30% level, all hydrogen atoms and free H_2O molecular are omitted for clarity in (a); Symmetry code, A: $1-x, 1-y, 2-z$; B: $x, -1+y, -1+z$; C: $-x, -y, 1-z$; D: $1+x, y, z$; E: $1-x, -y, 1-z$

图 1 (a) 配合物 **1** 的分子结构; (b) 分子之间的 C-H $\cdots$ O 氢键和 $\pi\text{-}\pi$ 弱作用; (c) 配合物 **1** 的三维结构
Fig.1 (a) Molecular structure of **1**; (b) C-H $\cdots$ O hydrogenbonds and $\pi\text{-}\pi$ interactions between neighboring molecules; (c) 3D structure of **1**

表 3 配合物 **1** 和 **2** 的氢键数据

Table 3 Structural parameters of hydrogen bonds for complexes **1** and **2**

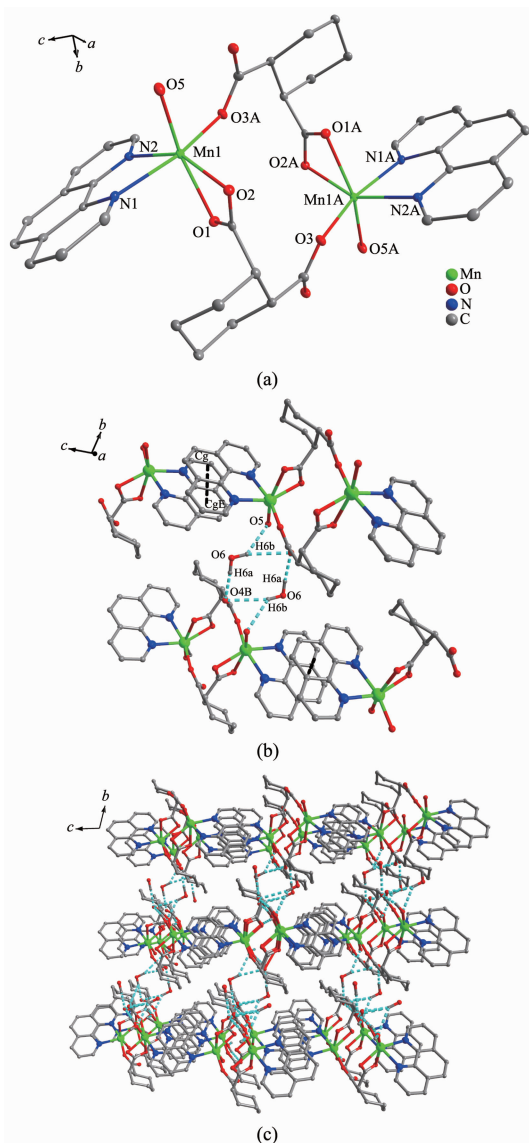
D-H $\cdots$ A	$d(\text{D-H}) / \text{nm}$	$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$\angle \text{DHA} / (^\circ)$
1				
C3D-H3D $\cdots$ O1C	0.093 0	0.242 4	0.311 5(6)	130.96
C4-H4 $\cdots$ O4B	0.093 0	0.248 8	0.337 4(5)	159.08
C7-H7a $\cdots$ O4B	0.093 0	0.247 9	0.336 3(6)	158.71
O6-H6a $\cdots$ O4A	0.085 8	0.212 8	0.293 9(2)	163.08
2				
O5-H5b $\cdots$ O2C	0.085 8	0.183 9	0.269 4(2)	174.18
O6-H6a $\cdots$ O4B	0.094 0	0.192 0	0.286 0(2)	173.88
O6-H6b $\cdots$ O4B	0.086 2	0.181 3	0.262 9(2)	159.75
O6-H6b $\cdots$ O5	0.096 0	0.254 0	0.331 2(2)	137.31

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: **1**: A: $1-x, 1-y, 2-z$; B: $x, y-1, z-1$; C: $-x, -y, 1-z$; D: $1+x, y, z$;

2: A: $1-x, 1-y, -z$; B: $x-1, y-1, z$; C: $-x, -y+1, -z$.

