

一个基于 β -[Mo₈O₂₆]和 5-(3-吡啶基)-四唑桥连的二核镍配合物构筑的无机-有机杂化化合物

高鹤芸¹ 黄惠娟¹ 杨明星^{*,1,2} 林 深^{*,1,2} 陈丽娟²

(¹ 福建师范大学化学与化工学院, 福州 350007)

(² 福建物质结构研究所结构化学国家重点实验室, 福州 350002)

摘要: 通过水热合成了一种有机-无机杂化化合物[Ni₄(3-Hpt)₆(H₂O)₁₀Mo₈O₂₆]·Mo₈O₂₆·10H₂O(3-Hpt=5-(3-吡啶基)-四唑), IR 和 X-射线单晶衍射实验测定和结构解析结果表明, 该化合物是由双支撑形结构的[Ni₄(3-Hpt)₆(H₂O)₁₀Mo₈O₂₆]阳离子, β 构型[Mo₈O₂₆]簇阴离子及晶格水组成的。在阳离子中, β 构型[Mo₈O₂₆]簇通过中心对称的 2 个端基氧与 2 个双核配阳离子[Ni₂(3-Hpt)₃(H₂O)₅]⁴⁺的镍原子配位形成双支撑形结构。将所得化合物制成碳糊电极(1-CPE), 该电极在酸性水溶液中对亚硝酸根, 溴酸根的还原有较好的催化活性。

关键词: 多钼酸; 晶体结构; 电催化

中图分类号: O614.81·3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)08-1757-06

DOI: 10.11862/CJIC.2014.282

An Organic-inorganic Hybrid Compound Constructed by β -[Mo₈O₂₆] Cluster and 5-(3-Pyridyl)-1H-tetrazole Bridged Dinuclear Nickel Complex

GAO He-Yun¹ HUANG Hui-Juan¹ YANG Ming-Xing^{*,1,2} LIN Shen^{*,1,2} CHEN Li-Juan^{1,2}

(¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Fujian Normal University, Fuzhou 350108, China)

(²State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China)

Abstract: An organic-inorganic hybrid compound [Ni₄(3-Hpt)₆(H₂O)₁₀Mo₈O₂₆]·Mo₈O₂₆·10H₂O (3-Hpt=5-(3-Pyridyl)-1H-tetrazole) has been hydrothermally synthesized and structurally characterized by single-crystal X-ray diffraction and IR analysis. The compound consists of one [Ni₄(3-Hpt)₆(H₂O)₁₀Mo₈O₂₆]⁴⁺ cations, one β -[Mo₈O₂₆]⁴⁻ anion and ten water molecules of crystallization. The β -[Mo₈O₂₆] cluster in cation fragment is covalently linked by binuclear complex [Ni₂(3-Hpt)₃(H₂O)₅]⁴⁺ to form bisupporting polyoxometalate cations. A 3D supramolecular architecture is formed by hydrogen-bonding among the cations, anion and lattice water. Furthermore, the compound bulk-modified carbon-paste electrode (1-CPE) displays good electrocatalytic activity toward the reduction of NaBrO₃ and NaNO₂. CCDC: 943879.

Key words: polyoxomolybdate; crystal structure; electrocatalysis

多金属氧酸盐-有机杂化材料作为一类新型复合材料在催化、导电、磁性、光致变色、非线性光学

材料及生物制药等领域具有广阔的应用前景^[1]。这类化合物的制备是现代化学分子设计的重要内容。

收稿日期: 2013-06-11。收修改稿日期: 2014-03-12。

国家自然科学基金(No.21171037), 福建省科技厅重点项目(No.2008I0013), 2012 年国家级大学生创新创业训练计划项目资助。

*通讯联系人。E-mail: shenlin@fjnu.edu.cn, mx_zn@163.com; 会员登记号: S06001826M(林深), S06N0970M1006(杨明星)。

