

两个具 stp 三维拓扑构型的稀土配位聚合物 $\{[\text{Ln}_2(\text{pda})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n (\text{Ln}=\text{Nd}, \text{La})$

陈丽娟 陈 霞 侯青标 杨明星 林 深*
(福建师范大学化学与化工学院, 福州 350007)

摘要: 本文利用水热合成方法, 将稀土氧化物与邻苯二乙酸(H_2pda)反应得到了 2 个新颖的稀土配位聚合物 $\{[\text{Ln}_2(\text{pda})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n (\text{Ln}=\text{Nd}(\mathbf{1}), \text{La}(\mathbf{2}))$ 。测定了它们的晶体结构, 并进行了 X-射线单晶衍射、红外光谱、荧光光谱和热重分析等性质的表征。晶体结构测定表明这 2 个化合物为异质同晶化合物。属单斜晶系, $C2/c$ 空间群。晶体学参数分别为配合物 $\mathbf{1}$: $a=2.629\ 06(18)\text{ nm}$, $b=1.611\ 72(11)\text{ nm}$, $c=0.783\ 27(5)\text{ nm}$, $\beta=93.173\ (5)^\circ$, $V=3.313\ 9(4)\text{ nm}^3$, $Z=4$, $F(000)=1\ 840$, $\mu=3.173\text{ mm}^{-1}$, $D_c=1.878\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $R_1=0.022\ 6$, $wR_2=0.060\ 9$; 配合物 $\mathbf{2}$: $a=2.627\ 1(14)\text{ nm}$, $b=1.614\ 9(8)\text{ nm}$, $c=0.796\ 6(4)\text{ nm}$, $\beta=92.850(9)^\circ$, $V=3.375(3)\text{ nm}^3$, $Z=4$, $F(000)=1\ 816$, $\mu=2.570\text{ mm}^{-1}$, $D_c=1.823\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $R_1=0.0466$, $wR_2=0.1416$ 。化合物中邻苯二乙酸配体连接相邻的稀土金属离子, 形成复杂的具有 stp 拓扑构型的三维网络结构。

关键词: 邻苯二乙酸; 晶体结构; 稀土配位聚合物; 荧光

中图分类号: O614.33 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2014)04-0786-07

DOI: 10.11862/CJIC.2014.124

Two Coordination Polymers with 3D stp Topology $\{[\text{Ln}_2(\text{pda})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{La}$)

CHEN Li-Juan CHEN Xia HOU Qin-Biao YANG Ming-Xing LIN Shen*
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract: Two isomorphous coordination polymers, $\{[\text{Ln}_2(\text{pda})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n (\text{Ln}=\text{Nd}(\mathbf{1}), \text{La}(\mathbf{2}))$, have been hydrothermally synthesized by reaction of rare-earth oxides and *o*-phenylenediacetic acid (H_2pda). The two compounds have been characterized by X-ray single-crystal diffraction, infrared spectroscopy, fluorescence spectroscopy and TG analysis. Crystal structure determination shows that both two compounds crystallized in monoclinic, space group $C2/c$. Crystallographic parameters for complex $\mathbf{1}$, $a=2.629\ 06\ (18)\text{ nm}$, $b=1.611\ 72\ (11)\text{ nm}$, $c=0.783\ 27(5)\text{ nm}$, $\beta=93.173(5)^\circ$, $V=3.313\ 9(4)\text{ nm}^3$, $Z=4$, $F(000)=1\ 840$, $\mu=3.173\text{ mm}^{-1}$, $D_c=1.878\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $R_1=0.022\ 6$, $wR_2=0.060\ 9$; complex $\mathbf{2}$, $a=2.627\ 1(14)\text{ nm}$, $b=1.614\ 9(8)\text{ nm}$, $c=0.796\ 6(4)\text{ nm}$, $\beta=92.850(9)^\circ$, $V=3.313\ 9(4)\text{ nm}^3$, $Z=4$, $F(000)=1\ 816$, $\mu=2.570\text{ mm}^{-1}$, $D_c=1.823\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $R_1=0.0466$, $wR_2=0.1416$. In the two compounds, neighboring lanthanide ions are connected by *o*-phenylenediacetate to form 3D networks with stp topology. TG and FL analysis indicate that both compounds have good thermal stability and compound $\mathbf{2}$ exhibits emission in the solid state at room temperature. CCDC: 953279, $\mathbf{1}$; 952811, $\mathbf{2}$.

