

6-甲基-2,3,5-吡啶三甲酸构筑的两个银配合物的合成、结构与性质

高洪苓 张琴琴 李方方 伊勇玲 王小佳 崔建中*

(天津大学理学院化学系,天津 300072)

摘要:以 6-甲基-2,3,5-吡啶三甲酸,菲咯啉为配体与 AgNO_3 反应,合成出 2 种银配合物 $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{mptc})(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**)和 $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{mptc})(\text{phen})]$ (**2**)(H_3mptc =6-甲基-2,3,5-吡啶三甲酸,phen=菲咯啉),并对其进行了红外光谱分析,元素分析,热重分析,X-射线粉末衍射分析,荧光光谱分析及 X-射线单晶衍射结构分析。配合物 **1** 中的 Ag(I) 采取三配位的配位方式与配体 H_2mptc^- 及 phen 中的 N 原子结合,在 **2** 中,除了 3 个 N 原子配位外,邻位羧基的 O 原子也参与了配位。通过计算得知配合物 **2** 是热力学上更稳定的结构。固体荧光光谱表明,**1** 和 **2** 在 475 nm 左右有最大吸收,相对配体有 75 nm 左右的红移,均可归属于配体到金属间的电荷转移。

关键词: 6-甲基-2,3,5-吡啶三甲酸;银配合物;菲咯啉;荧光性质

中图分类号: O614.122

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)09-2075-06

DOI: 10.11862/CJIC.2014.298

Syntheses, Structures and Properties of Two Silver(I) Complexes Constructed from 6-Methyl-2,3,5-pyridine-tricarboxylic Acid

GAO Hong-Ling ZHANG Qin-Qin LI Fang-Fang YI Yong-Ling WANG Xiao-Jia CUI Jian-Zhong*

(Department of Chemistry, School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Two complexes constructed from 6-methyl-2,3,5-pyridine-tricarboxylic acid, 1,10-phenanthroline and AgNO_3 , namely $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{mptc})(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{mptc})(\text{phen})]$ (**2**) (H_3mptc =6-methyl-2,3,5-pyridine-tricarboxylic acid, phen=1,10-phenanthroline), have been synthesized by the self-assembly reaction and characterized by X-ray diffraction single crystal structure analysis, elemental analysis, IR, PXRD, fluorescence and thermal analysis. In **1**, Ag(I) coordinated to three N atoms from H_2mptc^- and phen. In **2**, Ag(I) is four-coordinated by three N atoms from H_2mptc^- and phen, and one O atom from the H_2mptc^- . Complex **2** is more stable on the thermodynamic consideration than **1**. The solid-state photoluminescence spectra show that the fluorescent emissions of **1** and **2** are at about 475 nm, which can be attributed to the ligand-to-metal charge transition. CCDC: 970053, **1**; 970052, **2**.

Key words: 6-methyl-2,3,5-pyridine-tricarboxylic acid; Silver(I) complex; 1,10-phenanthroline; Fluorescent property

0 引言

原位金属/配体反应的研究是配位化学以及有机化学领域很重要的一部分,其中包括发现新的有机反应、探究反应机理以及合成新颖的配位聚合物^[1]。近年来,探究反应的机理以及反应发生的过程

等方面越来越受到科研工作者的青睐。陈小明等^[2]在溶剂热条件下,通过逐步改变反应的温度和 pH 值,研究了金属氧化的机理,成功的合成出一系列由 Cu(II) 聚合物、到 Cu(I) 和 Cu(II) 混合价态的聚合物再到 Cu(I) 聚合物的晶体。曾明华等^[3]通过调节反应时间和溶剂,研究了大孔结构中碘分子和多碘化物离

收稿日期:2014-04-08。收修改稿日期:2014-05-21。

国家自然科学基金(No.21001078,21271137)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: cuijianzhong@tju.edu.cn

子与溶剂分子甲醇之间的交换现象。曾明华等^[3]还利用电喷雾电离-质谱 (ESI-MS) 的方法研究了大的金属簇 Co(II)_{16} 的形成过程,其中检测到了 Co(II)_2 , Co(II)_4 等碎片的存在,说明在晶体形成过程中,会先形成一些中间产物,随着反应时间的加长,最终形成热力学上稳定的结构。

6-甲基-2,3,5-吡啶三羧酸不仅具有不同配位功能的 N 原子和 O 原子,而且有 3 个羧基,羧基可以采用单齿桥连或者多齿螯合的配位模式,和不同的金属原子结合生成多种多样的配合物^[4-6]。另外,6-甲基-2,3,5-吡啶三羧酸中含有 1 个甲基,使其结构具有了高度的不对称性,这样更增加了其与金属结合构筑的配合物的多样性。但我们发现到目前为止,6-甲基-2,3,5-吡啶三羧酸与银的配合物合成与研究尚未见文献报道。