多钼酸盐作为多金属氧酸盐的一个分支,它具有丰富的结构类型,在固态和溶液中有簇状、链状、层状结构类型。簇状由双核到八核,相同核数的钼簇由于结合不同个数氧还表现许多不同结构,含相同原子数的钼簇还有许多不同的异构体。对于链状、层状结构,不同的构筑单元又可得到不同的结构。由于钼-氧化合物丰富多样的结构类型,以多钼酸作为无机结构单元用来构筑多金属氧酸盐-有机杂化材料是目前多酸化学的一个重要研究方向^[2-3]。由于多酸阴离子带负电荷,在合成无机有机杂化材料时通常选用中性的含氮有机物作为配体。由于四唑衍生物配体具有很强的配位能力。近年来,用它来合成多金属氧酸盐的有机-无机杂化材料的研究引起了人们的关注。目前以钼氧化合物作为无机构筑单元,四唑衍生物为有机组分已合成得到许多结构新颖,性能独特的化合物^[3],在所得化合物中引入的第二过渡金属阳离子多为银、铜、钴、锰离子。以镍作为的第二过渡金属阳离子的化合物还未见文献报道。

多钼酸盐通过改变引入的第二过渡金属阳离子的种类,可以调变其表面电荷密度和氧化还原性能,它可在温和条件下实现快速、连续、可逆的单电子和双电子反应等特性。因此多钼酸盐的多金属氧酸盐及其衍生物兼具氧化还原催化和 Brønsted 酸催化性能,可作为电催化剂^[4-5]、光催化剂^[6-7]、氧化还原催化剂和酸催化剂^[8-11]。本文合成了多钼酸盐的有机-无机杂化化合物 $[\text{Ni}_4(3\text{-Hpt})_6(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{Mo}_8\text{O}_{26}]\cdot\text{Mo}_8\text{O}_{26}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (3-Hpt=5-(3-吡啶基)-四唑),通过 IR、X-射线单晶衍射实验确定了化合物的晶体结构,并将此化合物制成碳糊电极,对其电化学行为与电催化性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

3-胍基吡啶(优级纯)购于 Alfa-Aesar 公司、氯化锌、氢氧化钠、浓盐酸、叠氮化钠、异丙醇、三氧化钼、 $\text{Ni}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 均为分析纯,实验用水均为一次蒸馏水。NICOLET-5700 FT-IR 傅立叶变换红外光谱仪(KBr 压片,4 000~400 cm^{-1})(美国 Nicolet 公司);vario EL III 元素分析仪(德国 elementar 公司);Rigaku RAPID Weissengberg IP 型单晶衍射仪;TGASDTA851 热分析仪;Rigaku DMAX2500 粉末衍射仪;CHI660 电化学工作站(上海辰华仪器公司),

改性的碳糊电极作为工作电极,铂丝电极作为辅助电极,银/氯化银为参比电极。

1.2 标题化合物的合成

首先按文献^[12]的方法合成配体(3-Hpt),然后将合成的配体 3-Hpt(0.029 g,0.2 mmol)、 MoO_3 (0.116 g,0.8 mmol)、 $\text{Ni}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.050 g,0.2 mmol)和 5 mL 水搅拌混合,并密封于具有聚四氟乙烯内衬的 18 mL 不锈钢反应釜中,置于程序控温的反应炉中,8 h 内升至 160 $^{\circ}\text{C}$,并持续 3 d,然后以 3 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 的速率降到室温。经过滤,得到蓝色晶体(产率:约 58%)。元素分析值分别如下:根据化学式 $\text{H}_{70}\text{N}_{30}\text{C}_{36}\text{O}_{72}\text{Mo}_{16}\text{Ni}_4$ 计算值(%):C,11.24;H,1.84;N,10.93;实测值(%):C,11.48;H,1.94;N,10.85。IR(solid KBr pellet, ν/cm^{-1}):3 420s,1 627s,1 570m,1 490m,1 461m,1 385m,1 322w,1 264w,1 215w,1 143w,1 112w,1 076w,1 043w,1 015w,967s,914 sm,841s,813m,711s,669s,558m,525m,475m。

1.3 晶体结构的测定

选取大小合适的配合物晶体,在带有石墨单色器的 Rigaku 18KWRAXIS-RAPID Weissenberg Imaging Plate 衍射仪上进行衍射实验。用 $\text{Mo } K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)和 ω 扫描方式,在一定的 θ 范围内收集到独立衍射点($R_{\text{int}}=0.028\ 0$),其中 $I>2\sigma(I)$ 的可观测点用于结构修正。衍射数据用 TEXSAN 程序进行还原处理,衍射强度经 L_p 因子和 Ψ 吸收校正。晶体结构由直接法和差值 Fourier 合成法解出。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。配合物的所有氢原子坐标由理论计算或差值 Fourier 分析找出,氢原子的坐标和各向同性温度因子参加最小二乘法修正。配合物采用的权重方案分别为 $w=[\sigma^2(F_o^2)+(0.073\ 7P)^2+3.33P]^{-1}$ 和 $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$,所有的计算均采用 SHELX-97^[13]程序进行。化合物的晶体学参数列于表 1。

