

不对称 Schiff 碱镍(II)配合物的合成及其晶体结构

王加忠 谷静池 张学成 黄 静 朱必学*

(贵州省大环化学及超分子化学重点实验室, 贵阳 550025)

摘要: 合成了 3 个具有不对称结构的 Schiff 碱配体 H_2L^n ($n=1, 2, 3$)。 H_2L^1 由乙酰丙酮、乙二胺和水杨醛缩合作用得到, H_2L^2 由乙酰丙酮、(1*R*, 2*R*)-环己二胺和水杨醛缩合作用得到, H_2L^3 由苯甲酰丙酮、乙二胺和水杨醛缩合作用得到, 每个反应中 3 个反应物的物质的量之比均为 1:1:1。配体 H_2L^n 分别与 $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ 进行配位反应得到 3 个单核 Ni(II)配合物 **1**, **2** 和 **3**。分别采用 1H NMR、FTIR 和元素分析对化合物进行了表征, 并通过 X-射线单晶衍射技术测定了 3 个配合物的晶体结构。

关键词: 不对称 Schiff 碱; 配合物; 合成; 晶体结构

中图分类号: O614.81+3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)02-0321-05

Synthesis and Crystal Structure of Ni(II) Complexes with Unsymmetrical Schiff Base

WANG Jia-Zhong GU Jing-Chi ZHANG Xue-Cheng HUANG Jing ZHU Bi-Xue*

(Key laboratory of Macrocyclic and Supramolecular Chemistry, Guiyang 550025, China)

Abstract: Three unsymmetrical Schiff base ligands H_2L^n ($n=1, 2$ and 3) have been synthesized. H_2L^1 was prepared by reaction from 1:1:1 condensation of 1, 2-ethanediamine, acetylacetone and salicylaldehyde. H_2L^2 was prepared by reaction from 1:1:1 condensation of acetylacetone, (1*R*, 2*R*)-diaminocyclohexane and salicylaldehyde. H_2L^3 was prepared by reaction from 1:1:1 condensation of benzoylacetone, 1,2-ethanediamine and salicylaldehyde. Three mononuclear complexes **1**, **2** and **3** were prepared by reaction of three Schiff base ligands (H_2L^n) with nickelous acetate respectively. The compounds were characterized by 1H NMR, FTIR, elemental analysis and X-ray diffraction single crystal structure analysis. CCDC: 825874, **1**; 825875, **2**; 825876, **3**.

Key words: unsymmetrical Schiff base; complex; synthesis; crystal structure

具有不对称结构的 Schiff 碱及其与过渡金属形成的配合物结构类似于生命体系的真实情况, 使得该类化合物被广泛用于生命体系中金属蛋白的模拟研究^[1-2]。具有不对称结构的 Schiff 碱过渡金属配合物在催化不对称合成^[3-4]、非线性光学材料^[5-7]等领域也有着重要的应用与研究价值。在二胺化合物与醛或酮进行缩合制备具有不对称结构的二元 Schiff 碱合成过程中, 首先需要形成较为稳定的 Schiff 碱“半体”(half unit), 即二胺化合物中仅一个胺基与醛或酮进行缩合, 而另一个胺基保持不与醛或酮发生缩合作用。随即再将此 Schiff 碱“半体”与另一种醛

或酮发生作用得到不对称结构的 Schiff 碱化合物。但大多数 Schiff 碱“半体”不稳定, 实验中很难分离得到纯组分, 从而限制了具有不对称结构的 Schiff 碱及其配合物的合成与研究。同时, 基于文献^[8-10]研究表明, 镍的 Schiff 碱化合物中, 镍可呈现不同的氧化态, 使得其在生物无机化学及氧化还原酶体系的研究中, 具有重要的研究价值。本文合成了 3 个具有不对称结构的 Schiff 碱配体, 将其与醋酸镍作用分别得到相应的 Schiff 碱金属镍(II)的配合物, 并采用 X-射线单晶衍射技术分别测定了 3 个配合物的分子结构。