Key words: *o*-phenylenediacetic acid; crystal structure; rare earth coordination complex; fluorescence

收稿日期: 2013-08-06。收修改稿日期: 2013-10-31。

国家自然科学基金(No.21103021, 21171037)、福建省自然科学基金(No. 2008I0013)、福建省教育厅 A 类(No.JA12071)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: shenlin@fjnu.edu.cn; 会员登记号: S060018626M。

目前镧系金属离子的配位化合物因为其特殊的拓扑结构、光磁性质和广泛应用而倍受关注^[1-6],稀土化合物的这些特殊用途要实现其实际应用,关键是要把它们进行器件化,而合成和设计一维与多维稀土配位聚合物是实现器件化的关键。随着超分子化学的发展,利用晶体工程技术,对镧系金属离子与有机配体进行自组装已成为配位化学研究的一个新的领域^[7-10]。稀土配合物的形成受到诸多条件的影响,如配体的性质、金属盐和配体的比例、反应条件等。因此,在合成稀土金属配合物时配体的选择十分重要。芳香羧酸^[11-13]、氮杂环羧酸^[14-16]以及有机磷酸^[17]等含氮、氧的多齿配体由于骨架比较稳定、羧基的配位模式灵活多变、配位能力强等优点倍受化学家的青睐,已在稀土配位聚合物的设计和合成中得到了广泛的应用。邻苯二乙酸配体包含刚性的苯环平面和柔性的乙酸基团,用于构筑配位聚合物时有望得到具新颖拓扑类型的结构。本文在水热条件下,通过稀土氧化物(Ln_2O_3)与邻苯二乙酸(H_2pda)反应得到两个三维的具 stp 拓扑构型的稀土金属配位聚合物 $\{[\text{Ln}_2(\text{pda})_3(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{Ln}=\text{Nd}(\mathbf{1}), \text{La}(\mathbf{2})$)。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

邻苯二乙酸购于 Alfa-Aesar 公司,稀土氧化物(Ln_2O_3) ($\text{Ln}=\text{Nd}(\mathbf{1}), \text{La}(\mathbf{2})$), 购于天津市丰越化学品有限公司,均为分析纯。实验用水均为一次蒸馏水。

NICOLET-5700 FTIR 傅立叶变换红外光谱仪(KBr 压片, $4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$) (美国 Nicolet 公司); vario EL III 元素分析仪(德国 elementar 公司); Bruker Smart Apex II CCD 单晶衍射仪(德国 Bruker 公司); METTLER TGA/SDTA851 傅立叶红外热重分析联用仪(瑞士 Mettler-Toledo 公司), Edinburgh FL/FS 920 TCSPC 荧光分析仪(英国 Edinburgh 公司)。

1.2 化合物的合成

1.2.1 $\{[\text{Nd}_2(\text{pda})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n(\mathbf{1})$ 的合成

将 Nd_2O_3 (0.168 g, 0.5 mmol), 邻苯二乙酸(H_2pda , 0.097 g, 0.5 mmol), H_2O (10 mL) 混合搅拌 30 min, 然后密封于具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 置于程序控温的反应炉中, 加热到 $170\text{ }^\circ\text{C}$, 并持续 3 d, 然后以 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 的速率降到室温, 过滤并洗涤得到化合物 **1** 的无色柱状晶体(产率: 约 34%)。元素分析值分别如下: 计算值(%): C, 56.15; H, 4.68; N, 17.24, 实测值(%): C, 55.87; H, 5.01; N, 17.83。IR (solid KBr pellet, ν/cm^{-1}): 3 592s, 3 341s, 1 564s, 1 414s, 1 268s, 1 210s, 948m, 868w, 725s, 693m, 648m, 623s, 573w。