CCDC:943879。

1.4 碳糊电极的制备

石墨碳糊电极的制备:称取 30 mg 标题化合物,在 3 mL 无水乙醇中超声分散 20 min,向此悬浊液中加入 0.5 g 石墨粉,继续超声分散 10 min,然后将此化合物置于真空烘箱中 50 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 2 h。将烘干后的混合物在研钵中研磨 10 min,加入 0.5 mL 液体石蜡,用玻璃棒搅拌均匀。将所得混合物装入内径 3 mm 的石墨管中,所得碳糊电极的表面用称量纸擦平,电极端石蜡碳糊层的厚度约 1 mm。所制得的

表 1 标题化合物的晶体学数据

Table 1 Crystal data and structure refinements for the title compound

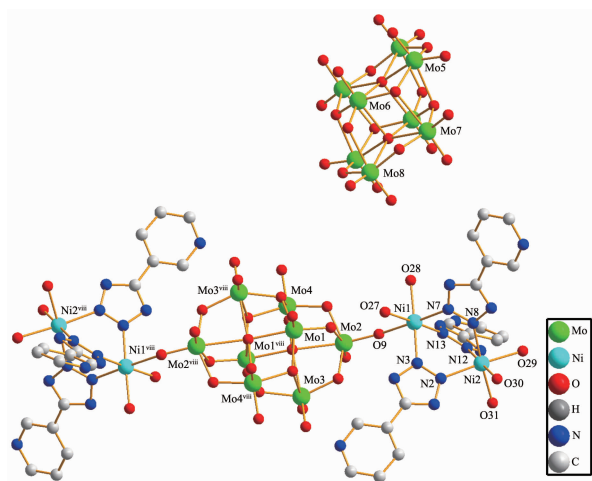
Empirical formula	C ₃₆ H ₆₂ Mo ₁₆ N ₃₀ Ni ₄ O ₇₂	μ / mm^{-1}	2.899
Formula weight	3 835.02	$F(000)$	1 846
Crystal system	triclinic	$\theta_{\text{min}}, \theta_{\text{max}} / (^{\circ})$	2.85~25.50
Space group	$P\bar{1}$	h	-16→16
a / nm	1.368 3(2)	k	-17→15
b / nm	1.429 3(3)	l	-17→17
c / nm	1.445 4(3)	R_{int}	0.028 0
$\alpha / (^{\circ})$	82.908(6)	Reflens collected	16 219
$\beta / (^{\circ})$	65.022(4)	Unique reflens	8 757
$\gamma / (^{\circ})$	69.752(4)	Observed reflens	8 186
V / nm^3	2.403 1(7)	Parameters	772
Z	1	GOOF	1.055
$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	2.650	R_1, wR_2	0.032 6, 0.088 9

电极简称为1-CPE。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

X-射线衍射实验数据解析结果表明该化合物是由双支撑形结构的 $[\text{Ni}_4(3\text{-Hpt})_6(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ 阳离子, β 构型 $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ 簇阴离子及晶格水组成的。如图1所示, β 构型 $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ 簇单元通过中心对称的2个端基氧原子与2个双核配阳离子 $[\text{Ni}_2(3\text{-Hpt})_3(\text{H}_2\text{O})_5]^{4+}$ 中的镍原子配位形成双支撑形结构的配阳离子。其



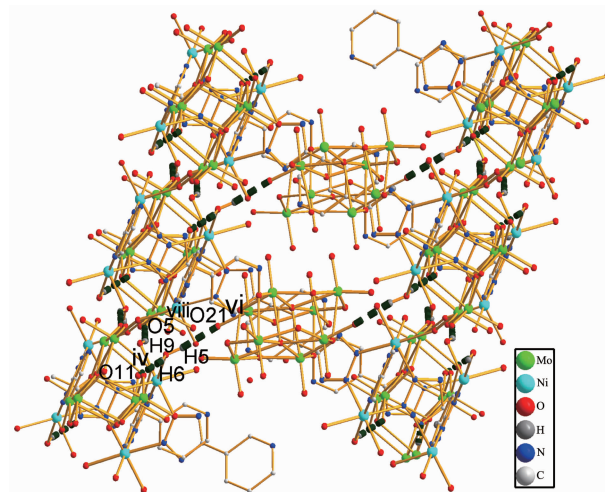
Uncoordinated waters and the hydrogen atoms are omitted for clarity; Symmetry code: $^{\text{viii}} -x+3, -y-1, -z-1$