收稿日期: 2011-06-11。收修改稿日期: 2011-10-11。

国家自然科学基金(No.21061003), 贵州省国际合作重点课题(No.黔科合外 G 字[2009]700104)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: sci.bxzh@gzu.edu.cn

1 试验部分

1.1 试剂

乙二胺, 1,2-环己二胺 (99%, Sigma-Aldrich 公司), 乙酰丙酮, 苯甲酰丙酮、醋酸镍及其它所用试剂均为分析纯。(1*R*, 2*R*)-环己二胺按文献^[1]方法由外消旋环己二胺拆分得到。

1.2 测试仪器

JEOL ECX 500 MHz 核磁共振仪; Bio-Rad 型傅立叶红外光谱仪 (4 000~400 cm^{-1}); Vario EL III 型元素分析仪 (德国); 晶体结构测定采用 Bruker Smart Apex 衍射仪。

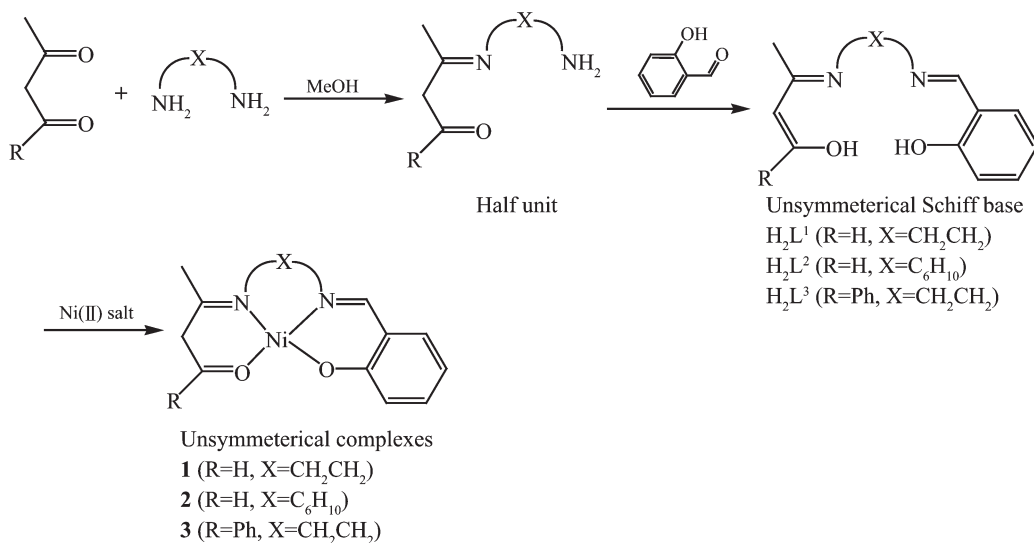
1.3 配体与配合物合成

H_2L^1 的合成: 在 N_2 保护下, 向 100 mL 的三颈瓶中依次加入乙二胺 1.20 g (0.02 mol) 和 30 mL 无水甲醇。再将乙酰丙酮 2.00 g (0.02 mol) 的无水甲醇溶液 (20 mL) 缓慢滴加到乙二胺溶液中, 在 0.5 h 内滴加完毕, 继续搅拌, 反应 1 h。再将含 2.44 g (0.02 mol) 水杨醛的甲醇溶液 (20 mL) 加入上述反应液中, 室温下继续反应 1 h, 反应达到平衡后, 用冰水浴降温至 0~5 $^{\circ}\text{C}$, 静置、有固体析出, 滤除固体。将母液降温至 0 $^{\circ}\text{C}$ 以下, 并静置过夜, 得黄色条状固体。低温下过滤并用冷的甲醇洗 2~3 次, 固体经真空干燥, 得化合物 H_2L^1 1.90 g, 产率 38.6%。 ^1H NMR (CDCl_3): δ (ppm) 12.99 (s, 1H, enol-OH), 10.91 (s, 1H, Ar-OH), 8.34 (s, 1H, -CH=N-), 6.86~7.32 (m, 4H, Ar-H), 4.93 (s, 1H, -CH=C), 3.59 (t, 2H, $J=6.3$ Hz, -CH₂-), 3.76 (t, 2H, $J=6.0$ Hz, -CH₂-), 1.97~1.89 (m, 6H, CH₃)。FTIR (KBr 固体压片, ν/cm^{-1}): 1 631 (C=N), 1 282 (C-O)。