1.2.2 $\{[\text{La}_2(\text{pda})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n(\mathbf{2})$ 的合成

化合物 **2** 的合成与 **1** 的合成相似, 仅以 La_2O_3 (0.163 g, 0.5 mmol) 代替 Nd_2O_3 , 得到无色柱状晶体。(产率: 约 28%)。元素分析值分别如下: 计算值(%): C, 56.15; H, 4.68; N, 17.24, 实测值(%): C, 55.87; H, 5.01; N, 17.83。IR (solid KBr pellet, ν/cm^{-1}): 3593s, 3350s, 1563s, 1 403s, 1 268s, 1 210m, 979m, 947w, 860m, 724s, 691m, 647m, 623m, 574w。

1.3 晶体结构的测定

选取大小为 $0.40\text{ mm}\times 0.10\text{ mm}\times 0.10\text{ mm}$ (化合物 **1**) 和 $0.35\text{ mm}\times 0.12\text{ mm}\times 0.10\text{ mm}$ (化合物 **2**) 的晶体包胶后直接粘在玻璃丝上, 在带有石墨单色器的 Bruker Smart Apex II CCD 衍射仪上进行衍射实验。用 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$) 和 $\omega/2\theta$ 扫描方式收集晶体的衍射数据($T=293\text{ K}$)。衍射数据用 TEXSAN 程序还原^[18], 用 LP 因子和 multi-scan 吸收校正。晶体结构由直接法解出。对所有非氢原子的坐标和各向异性温度因子进行最小二乘法修正。化合物中的氢原子坐标由理论计算确定。氢原子的坐标和各向同性温度因子参加最小二乘法修正。结构精修采用的权重方案为 $w=[\sigma^2(F_o^2)+(AP)^2+BP]^{-1}$ (化合物 **1**: $A=0.035\,4, B=11.15$; 化合物 **2**: $A=0.100\,0, B=0.00$), 其中 $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ 。所有的计算均采用 SHELX-97 程序^[19]进行。化合物的晶体学参数列于表 1, 化合物 **1** 的主要键长键角数据列于表 2。

CCDC: 953279, **1**; 952811, **2**。

表 1 化合物 **1** 和 **2** 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for compound **1** and **2**

	1	2
Formula	$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{Nd}_2\text{O}_{16}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{La}_2\text{O}_{16}$
Formula weight	937.04	926.38
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$C2/c$	$C2/c$

Continued Table 1

a / nm	2.629 06(18)	2.627 1(14)
b / nm	1.611 72(11)	1.614 9(8)
c / nm	0.783 27(5)	0.796 6(4)
β / ($^{\circ}$)	93.173(5)	92.850(9)
V / nm ³	3.313 9(4)	3.375(3)
Z	4	4
D_c / (g·cm ⁻³)	1.878	1.823
μ / mm ⁻¹	3.173	2.570
$F(000)$	1 840	1 816
θ range / ($^{\circ}$)	2.53, 25	2.52, 27.51
Index ranges	-30~-31; -19~-19; -9~-9	-33~-29; -20~-20; -10~-10
R_{int}	0.017 5	0.050 5
Reflens collected	10 357	13 315
Unique reflens	2 912	3 837
Observed reflens	2 738	3 452
Parameters	219	218
GOOF	1.053	1.055
R/wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.022 6/0.060 9	0.046 6/0.141 6

$$R = (|F_o| - |F_c|) / |F_o|; \quad wR = \{[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$$