图1 $[\text{Ni}_4(3\text{-Hpt})_6(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot \text{Mo}_8\text{O}_{26} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构

Fig.1 Crystal Structure of $[\text{Ni}_4(3\text{-Hpt})_6(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot \text{Mo}_8\text{O}_{26} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ showing 30% probability thermal ellipsoids

中, $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ 簇阴离子是通过8个 $[\text{MoO}_6]$ 八面体共边连接形成典型 β -型八钼酸盐,与钼原子配位的有4种氧:14个端氧(O),6个 μ_2 氧,4个 μ_3 氧,2个 μ_5 氧,键长范围从最短的端氧O-Mo键的0.1678(4) nm到最长 μ_2 O-Mo键的0.244 3(4) nm。标题化合物的O-Mo键长和Mo-O-Mo键角与文献^[3a]报道的 β - $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ 相近。

Ni的二聚体是由2个Ni离子、3个间吡啶四唑配体及5个配位水组成。有机配体采取 μ_2 桥连配位方式,提供2个相邻N分别与Ni配位,与2个镍配位的3个配体像风扇的3个叶片,其二面角分别

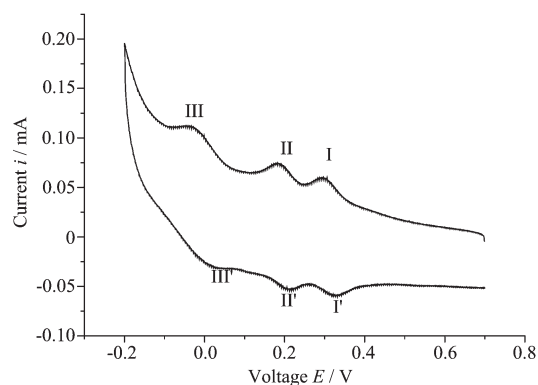


O29-H6...O11^{iv} ($^{\text{iv}} x+2, -y-1, -z$); O31-H9...O5^{viii} ($^{\text{viii}} -x+3, -y-1, -z-1$) and O29-H5...O21^{vi} ($^{\text{vi}} -x+1, -y, -z$); H atoms not participating in interactions have been omitted for clarity

图2 标题化合物中由氢键连接的三维超分子结构
Fig.2 3D supramolecular structure formed by hydrogen bonding

为 55.03° 、 61.03° 、 65.44° , 2 个镍原子 $\text{Ni1}\cdots\text{Ni2}$ 原子间距为 $0.369\ 2\ \text{nm}$ 。Ni1 是由有机配体的 3 个 N, $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ 簇阴离子的 1 个端氧及 2 个配位水的 O 完成较规则的六配位八面体构型, 而 Ni2 是与有机配体的 3 个 N 及 3 个配位水的 O 配位形成八面体配位构型。分别与每个 Ni 原子共面的 4 个原子的共面性均较好, 最小二乘平面的平均偏差为 $0.001\ 96\sim 0.000\ 02\ \text{nm}$ 。相应的 Ni-N 键长为 $0.204\ 7(5)\sim 0.209\ 2(5)\ \text{nm}$, Ni-O 键长为 $0.205\ 9(4)\sim 0.211\ 0(4)\ \text{nm}$ 。由以上数据可知 Ni 离子与配位原子接近于理想的八面体配位构型。

化合物中存在游离的 β 构型 $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ 簇阴离子及晶格水。双支撑形结构的配阳离子、游离的 β 构型 $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ 簇阴离子和游离的水分子之间存在丰富的氢键。取 $d(\text{H}\cdots\text{O})$ 值在 $0.193\ 0\ \text{nm}$ 范围内的氢键作图(图 3), 其中 $[\text{Ni}_4(3\text{-Hpt})_6(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4+}$ 阳离子之间通过配位水与相邻阳离子中的 Mo_8O_{26} 簇端基氧形成的氢键 $\text{O29-H6}\cdots\text{O11}^{\text{iv}}$ 、 $\text{O31-H9}\cdots\text{O5}^{\text{viii}}$ 。 $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}]$ 阴离子填充在由上述的二维层之间, 并通过配位水与相邻的 Mo_8O_{26} 簇阴离子的端基氧形成