按上述方法合成不对称配体 H_2L^2 , 反应原料为乙酰丙酮、(1*R*, 2*R*)-环己二胺和水杨醛 (物质的量之比为 1:1:1), 产率 41.0%。 ^1H NMR (CDCl_3): δ (ppm) 13.24 (s, 1H, enol-OH), 10.88 (d, 1H, $J=9.5$ Hz, Ar-OH), 8.24 (s, 1H, -CH=N-), 6.84~7.28 (m, 4H, Ar-H), 4.74 (s, 1H, -CH=C), 3.45 (d, 2H, $J=10.0$ Hz, -CH-), 3.00 (d, 2H, $J=3.0$ Hz, -CH-), 2.02~1.78 (m, 8H, -(CH₂)₄-), 1.64, 1.39 (m, 6H, CH₃)。FTIR (KBr 固体压片, ν/cm^{-1}): 1 628 (C=N), 1 274 (C-O)。

H_2L^3 的合成: 在 N_2 保护下, 向 100 mL 的三颈瓶中依次加入乙二胺 1.20 g (0.02 mol) 和 40 mL 无水甲醇。将含 3.24 g 苯甲酰丙酮的甲醇溶液 15 mL 缓慢滴加到乙二胺的溶液中, 在 15 min 内滴加完毕。搅拌下, 回流 1 h。然后, 冷却至室温。将含 2.44 g (0.02 mol) 水杨醛的甲醇溶液 (15 mL) 加入上述反应液中。室温下继续反应 1 h 后, 用冰水浴降温至 0~5 $^{\circ}\text{C}$, 静置、过滤除去残渣。将母液降温至 0 $^{\circ}\text{C}$ 以下, 静置过夜, 得黄色固体。低温下过滤, 并用冷的甲醇洗固体 2~3 次, 经真空干燥, 得化合物 H_2L^3 2.20 g, 产率 35.7%。 ^1H NMR (CDCl_3): δ (ppm) 12.87 (s, 1H, enol-OH), 10.91 (s, 1H, Ar-OH), 8.28 (s, 1H, -CH=N-), 6.75~7.83 (m, 9H, Ar-H), 5.03 (s, 1H, -CH=C), 3.80 (d, $J=6.0$ Hz, 2H, -CH₂-), 3.77 (d, $J=6.5$ Hz, 2H, -CH₂-), 1.98 (d, 3H, $J=10$ Hz, -CH₃)。FTIR (KBr 固体压片, ν/cm^{-1}): 1 635 (C=N), 1 287 (C-O)。

配合物 **1** 的合成: 称取 1.23 g (5 mmol) H_2L^1 溶于 20 mL 二氯甲烷中, 缓慢滴加 $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1.25 g (5 mmol) 的甲醇溶液, 反应 3 h 有褐色沉淀生成, 过滤、用乙醇、水依次分别洗 3 次, 真空干燥, 得 1.10 g



配合物 **1**, 产率 72.6%。FTIR(KBr 固体压片, ν/cm^{-1}): 1 625(C=N), 1 213(C-O), 569(Ni-N), 475(Ni-O)。元素分析(% , 按 $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3\text{Ni}$ 计算, 括号内为计算值): C 53.86(53.78), H 6.11(6.02), N 8.39(8.36)。