本文以 6-甲基-2,3,5-吡啶三羧酸为配体,菲咯啉为第二配体与 AgNO_3 反应,通过改变反应时间合成出 2 个银配合物: $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{mptc})(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) 和 $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{mptc})(\text{phen})]$ (**2**),通过 X-射线单晶衍射确定了单晶结构,并对配合物进行了红外光谱分析,元素分析,热重分析,X-射线粉末衍射分析以及荧光光谱分析。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

元素分析用 Perkin-Elmer 240 型元素分析仪完成;单晶结构用 Rigaku Saturn724 CCDX-射线单晶衍射仪测定;红外光谱用 FTS 3000 红外光谱仪测定(KBr 压片);热重分析用 NETZSCH TG 209 型热重仪在 N_2 气氛下完成;PXRD 用 Rigaku D/max 2500v/pc X-射线粉末衍射仪测定;荧光光谱分析用 F-4500 FL 荧光光谱仪测定。6-甲基-2,3,5-吡啶三羧酸根据我们实验组报道的合成方法^[4],通过氧化 2,6-二甲基-3,5-吡啶二羧酸制得。其它试剂均为分析纯。

1.2 配合物 1 和 2 的合成

将 2 mL 含有 0.019 8 g(0.10 mmol)菲咯啉的乙醇溶液滴加到 5 mL 含有 0.025 4 g (0.15 mmol) AgNO_3 的水溶液中,然后加入 5 mL 乙腈,常温搅拌 1 h 后,加入 5 mL 含有 0.011 3 g(0.05 mmol) 的 6-甲基-2,3,5-吡啶三羧酸水溶液,继续反应 4 h 后过滤。滤液室温下放置 10 d,得到无色长条状晶体 **1**(以 Ag 计算产率约为 31%),滤液继续放置 20 d,无色晶体 **1** 消失,析出黄色块状晶体 **2** (以 Ag 计算产率约为

45%)。**1** 的化学式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{AgN}_3\text{O}_8$,元素分析结果,实验值(%):C,46.12;H,3.29;N,7.70;计算值(%):C,46.00;H,3.31;N,7.67。红外分析(KBr, cm^{-1}):3 404m, 1 705vs, 1 620vs, 1 433m, 1 279s, 1 151s。**2** 的化学式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{AgN}_3\text{O}_6$,元素分析结果,实验值(%):C,49.32;H,2.70;N,8.19;计算值(%):C,49.24;H,2.75;N,8.20。红外分析(KBr, cm^{-1}):3 304v, 1 702vs, 1 595vs, 1 436m, 1 284s, 1 140s。

1.3 配合物的晶体结构测定

选取大小都为 0.20 mm×0.18 mm×0.12 mm 的单晶,用 Rigaku Saturn X-射线单晶衍射仪,采用石墨单色器的 Mo $K\alpha$ 辐射($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)作为衍射光源,在 113(2) K 温度下,以 ω - φ 扫描方式,非氢原子坐标用直接法解出,并对它们的坐标及其各向异性热参数用全矩阵最小二乘法修正。氢原子的坐标通过理论加氢法确定。全部计算用 SHELXS-97 和 SHELXL-97 程序包^[7-9]完成。配合物 **1** 在 $1.77^\circ \leq \theta \leq 25.02^\circ$ ($-15 \leq h \leq 15$, $-15 \leq k \leq 12$, $-15 \leq l \leq 15$) 范围内,共收集 16 303 个衍射点,其中 3 486 个独立衍射点 ($R_{\text{int}}=0.050\ 0$)。配合物 **2** 在 $2.12^\circ \leq \theta \leq 27.88^\circ$ ($-14 \leq h \leq 14$, $-16 \leq k \leq 18$, $-16 \leq l \leq 16$) 范围内,共收集 18 137 个衍射点,其中 4 306 个独立衍射点($R_{\text{int}}=0.045\ 8$)。有关衍射分析的实验条件、结构分析、修正方法和晶体学数据列于表 1。

CCDC:970053, **1**;970052, **2**。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