表 2 化合物 1 的主要键长(nm)和主要键角($^{\circ}$)Table 2 Selected bond lengths(nm) and bond angles($^{\circ}$) of compound 1

Nd(1)-O(3A)	0.236 3(2)	Nd(1)-O(5A)	0.245 7(2)	Nd(1)-O(2B)	0.246 9(2)
Nd(1)-O(4)	0.249 7(2)	Nd(1)-O(7)	0.251 2(2)	Nd(1)-O(5)	0.252 3(2)
Nd(1)-O(2C)	0.253 9(2)	Nd(1)-O(1C)	0.255 8(2)	Nd(1)-O(6)	0.256 3(3)
O(3A)-Nd(1)-O(5A)	78.68(8)	O(3A)-Nd(1)-O(2B)	74.07(9)	O(5A)-Nd(1)-O(2B)	69.31(8)
O(3A)-Nd(1)-O(4)	142.87(8)	O(5A)-Nd(1)-O(4)	74.26(8)	O(2B)-Nd(1)-O(4)	72.85(8)
O(3A)-Nd(1)-O(7)	75.70(9)	O(5A)-Nd(1)-O(7)	136.11(9)	O(2B)-Nd(1)-O(7)	133.67(9)
O(4)-Nd(1)-O(7)	140.95(8)	O(3A)-Nd(1)-O(5)	134.11(8)	O(5A)-Nd(1)-O(5)	104.63(8)
O(2B)-Nd(1)-O(5)	150.79(8)	O(4)-Nd(1)-O(5)	78.00(8)	O(7)-Nd(1)-O(5)	71.12(9)
O(3A)-Nd(1)-O(2C)	127.36(8)	O(5A)-Nd(1)-O(2C)	151.47(8)	O(2B)-Nd(1)-O(2C)	103.90(8)
O(4)-Nd(1)-O(2C)	77.27(8)	O(7)-Nd(1)-O(2C)	69.14(8)	O(5)-Nd(1)-O(2C)	67.20(8)
O(3A)-Nd(1)-O(1C)	81.41(9)	O(5A)-Nd(1)-O(1C)	138.92(8)	O(2B)-Nd(1)-O(1C)	70.81(8)
O(4)-Nd(1)-O(1C)	102.95(9)	O(7)-Nd(1)-O(1C)	70.63(9)	O(5)-Nd(1)-O(1C)	114.98(8)
O(2C)-Nd(1)-O(1C)	50.80(8)	O(3A)-Nd(1)-O(6)	89.38(9)	O(5A)-Nd(1)-O(6)	72.61(8)
O(2B)-Nd(1)-O(6)	140.68(8)	O(4)-Nd(1)-O(6)	105.93(9)	O(7)-Nd(1)-O(6)	72.09(10)
O(5)-Nd(1)-O(6)	50.84(8)	O(2C)-Nd(1)-O(6)	114.28(8)	O(1C)-Nd(1)-O(6)	142.72(9)

Symmetry codes: A: $x, -y+1, z-1/2$; B: $-x+1/2, -y+1/2, -z$; C: $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$

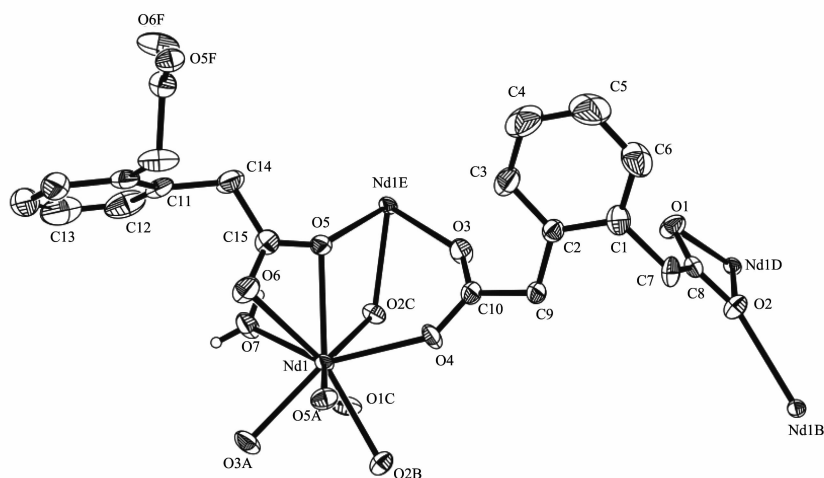
2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