配合物 **2** 的合成: 按上述类似配合物 **1** 的合成方法, 用 1.50 g(5 mmol) H_2L^2 替代 H_2L^1 , 合成得到 1.17 g 棕色配合物 **2**, 收率 65.5%。FTIR(KBr 固体压片, ν/cm^{-1}): 1 615(C=N), 1 201(C-O), 566(Ni-N), 454(Ni-O)。元素分析(% , 按 $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{Ni}$ 计算, 括号内为计算值): C 60.51(60.55), H 6.14(6.21), N 7.86(7.85)。

配合物 **3** 的合成: 称取 1.54 g(5 mmol) H_2L^3 溶于 20 mL 三氯甲烷中, 缓慢滴加 $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1.25 g(5 mmol) 的乙醇溶液, 反应 3 h 有大量沉淀生成, 过滤、用乙醇、水分别洗 3 次, 真空干燥, 得 1.40

g 深褐色配合物 **3**, 收率 76.7%。FTIR(KBr 固体压片, ν/cm^{-1}): 1 623(C=N), 1 227(C-O), 560(Ni-N), 465(Ni-O)。元素分析(% , 按 $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{Ni}$ 计算, 括号内为计算值): C 62.55(62.51), H 4.91(4.97), N 7.65(7.67)。

1.4 晶体结构测定

选取大小合适的配合物晶体, 用 Bruker Smart Apex 衍射仪收集数据。采用经石墨单色器单色化的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$), 以 φ - ω 扫描方式在一定 θ 范围内, 收集配合物衍射数据。强度进行了经验吸收校正、 L_p 校正。晶体结构由直接法解得。对全部非氢原子坐标极其各项异性热参数进行了全矩阵最小二乘法修正。所有计算用 SHELX-97 程序包完成^[12](有关晶体学数据详见表 1)。

CCDC: 825874, **1**; 825875, **2**; 825876, **3**。

表 1 配合物的晶体学及结构修正数据

Table 1 Crystal data and structure refinement for the complexes

Complex	1	2	3
Empirical formula	$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3\text{Ni}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{Ni}$	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{Ni}$
Formula weight	335.04	357.09	365.06
Temperature / K	293(2)	293(2)	293(2)
Crystal system	Monoclinic	Orthorhombic	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$	$P2_12_12_1$	$P2_1/c$
a / nm	0.729 3(10)	1.239 5(3)	1.210 0(7)
b / nm	1.666 0(2)	1.474 5(4)	1.591 6(9)
c / nm	1.381 6(16)	1.869 7(5)	1.709 5(9)
$\alpha / (^\circ)$	90	90	90
$\beta / (^\circ)$	115.702(6)	90	97.052(2)
$\gamma / (^\circ)$	90	90	90
Volume / nm^3	0.151 3(3)	3.417 1(15)	3.267 3(3)
Z	4	8	8
$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.471	1.388	1.484
θ range / $(^\circ)$	$0.986 \leq \theta \leq 26.00$	$0.999 \leq \theta \leq 25.00$	$0.997 \leq \theta \leq 25.00$
Absorption coefficient / mm^{-1}	1.294	1.146	1.201
$F(000)$	704	1 504	1 520
Reflections collected	13 477	23 365	29 135
Independent reflections	2 930	6 059	6 326
Observed reflections ($I > 2\sigma(I)$)	2 316	4 779	5 393
Refinement method	Full-matrix least squares on F^2	Full-matrix least squares on F^2	Full-matrix least squares on F^2
Number of parameters	194	419	435
Goodness-of-fit on F^2	1.074	0.985	1.044
Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1=0.043\ 7$, $wR_2=0.115\ 6$	$R_1=0.038\ 7$, $wR_2=0.069\ 5$	$R_1=0.031\ 7$, $wR_2=0.084\ 9$
R indices (all data)	$R_1=0.059\ 0$, $wR_2=0.124\ 1$	$R_1=0.058\ 2$, $wR_2=0.075\ 7$	$R_1=0.040\ 0$, $wR_2=0.087\ 9$
Final weighting scheme	$\omega=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.067\ 7P)^2+0.000\ 0P]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	$\omega=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.023\ 9P)^2+0.000\ 0P]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	$\omega=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.051\ 4P)^2+0.684\ 9P]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$
$(\Delta\rho)_{\text{max}} / (\text{e} \cdot \text{nm}^{-3})$	545	284	421
$(\Delta\rho)_{\text{min}} / (\text{e} \cdot \text{nm}^{-3})$	-480	-394	-365