2.2 配合物 2 的晶体结构

配合物 **2** 是由双核分子 $\text{Mn}_2(e,a\text{-cis-chdc})_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 和 2 个晶格水分子构成(图 2a)。配合物分子中的 2 个锰(II)离子由 2 个 1,2-环己二羧酸根以 *e,a-cis* (1110) 配位方式桥联。每 1 个锰(II)离子与 1 个 1,10-邻菲咯啉的 2 个氮原子、2 个 1,2-环己二羧酸根的 3 个氧原子及 1 个水分子中的氧原子配位, 形成了六配位的畸变的八面体构型。O3A 和 N1 位于八面体



Thermal ellipsoid plot of 30% level, all hydrogen atoms and free H_2O molecular are omitted for clarity in (a); Symmetry code, A: $1-x, 1-y, -z$; B: $x-1, y-1, z$; E: $1-x, 1-y, 1-z$

图 2 (a) 配合物 **2** 的分子结构; (b) 分子之间的 O-H...O 氢键和 π - π 堆积作用; (c) 配合物 **2** 的三维结构
Fig.2 (a) Molecular structure of **2**; (b) O-H...O hydrogen bonds and π - π interactions between neighboring molecules; (c) 3D structure of **2**

的轴向位置, O3A-Mn1-N1 键角为 $164.60(5)^\circ$ 。O1, O2, O5 和 N2 位于八面体的赤道平面, 各原子偏离平面的平均距离为 0.0117 nm 。Mn-O(羧基)的键长范围为 $0.2129(1)\sim 0.2262(1) \text{ nm}$, 平均键长为 0.2208 nm 。Mn-N 的键长范围为 $0.2248(1)\sim 0.2290(1) \text{ nm}$, 平均键长为 0.2269 nm 。Mn-O(水分子)的键长为 $0.2145(1) \text{ nm}$ 。O-Mn-O 的键角范围为 $58.36(4)^\circ\sim 157.03(5)^\circ$, N-Mn-N 的键角为 $73.24(5)^\circ$ 。

相邻配合物分子间的 1,10-邻菲咯啉之间存在着面-面间的 π - π 堆积作用 (图 2b), 质心距离为 0.3616 nm , 两平面垂直距离为 0.3380 nm , 平面之间的夹角为 0° 。通过 π - π 堆积作用将配合物分子沿 c 轴方向形成一维链结构。此外, 游离水分子作为给予体同 1,2-环己二羧酸的羧基氧原子(O4)和配位水氧原子(O5)形成了氢键, $\text{O6-H6a}\cdots\text{O4}^B$ 、 $\text{O6-H6b}\cdots\text{O4}^B$ (对称操作 $B: x-1, y-1, z$)和 $\text{O6-H6b}\cdots\text{O5}$ 。游离水分子做桥, 通过氢键作用将相邻配合物分子连接成层状结构(图 2b)。配合物中的配位水同相邻配合物中的 1,2-环己二羧酸的羧基形成了氢键, $\text{O5-H5b}\cdots\text{O2}^C$ (对称操作 $C: -x, -y+1, -z$), 通过此氢键, 将层状结构叠加形成三维超分子网状结构 (图 2c)。氢键的相关数据列于表 3 中。

配合物 **1** 中 1,2-环己二羧酸的羧基以 *e,e-trans* (1111) 的配位方式配位(图 3a), 两羧基的扭转角为 $55.27(5)^\circ$, 配合物 **2** 中 1,2-环己二羧酸的羧基以 *e,a-cis* (1110) 的配位方式配位(图 3b), 两羧基的扭转角为 $58.09(2)^\circ$ 。而文献中已报道的 1,2-环己二羧酸的羧基的配位方式有 *e,e-trans* (1110)^[18]、*e,e-trans* (2121)^[19]、*e,e-trans* (1211)^[20]、*e,a-cis* (1111)^[21] 和 *e,e-trans* (2110)^[21-22], 文中的配位方式到目前为止还未见报道。

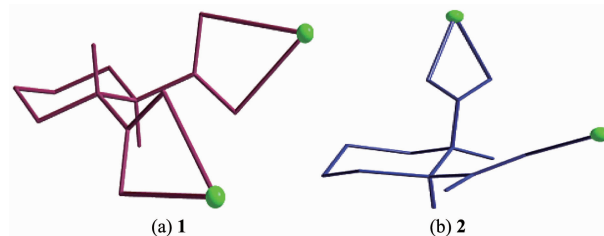


图 3 在配合物中 1,2-环己二羧酸配体的配位模式

Fig.3 Coordination modes of 1,2-chdc ligand in complexes

2.3 配合物的荧光光谱

室温下, 在荧光分光光度仪上记录了配体和配合物的固态发射光谱。以 350 nm 为激发波长, 测得

配体和配合物的发射光谱(图4)。配体1,2-环己二羧酸、2,2'-联吡啶和1,10-邻菲咯啉分别在402、405和408 nm处存在发射峰。配合物1和2在分别在415和414 nm处出现发射峰。配体和配合物的发射光谱相似,发射波长略有位移,可认为配合物的荧光来自于配体的 $\pi^*-\pi$ 荧光发射^[25-26]。