X-射线单晶衍射结构分析结果表明, 化合物 1 和 2 均结晶于单斜晶系, $C2/c$ 空间群, 它们属于异

质同晶化合物。本文仅描述化合物 1 的结构作为代表。该化合物是由邻苯二乙酸配体连接 Nd^{3+} 离子形成三维网络结构。

如图 1 所示, 化合物 1 结构的不对称单元中包含 1 个 Nd^{3+} 离子, 1.5 个 pda^{2-} 配体, 1 个结晶水分子



Symmetry codes: A: $x, -y+1, z-1/2$; B: $-x+1/2, -y+1/2, -z$; C: $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; D: $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$; E: $x, -y+1, z+1/2$; F: $-x, y, -z+1/2$; Some of H atoms are omitted for clarity

图1 化合物1中 Nd^{3+} 离子的配位环境图

Fig.1 Coordination environments for Nd^{3+} ion in 1

和1个游离水分子。化合物中 Nd^{3+} 离子为九配位,处于畸变的单盖帽的四方反棱柱配位几何构型环境中。与 Nd^{3+} 离子配位的原子分别是来自6个不同 pda^{2-} 配体上的8个羧基氧原子和1个配位水分子。 $\text{Nd}-\text{O}$ 键长在 0.236 3(2)-0.256 3(3) nm 范围内。化合物中的 H_2pda 配体上的2个羧基均去质子化形成负二价离子 pda^{2-} , pda^{2-} 采取2种不同的配位模式。其一是配体(L1)上的2个羧基分别以 $\mu^2-\eta^1:\eta^1$ -桥联配位方式和 $\mu^2-\eta^2:\eta^1$ -桥联配位方式连接4个 Nd^{3+} 离子;其二是配体(L2)上的2个羧基均采用 $\mu^2-\eta^2:\eta^1$ -桥联配位模式与4个 Nd^{3+} 离子配位。化合物中,L1配

体通过的它的2个羧基将相邻的 Nd^{3+} 离子连接形成沿 bc 平面延伸的二维层状结构(如图2所示),而层与层之间进一步通过 L2 配体连接形成 3D 框架结构(图3)。化合物1的结构还可以看作是 L1 配体上的 O3 原子连接相邻的 Nd^{3+} 离子形成沿 c 轴方向延伸的 $-\text{Nd}-\text{O}-\text{Nd}-$ 一维 Zigzag 链 (相邻 $\text{Nd}\cdots\text{Nd}$ 之间的距离约为 0.410 4 nm), L1 配体沿 b 轴方向连接相邻 1D 链形成 2D 层状结构(相邻链间的 $\text{Nd}\cdots\text{Nd}$ 间最短距离为 0.784 0 nm), 最后 L2 配体沿 a 轴方向将相邻 2D 层连接形成 3D 网络结构(相邻层之间的 $\text{Nd}\cdots\text{Nd}$ 间最短距离为 0.942 3 nm)。