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

配合物 **1**、**2** 和 **3** 的分子结构如图 1~3, 主要键长和键角分别列在表 2 中。

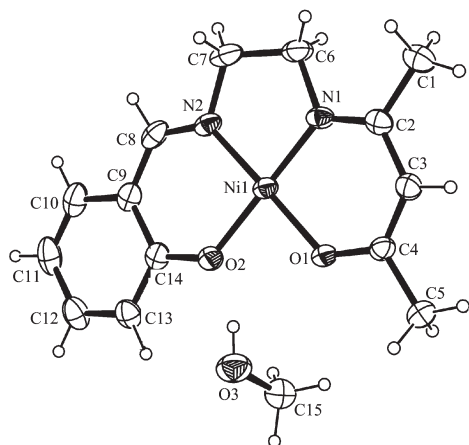


图 1 配合物 **1** 分子的不对称单元椭圆图

Fig.1 Ortep view of the asymmetric unit of the complex **1** with 30% probability of ellipsoid

配合物 **1** 中, 中心金属 Ni(II) 原子具有四方平面构型, 分别与 2 个氧原子和 2 个氮原子配位形成 2 个稳定的六圆环结构, 这 2 个六圆环基本处于同一

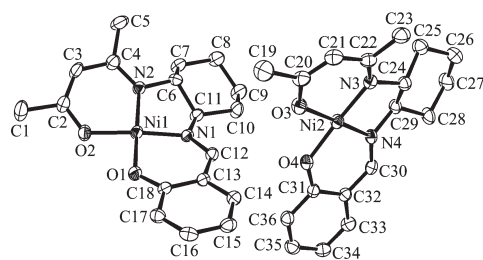


图 2 配合物 **2** 分子不对称单元椭圆图

Fig.2 Ortep view of the asymmetric unit of the complex **2** with 30% probability of ellipsoid

平面, 其间的二面角为 175.2° 。同时与桥联乙二胺形成一非平面的五圆环结构。围绕中心 Ni(II) 的四个键角在 $83.56(9)^\circ \sim 95.42(10)^\circ$ 之间, 键长在 $0.183\ 6(3) \sim 0.185\ 2(2)$ nm 范围。

在配合物 **2** 的单元晶胞中, 包含着等数目但结构参数不同的 2 种 Ni(II) 配合物分子 (结构见图 2)。在该配合物的单元晶胞中, 包含数目相等, 但结构参数不同的 2 种 Ni(II) 配合物分子。每个配合物分子的中心金属 Ni 原子均分别与 2 个氧原子和 2 个氮原子配位形成 2 个六圆环结构。同时与桥连 1R, 1R-环己二胺形成一扭曲的五圆环结构。与配合物 **1** 不同, 在 **2** 中, 同中心 Ni(II) 相连的 2 个六圆环均为