$0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{Na}_2\text{SO}_4$ and $1.0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{H}_2\text{SO}_4$; scan rate: $250\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

图 3 1-CPE 在溶液中的循环伏安图

Fig.3 CV of 1-CPE in solutions

的强氢键($\text{O29-H5}\cdots\text{O21}^{\text{iv}}$)作用得到三维超分子结构。三维超分子结构中除了上述的氢键外, 还存在着其它类型的氢键(见表 2)。化合物中氢键的存在对此化合物的稳定起着较重要的作用。

2.2 1-CPE 的电催化性能

把标题化合物制成碳糊电极, 测定其循环伏安曲线如图 4 所示。

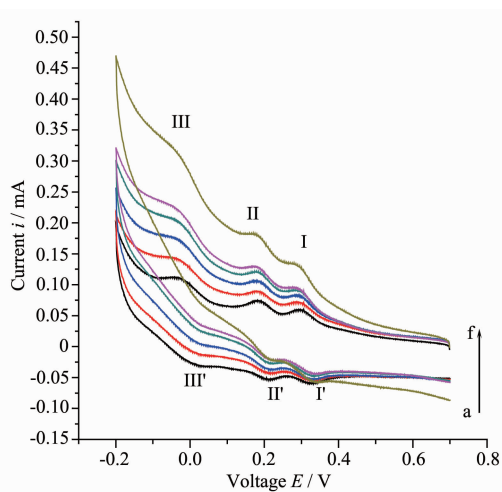
表 2 标题化合物的氢键键长和键角数据

Table 2 Hydrogen bond lengths and angles in the title compound

D-H $\cdots$ A	$d(\text{D-H}) / \text{nm}$	$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$\angle(\text{DHA}) / (^\circ)$
$\text{O27-H1}\cdots\text{O6}^{\text{i}}$	0.084 1	0.197 1	0.280 0	168.48
$\text{O27-H2}\cdots\text{O14}^{\text{ii}}$	0.084 0	0.199 7	0.281 7	165.11
$\text{O28-H3}\cdots\text{O5W}^{\text{iii}}$	0.082 0	0.223 8	0.304 8	169.35
$\text{O29-H5}\cdots\text{O21}^{\text{vi}}$	0.843	0.191 3	0.273 5	164.30
$\text{O29-H6}\cdots\text{O11}^{\text{iv}}$	0.840	0.190 8	0.271 3	160.26
$\text{O30-H7}\cdots\text{O3W}^{\text{vii}}$	0.816	0.203 0	0.280 7	153.94
$\text{O30-H8}\cdots\text{O2W}$	0.818	0.198 7	0.275 5	161.22
$\text{O31-H9}\cdots\text{O5H}^{\text{viii}}$	0.822	0.192 9	0.271 9	161.22
$\text{O31-H10}\cdots\text{O29}$	0.818	0.254 6	0.303 4	119.49
$\text{O31-H10}\cdots\text{N11}^{\text{ix}}$	0.818	0.269 0	0.338 5	143.9
$\text{O3W-H15}\cdots\text{O2W}^{\text{x}}$	0.739	0.249 2	0.314 4	148.13
$\text{O4W-H17}\cdots\text{O17}$	0.841	0.200 7	0.284 7	175.20
$\text{O4W-H18}\cdots\text{N6}$	0.084 0	0.219 9	0.303 7	175.62
$\text{O5W-H20}\cdots\text{O22}$	0.845	0.212 4	0.280 1	136.82
$\text{O5W-H19}\cdots\text{O12}^{\text{xi}}$	0.851	0.195 7	0.280 2	172.00
$\text{N4-H4A}\cdots\text{O8}$	0.860	0.251 7	0.315 1	131.29
$\text{N11-H11A}\cdots\text{O31}^{\text{ix}}$	0.860	0.258 2	0.338 5	155.84
$\text{O28-H4}\cdots\text{N14}^{\text{v}}$	0.821	0.219 8	0.285 7	137.39
$\text{O28-H4}\cdots\text{O28}^{\text{v}}$	0.821	0.265 2	0.328 9	135.54