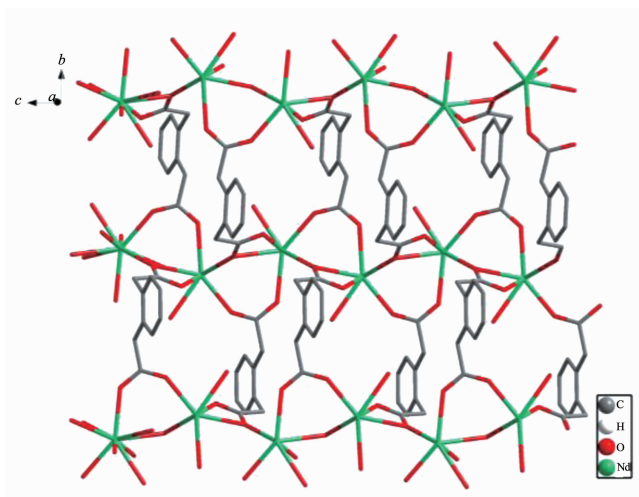


图2 L1 连接 Nd^{3+} 离子形成的 2D 平面

Fig.2 D layer formed by L1 connecting neighboring Nd^{3+}

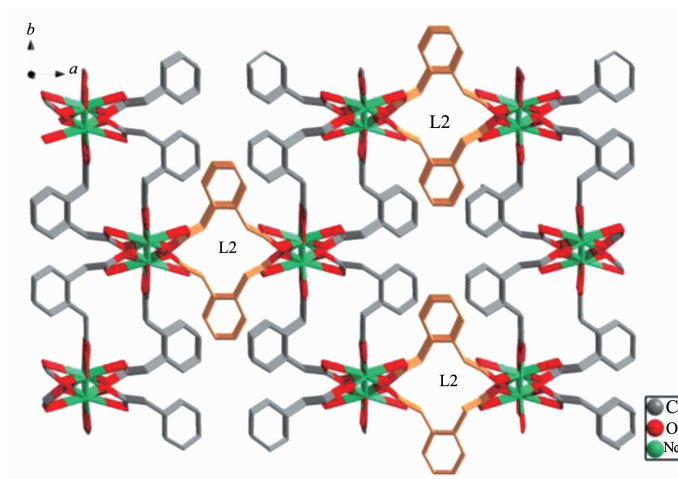


图 3 L2 连接 2D 平面形成 3D 结构

Fig.3 2D layer further extend to 3D structure through L2

表 3 化合物 1 的氢键键长和键角数据

Table 3 Hydrogen bond lengths and angles in 1

D-H...A	$d(\text{D-H}) / \text{nm}$	$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$\angle(\text{DHA}) / (^\circ)$
O7-H7c...O4E	0.084 0	0.196 9	0.279 8	169.00
O7-H7d...O1W	0.084 0	0.192 2	0.274 0	164.53
O1W-H1Wa...O1A	0.084 1	0.231 9	0.290 9	127.57

Symmetry code: A: $x, -y+1, z-1/2$; E: $x, -y+1, z+1/2$

如果将 Nd^{3+} 离子看成 1 个 6 连接的结点, 将 pda^2 配体看成 1 个 4 连接的结点, 则化合物结构可简化为如图 4 所示的 stp 构型的拓扑网络结构, 熊夫里斯符号为 $(4^4.6^2)_3(4^9.6^6)_2$ 。化合物 1 存在 3 种氢

键, 其中 $\text{O7-H7c}\cdots\text{O4E}$ (E: $x, -y+1, z+1/2$) 之间的氢键距离为 0.279 8 nm, $\text{O7-H7d}\cdots\text{O1W}$ 之间的氢键距离为 0.274 0 nm, $\text{O1W-H1Wa}\cdots\text{O1A}$ (A: $x, -y+1, z-1/2$) 之间的氢键距离为 0.274 0 nm。这些氢键使化合