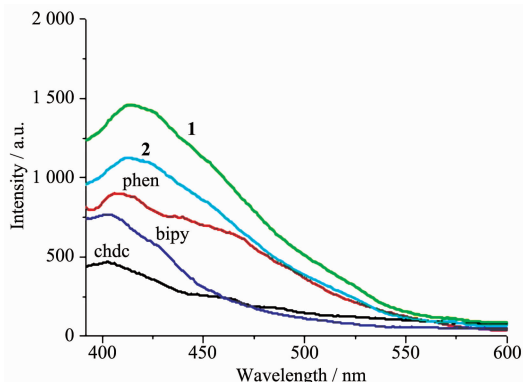


图4 配体和配合物的荧光光谱

Fig.4 Fluorescence spectra of the ligands and complexes

2.4 配合物的差热-热重分析

两个配合物的热分解是分步进行的。配合物1和2分别在DTA曲线的159和150℃有一个小的吸热峰,对应的TG曲线的失重率分别为6.23%和6.47%,相当于失去配位水和游离水分子(理论值分别为5.80%和6.25%)。两配合物分别在370和350℃出现一个大的放热峰,对应的TG曲线上有失重,对应配合物中配体的氧化分解。在418℃以后TG曲线趋于平滑,总失重率分别为73.21%和72.31%,最终残余物分别为 Cd_2O_3 和 MnO_2 (理论总失重率分别为70.71%和79.89%)。

参考文献:

- [1] Batten S R, Murray K S. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**,**246**:103-130
- [2] Yao Y L, Xue L, Che Y X, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2009**,**9**(1):606-610
- [3] Ono K, Yoshizawa M, Akita M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**131**:2782-2783
- [4] Yu M, Xie L H, Liu S X, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2007**,**360**:3108-3112
- [5] Li X, Zhang Y B, Shi M, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2008**,**11**:869-872
- [6] WANG Li-Feng(王立锋), HU Yun-Xia(胡云霞), ZHANG Wen-Wei(章文伟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(3):542-546
- [7] LIANG Hong(梁鸿), LEI Zhi-Hong(雷智鸿), LI Xia(李夏). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(9):1595-1599
- [8] Hu M, Wang Q L, Xu G F, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, **360**:1684-1690
- [9] Wu X S, Zhang Y B, Li X, et al. *J. Coord. Chem.*, **2009**,**62**(5):797-807
- [10] Dong L N, Tian Y, Li X, et al. *J. Coord. Chem.*, **2010**,**63**(12):2088-2096
- [11] Choi K Y. *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **2010**,**20**:867-872
- [12] Chen J X, Ohba M, Zhao D Y, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2006**,**6**(3):664-668
- [13] Chen B L, Frank R, Fronczek, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2006**,**6**(4):825-828
- [14] Qi Y J, Li H, Cao M H, et al. *J. Mol. Struct.*, **2006**,**782**:32-35
- [15] Qi Y J, Wang Y H, Hu C W, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**:8519-8523
- [16] Thirumurugan A, Sanguramath R A, Rao C N R. *Inorg. Chem.*, **2008**,**47**:823-831
- [17] Kurmoo M, Kumagai H, Akita-Tanaka M, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**:1627-1637
- [18] Kim I H, Wang X Q, Jacobson A J. *Solid State Sci.*, **2010**, **12**(1):76-82
- [19] Thirumurugan A, Avinash M B, Rao C N R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2006**:221-228
- [20] Rao K P, Thirumurugan A, Rao C N R. *Chem. Eur. J.*, **2007**,**13**:3193-3201
- [21] Zheng Y Z, Xue W, Tong M L, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**,**47**:11202-11211
- [22] Zheng Y Z, Tong M L, Zhang W X, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**,**45**(38):6310-6314
- [23] Sheldrick G M. *SHELX-97, Program for X-ray Crystal Structure Solution*, University of Gottingen, **1997**.
- [24] Sheldrick G M. *SHELXL 97, Program for X-ray Crystal Structure Refinement*, University of Gottingen, **1997**.
- [25] Li Z P, Xi P X, Huang L, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2011**,**8**:1241-1244
- [26] Zhu P, Li H M. *J. Mol. Struct.*, **2011**,**992**(1):106-110