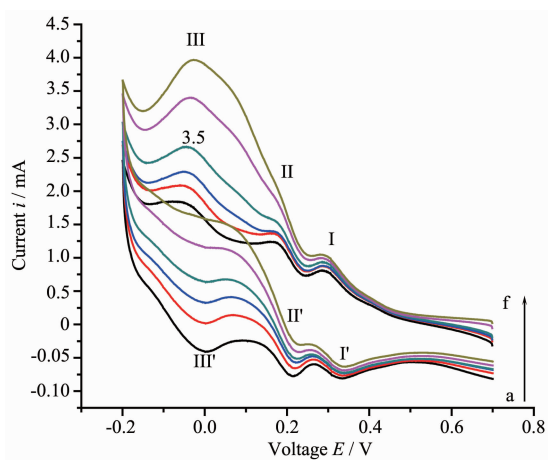
Symmetry code: ⁱ $x, -y, z-1/2$; ⁱⁱ $-x+2, -y, -z$; ⁱⁱⁱ $-x+1, -y, -z+1$; ^{iv} $-x+2, -y-1, -z$; ^v $-x+2, -y-1, -z$; ^{vi} $-x+1, -y, -z$; ^{vii} $x+1, y-1, z$; ^{viii} $-x+3, -y-1, -z-1$; ^{ix} $-x+2, -y-1, -z-1$; ^x $-x+1, -y+1, -z-1$; ^{xi} $x-1, y+1, z+1$.

由图3可观察到,在从-200到+700 mV 电位范围内有3对氧化还原峰 I-I', II-II'和 III-III',其平均峰电位 $E_{1/2}=(E_{pc}+E_{pa})/2$ 分别为 308.75 mV (I-I'), 195.15 mV (II-II'), 15.4 mV (III-III'),这3对氧化还原峰分别对应于钼的3个双电子转移过程^[10-11]。由此可见该化合物有较好的电化学活性,可对其电催化活性做进一步研究。我们选择 NaNO₂ 和 NaBrO₃ 作为底物来研究 1-CPE 的催化活性,对亚硝酸盐的催化如图4所示,随着 NaNO₂ 浓度的增加,II、III还原峰电流明显增大,而与之相应的氧化峰



Electrolyte: 0.5 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ and 1.0 mol·L⁻¹ H₂SO₄; Scan rate: 250 mV·s⁻¹; $c_{\text{NO}_2^-}$ / (mmol·L⁻¹): (a) 0 (b) 5 (c) 10 (d) 15 (e) 20 (f) 25

图4 1-CPE在不同浓度NaNO₂溶液中的循环伏安图
Fig.4 CV of 1-CPE in different concentrations of NaNO₂



Electrolyte: 0.5 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ and 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄; Scan rate: 100 mV·s⁻¹; $c_{\text{BrO}_3^-}$ / (mmol·L⁻¹): (a) 0 (b) 5 (c) 10 (d) 15 (e) 20 (f) 25

图5 1-CPE在不同浓度NaBrO₃溶液中的循环伏安图
Fig.5 CV of 1-CPE in different concentrations of NaBrO₃

电流明显减小,表明该修饰电极 1-CPE 在酸性水溶液中对亚硝酸盐还原有良好的催化活性。1-CPE 对 NaBrO₃ 还原的电催化活性测定由图5所示。由图5可知随着 NaBrO₃ 浓度的增加,II、III还原峰电流明显增大,而与之相应的氧化峰电流明显减小,表明该电极对 NaBrO₃ 的还原也具有较好的电催化效果。

2.3 标题化合物的 TG 分析和 XRD 分析

本实验在高纯氮气(载流速度 45 mL·min⁻¹)下,以 Al₂O₃ 粉为参比物,升温速度为 10 °C·min⁻¹,测试了化合物从室温到 800 °C 的热重曲线(图6)。热重曲线显示,第一步失重台阶在 50~168 °C,此时失重率为 4.97%,与理论失去 5 个结晶水分子相吻合(理论值为 4.68%)。第二步失重在 168~264 °C,失重为 4.72%,是理论失去 5 个配位水相对应(理论值为 4.68%)。第三步失重在 264~715 °C,累积失重为 22.67%,对应失去配体 3-Hpt(理论值为 22.96%),随着温度继续升高,TG 曲线无明显变化,最终的残余物可能为 Ni₂Mo₈O₂₆。此外,为了验证测试所用配合