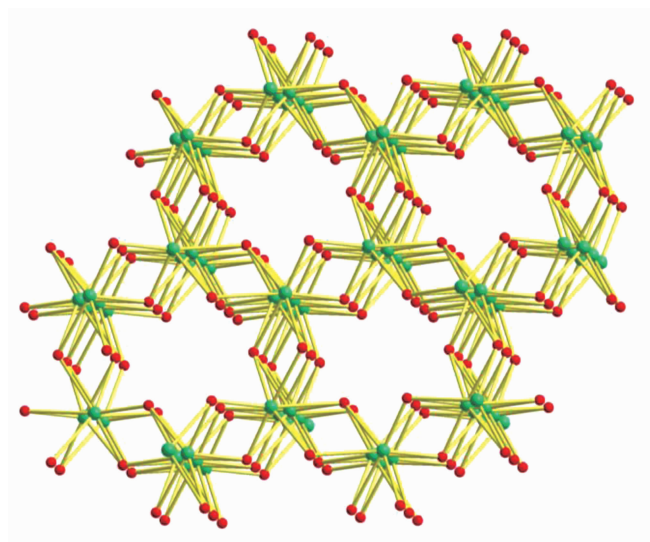


图 4 化合物 1 和 2 的 stp 拓扑结构图

Fig.4 stp-topology diagram for 1 and 2

物的主体框架更趋于稳定。

2.2 红外光谱分析

以 KBr 压片, 在 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内测定化合物的红外光谱。化合物 **1** 和 **2** 在 $3\,590\sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内的宽峰为典型的水分子振动峰。在 $1\,564(\text{1})$ 和 $1\,563\text{ cm}^{-1}(\text{2})$ 处的强吸收峰归属于羰基的不对称伸缩 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 吸收峰。在 $1\,414(\text{1})$ 和 $1\,403\text{ cm}^{-1}(\text{2})$ 处的吸收峰归属于羰基的对称伸缩 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 吸收峰。 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 与 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 峰值的相差 $150(\text{1})$ 和 $160\text{ cm}^{-1}(\text{2})$, 均小于 200 cm^{-1} , 表明化合物中的羧酸根均以双齿的形式配位^[20], 与单晶结构解析结果一致。

2.3 热重分析

在 N_2 气氛下对化合物 **1** 和 **2** 进行热稳定性研究, 以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温, 从 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 。如图 5 所示, 这两个化合物类似的结构在热重分析上表现为相似的热重曲线。化合物 **1** 和化合物 **2** 的第 1 个失重平台分别出现在 $80\sim 225\text{ }^\circ\text{C}$ 范围(实际失重率 7.02%)和 $80\sim 235\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内(实际失重率 7.39%), 均对应于失去 4 个水分子(理论失重率: **1**, 7.68% ; **2**, 7.78%)。化合物 **1** 在 $260\sim 387\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内失重 20.82% , 对应于失去 1 个 $1,2\text{-pda}^2$ 配体(理论值 20.49%), 随后化合物继续失重, 直到彻底分解。化合物 **2** 在 $320\sim 380\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内失重 21.52% , 亦对应于失去 1 个 $1,2\text{-pda}^2$ 配体(理论值 20.73%), 随后化合物继续失重, 直到化合物骨架彻底坍塌。

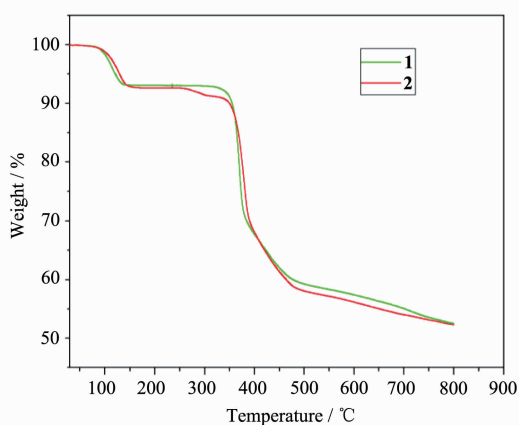


图 5 化合物的热重分析曲线

Fig.5 TG curves of compounds

2.4 常温固态荧光光谱

化合物 **2** 和自由 H_2pda 配体的常温固态荧光光谱测试结果如图 6 所示。结果显示在 320 nm 波长激发下, 化合物 **2** 和自由配体均在 $350\sim 600\text{ nm}$ 范