表 2 配合物的部分键长和键角

Table 2 Select bond lengths (nm) and bond angles ($^\circ$) for complexes

1					
Ni1-O2	0.185 2(2)	Ni1-O1	0.183 9(19)	Ni1-N1	0.184 7(2)
Ni1-N2	0.183 6(3)				
O2-Ni1-O1	83.56(9)	O1-Ni1-N1	95.42(10)	O2-Ni1-N2	94.39(11)
N1-Ni1-N2	86.86(12)				
2					
Ni1-N1	0.184 4(2)	Ni1-O1	0.185 2(2)	Ni1-O2	0.185 7(2)
Ni1-N2	0.187 1(3)	Ni2-N3	0.188 6(3)	Ni2-O3	0.185 1(2)
Ni2-O4	0.185 5(2)	Ni2-N4	0.185 5(2)		
N1-Ni1-O1	94.16(12)	O1-Ni1-O2	84.17(11)	N1-Ni1-N2	86.21(12)
O2-Ni1-N2	96.10(12)	N3-Ni2-O3	95.79(12)	O3-Ni2-O4	83.13(11)
N3-Ni2-N4	86.99(13)	O4-Ni2-N4	94.43(12)		
3					
Ni1-N1	0.183 9(16)	Ni1-O1	0.184 9(14)	Ni1-O2	0.184 3(14)
Ni1-N2	0.185 5(17)	Ni2-N3	0.184 9(18)	Ni2-O3	0.184 2(15)
Ni2-O4	0.184 8(14)	Ni2-N4	0.184 3(19)		
N1-Ni1-O1	94.13(7)	O1-Ni1-O2	84.03(6)	N1-Ni1-N2	87.00(7)
O2-Ni1-N2	94.94(7)	N3-Ni2-O3	94.74(8)	O3-Ni2-O4	84.06(6)
N3-Ni2-N4	87.09(9)	O4-Ni2-N4	94.16(7)		

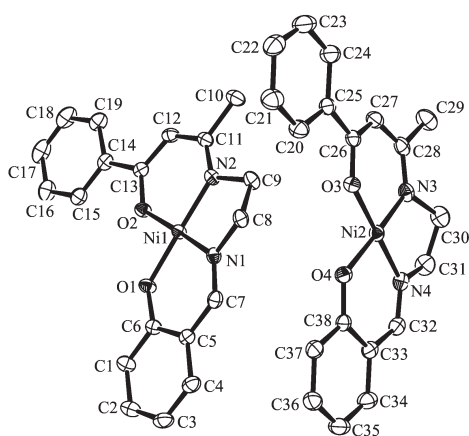


图3 配合物3分子不对称单元椭圆图

Fig.3 Ortep view of the asymmetric unit of the complex **3** with 30% probability of ellipsoid

非平面结构,中心 Ni(II)原子均表现为扭曲的四边形配位构型。其中,围绕中心 Ni1 的 4 个键角在 $84.17(11)^\circ \sim 96.10(12)^\circ$ 之间, Ni1-N1 和 Ni1-N2 键长分别为 $0.1844(2)$ 和 $0.1871(3)$ nm, Ni1-O1 和 Ni1-O2 分别为 $0.1852(2)$ 和 $0.1857(2)$ nm。围绕中心 Ni2 的 4 个键角在 $83.13(11)^\circ \sim 95.79(12)^\circ$ 之间, Ni2-N3 和 Ni2-N4 键长分别为 $0.1886(3)$ 和 $0.1855(3)$ nm。Ni2-O3 和 Ni2-O4 分别为 $0.1851(2)$ 和 $0.1855(2)$ nm。

在配合物 **3** 的单元晶胞中,包含着结构参数不同的两种 Ni(II)配合物分子(结构见图 3)。每个配合物分子的中心金属 Ni 原子均分别与 2 个氧原子和 2 个氮原子配位形成 2 个六圆环结构。同时与桥连乙二胺形成一扭曲的五圆环结构。与配合物 **1** 类似, **3** 的中心 Ni(II)连接的 2 个六圆环均接近于平面结构,中心 Ni(II)原子均表现为近平面的四边形配位构型。其中,围绕中心 Ni1 的 4 个键角在 $84.03(6)^\circ \sim 94.94(7)^\circ$ 之间, Ni1-N1 和 Ni1-N2 键长分别为 $0.1839(16)$ 和 $0.1855(17)$ nm, Ni1-O1 和 Ni1-O2 分别为 $0.1849(14)$ 和 $0.1843(14)$ nm。围绕中心 Ni2 的 4 个键角在 $84.06(6)^\circ \sim 94.74(8)^\circ$ 之间, Ni2-N3 和 Ni2-N4 键长分别为 $0.18492(18)$ 和 $0.1843(19)$ nm, Ni2-O3 和 Ni2-O4 分别为 $0.1842(15)$ 和 $0.1848(14)$ nm。与配合物 **1**、**2** 不同,在配合物 **3** 中,包含 Ni2 的配合物分子之间在着 Ni(II)中心之间的弱相互作用^[13], Ni2...Ni2 键长为 0.3327 nm。