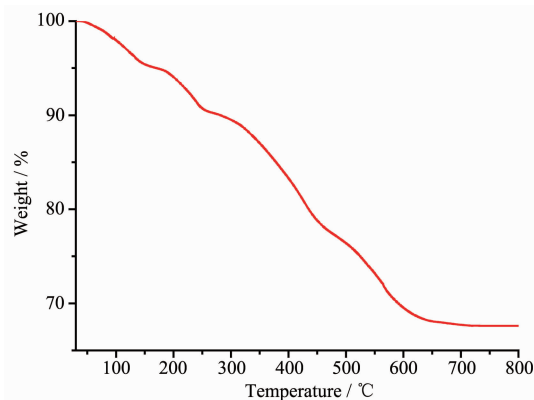


图6 标题配合物的热重曲线

Fig.6 Thermogravimetric curve of the title compound

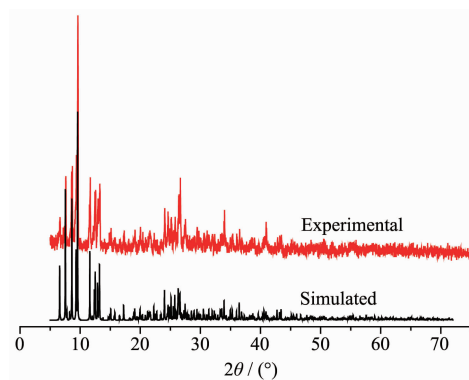


图7 标题配合物的粉末X射线衍射图

Fig.7 Experimental and simulated PXRD spectra of the title compound

物的纯度,我们对配合物进行了粉末 XRD 表征。如图 7 所示,粉末 XRD 图谱与单晶结构模拟图谱基本吻合,表明了所得的化合物基本为纯相。

参考文献:

- [1] (a)Pope M T, Müller A. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1991**,**30**(1): 34-48
(b)Xu L, Qin C, Wang X L, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**(23): 7342-7344
(c)Müller A, Reuter H, Dillinger S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**,**34**(21):2328-2361
(d)Yaghi O M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**,**120**(33):8571-8572
- [2] (a)Kong Z P, Weng L H, Tan D J, et al. *Inorg. Chem.*, **2004**, **43**(18):5676-5680
(b)Hagrman P J, Hagrman D, Zubieta J. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**,**38**(18):2638-2684
(c)Lu C Z, Wu C D, Zhuang H H, et al. *Chem. Mater.*, **2002**, **14**(6):2649-2655
(d)Chen L J, He X, Xia C K, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2006**,**6**(9):2076-2085
- [3] (a)Jones S, Liu H X, O'Connor C C, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2010**,**13**(3):412-416
(b)Dong P, Zhang Q K, Wang F, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2010**,**10**(7):3218-3221
(c)Wu X Y, Dong P, Yu R M, et al. *CrystEngComm*, **2011**, **13**(11):3686-3688
(d)Yang M X, Chen L J, Lin S, et al. *Dalton Trans.*, **2011**,**40**(9):1866-1872
(e)Yang M X, Lin S, Chen L J, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2011**,**14**(10):1652-1655
(f)Tripuramallu B K, Kishore R, Das I S K. *Inorg. Chim. Acta*, **2011**,**368**(1):132-140
- [4] Hu J, Burns R C. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**,**184**(1/2): 451-464
- [5] Song N X, Rhodes C, Bartley J K, et al. *J. Catal.*, **2005**,**236**(2):282-291
- [6] Zhang Y, Li D L, Chen Y, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2009**,**86**(3/4):182-189
- [7] Liu X Z, Lin B Z, He L W, et al. *J. Mol. Struct.*, **2008**,**877**(1/2/3):72-78
- [8] Wang X L, Hu H L, Tian A X. *Cryst. Growth Des.*, **2010**,**10**(11):4786-4794
- [9] Liu H T, He P, Li Z Y, et al. *Electrochem. Commun.*, **2005**, **7**(12):1357-1363
- [10] LUO Ming-Hong(罗明洪), LIN Shen(林深), ZHANG Xiao-Feng(张晓凤), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2010**, **68**(22):2290-2296
- [11] Wang P, Yuan Y, Han Z B. *J. Mater. Chem.*, **2001**,**11**(2): 549-553
- [12] WANG Li-Zhong(王立中), ZHANG Wen-Hua(张文华). *Shanxi Chem. Ind.*(山西化工), **2004**,**24**(3):22-23
- [13] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Refinement*, Göttingen University, Germany, **1997**.