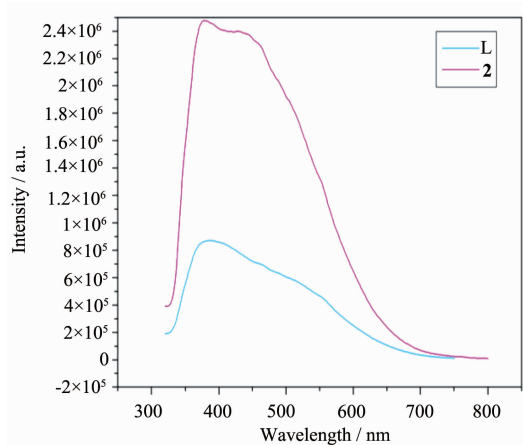


图 6 配体和化合物 **2** 的室温固态荧光光谱图

Fig.6 Emission spectra for ligand and **2** in the solid state

围内出现了的荧光发射宽峰。其中自由配体的最大发射峰位于 385 nm 处, 为配体内部的电荷跃迁(LLCT)引起的。化合物 **2** 的发射峰位置与配体相近但强度大大强于自由配体的发射峰强度, 可能是由于自由配体形成配合物后, 刚性增强所致。

参考文献:

- [1] James S L. *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, *32*:276-288
- [2] Bo Q B, Sun G X, Geng D L. *Inorg. Chem.*, **2009**, *49*:561-571
- [3] Fischer R A, Woll C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47* (43): 8164-8168
- [4] Huang, Y G, Jiang F L, et al. *J. Solid State Chem.*, **2009**, *182*:215-222
- [5] Reineke T M, Eddaoudi M, O'Keeffe M, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38* (17):2590-2594
- [6] WANG Chun-Yan(王春燕), WU Xiao-Shuo(吴小说), LI Xia(李夏). *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2008**, *24* (5):781-784
- [7] Soares-Santos P C R, Cunha-Silva L, Paz F A A. et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008**, *8* (7):2505-2516
- [8] Zhang Z H, Shen Z L, Okamura T, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2005**, *5* (3):1191-1197
- [9] LIU Jing(刘静), WANG Min(王敏), ZHANG Zhen-Wei(张振伟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2012**, *28* (1):50-54
- [10] Yuan G, Shao K Z, Du D Y, et al. *CrystEngComm*, **2012**, *14*: 1865-1873
- [11] Chen L J, Su J B, Huang R B, et al. *Dalton Trans.*, **2011**, *40*:9731-9736
- [12] He X, Lu X P, Li M X, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2013**, *13*: 1649-1654

- [13]Chen L J, Wu X Y, Zhai Q G, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**,**10**:1457-1460
- [14]Zhang F W, Li Z F, Ge T Z, et al. *Inorg. Chem.*, **2010**,**49**: 3776-3788
- [15]LIN Pei-Xi(林培喜), KANG Xin-Ping(康新平), AN Zhe(安哲). *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2011**,**27** (7):1446-1450
- [16]LU Wen-Guan(卢文贯), LIU Hong-Wen(刘宏文). *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2010**,**26**(8):1450-1456
- [17]LUAN Guo-You(栾国有), WANG Ming-Hui(王明辉), WANG En-Bo(王恩波), et al. *Chinese J. Molecular Science* (分子科学通报), **2001**,**17**(2):121-123
- [18]Rigaku Molecular Structure Corporations, *TEXSAN, Version* 1.10. MSC. 9009 New Trails Drive, The Woodlands, TX77381-5209, U.S.A. **1999**.
- [19]Sheldrick G M. *SHELX-97 Program for Refinement of Crystal Structure*. University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [20]Chen X M, Liu G F. *Chem. Eur. J.*, **2002**,**20**:4811-4817