2.2 ^1H NMR 和红外光谱表征

从 3 个具有不对称结构的 Schiff 碱配体的 ^1H NMR 数据可见,化合物 H_2L^1 、 H_2L^2 和 H_2L^3 的乙酰丙酮单元中烯醇质子的 δ 分别为 12.99、13.24 和 12.87 ppm, $\gamma\text{-C}$ 的质子($\text{C}=\text{CH}$)的 δ 分别为 4.93、4.74

和 5.03 ppm。与酚基相邻的碳原子上的质子($\text{N}=\text{CH}$)的 δ 分别为 8.34、8.24 和 8.28 ppm。可见,桥连烷基(-X-)和取代基(-R)的改变对化合物中相应质子化学位移存在一定影响。各 Schiff 碱配体的 ^1H NMR 表征结果与相应化合物的结构吻合。

FTIR 数据表明,在配体 H_2L^1 、 H_2L^2 和 H_2L^3 中, $\text{C}=\text{N}$ 键的 ν 分别出现在 1631 、 1628 和 1635 cm^{-1} 处, $\text{C}-\text{O}$ 键伸缩振动的 ν 分别出现在 1282 、 1274 和 1287 cm^{-1} 处。形成 Ni(II)配合物后,配合物 **1**、**2** 和 **3** 中 $\text{C}=\text{N}$ 键的 ν 分别出现在 1625 、 1615 和 1623 cm^{-1} 处, $\text{C}-\text{O}$ 键的 ν 分别出现在 1213 、 1201 和 1227 cm^{-1} 处,即配合物中 $\text{C}=\text{N}$ 键和 $\text{C}-\text{O}$ 键的 ν 均向低波数方向发生不同程度的移动,表明配体中 $\text{C}=\text{N}$ 中的氮原子、烯醇化的氧原子均同 Ni(II)进行了配位作用^[14]。与相应配体的 FTIR 数据比较,观察到配合物 **1**、**2** 和 **3** 的 $\nu_{\text{Ni-N}}$ 分别出现在 569 、 566 、 560 cm^{-1} 处, $\nu_{\text{Ni-O}}$ 分别为 475 、 454 、 465 cm^{-1} 。

参考文献:

- [1] Brewer R A G, Kokot E, Mockler G M, et al. *Inorg. Chem.*, **1985**, **24**:127-134
- [2] Elder R C, Jr Blubaugh E A, Heinmann W R, et al. *Inorg. Chem.*, **1983**, **22**:2777-2779
- [3] Forni G A, Druta F V, Tessore F, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**, **46**:884-895
- [4] Kanis D R, Ratner M A, Marks T J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, **114**:10338-10357
- [5] Apurba B, Drew M G B, Ghosh A. *Polyhedron*, **2010**, **29**:1029-1034
- [6] Rigamonti L, Demartin F, Forni A, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**, **45**:10976-10989
- [7] Gradinaru A, Forni A, Druta V, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**, **46**:884-895
- [8] Mondal N, Mitra S, Gramlich V, et al. *Polyhedron*, **2001**, **20**:135-141
- [9] Amirnasr M, Schenk K J, Meghdadi S, et al. *Polyhedron*, **2006**, **25**:671-677
- [10] Shit S, Sen S, Mitra S, et al. *Transition Met. Chem.*, **2009**, **34**:269-274
- [11] Larrow J F, Jacobsen E N, Gao Y, et al. *J. Org. Chem.*, **1994**, **59**:1939-1940
- [12] Sheldrick G M. *SHELX-97*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [13] Berry J F, Bothe E, Cotton F A, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**, **45**:4396-4406
- [14] Shit S, Sen S, Mitra S, et al. *Transition Met. Chem.*, **2009**, **4**:269-274