配合物 **1** 和 **2** 中 Ag(I)离子的配位环境如图 1a 与 1b 所示。由图可知,**1** 中的 Ag(I)离子采取三配位模式,与 H_2mptc -配体的 1 个 N 原子(N1)单齿配位,与 phen 配体的 2 个 N 原子(N2,N3)双齿螯合配位。**1** 中主要的键长和键角数据列于表 2。配合物 **2** 中的 Ag(I)离子除了与上述 3 个 N 原子配位外, H_2mptc -配体中的 1 个 O 原子(O1)也参与了配位。值得注意的是,配合物 **1** 中,Ag1 与 O4ⁱ 之间距离为 0.306 3 nm,小于 Ag 原子与 O 原子的范德华半径之和^[9-10],所以 Ag1...O4ⁱ 作用力将该配合物连接成了 1 个一维的链状结构(图 2b)。另外,如图 2a,相邻链的 phen 与 phen 之间存在强的 π - π 堆积作用:N2、C10、C11、C12、C13 和 C21 这 6 个原子构成 π 平面,质心 Cg (0.452 35,0.478 87,0.844 58),相邻的 π 平面由 N2ⁱⁱ、C10ⁱⁱ、C11ⁱⁱ、C12ⁱⁱ、C13ⁱⁱ 和 C21ⁱⁱ 这 6 个原子构

表 1 配合物 1 和 2 的晶体学数据和结构修正参数

Table 1 Crystal data and structure refinement for 1 and 2

Complex	1	2
Empirical formula	C ₂₁ H ₁₈ AgN ₃ O ₈	C ₂₁ H ₁₄ AgN ₃ O ₆
λ / nm	0.071 073	0.071 073
Formula weight	548.25	512.22
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> / nm	1.315 5(8)	1.117 9(4)
<i>b</i> / nm	1.311 6(7)	1.413 8(4)
<i>c</i> / nm	1.309 2(8)	1.222 6(4)
β / (°)	118.892(7)	111.077(4)
<i>V</i> / nm ³	1.978(2)	1.803 0(10)
<i>Z</i>	4	4
<i>D_c</i> / (Mg·m ⁻³)	1.841	1.887
Absorption coefficient / mm ⁻¹	1.078	1.168
<i>F</i> (000)	1 104	1 024
θ range / (°)	1.77 to 25.02	2.12 to 27.88
GOF on <i>F</i> ²	1.149	1.073
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.050 3, 0.133 2	0.037 9, 0.078 7
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.060 0, 0.138 1	0.047 3, 0.083 3

表 2 配合物[Ag(H₂mptc)(phen)]·2H₂O (1)的部分键长和键角数据Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for [Ag(H₂mptc)(phen)]·2H₂O (1)

Ag(1)-N(1)	0.218 9(4)	Ag(1)-N(2)	0.227 8(5)	Ag(1)-N(3)	0.231 8(5)
N(1)-Ag(1)-N(2)	142.69(16)	N(1)-Ag(1)-N(3)	143.74(16)	N(2)-Ag(1)-N(3)	73.29(15)
C(2)-N(1)-Ag(1)	118.4(3)	C(6)-N(1)-Ag(1)	121.3(4)	C(10)-N(2)-Ag(1)	126.3(4)
C(21)-N(2)-Ag(1)	116.2(3)	C(19)-N(3)-Ag(1)	127.4(4)	C(20)-N(3)-Ag(1)	114.4(3)

成,质心 C_gⁱⁱ (0.547 65,0.521 13,1.155 42)。2 个 π 平面质心间距为 0.367 6 nm,二面角为 0.000°。这种 π - π 堆积作用将上述 1D 链扩展成 1 个二维双层平面结构(图 2b)。而在配合物 2 中,Ag1ⁱⁱⁱ...Ag1^{iv} 间距离 (0.334 8 nm) 小于 2 个银原子的范德华半径之和

(0.344 nm)^[11],因此存在着明显的弱键作用。主要键长键角数据见表 3。配合物 2 的羧基之间存在氢键作用,在氢键作用下双核结构单元交错连接成 1 个无限延伸的二维双层平面结构(图 2c)。其氢键的主要键长和键角数据列于表 4。而在 1 中没有氢键的

表 3 配合物[Ag(H₂mptc)(phen)] (2)的部分键长和键角数据Table 3 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for [Ag(H₂mptc)(phen)] (2)

Ag(1)-N(1)	0.228 2(2)	Ag(1)-N(3)	0.239 0(2)	Ag(1)-Ag(1) ^{iv}	0.334 83(11)
Ag(1)-N(2)	0.231 4(2)	Ag(1)-O(1)	0.256 7(2)		
N(1)-Ag(1)-N(2)	144.44(8)	N(1)-Ag(1)-Ag(1) ^{iv}	73.95(6)	C(6)-N(1)-Ag(1)	119.12(17)
N(1)-Ag(1)-N(3)	142.57(8)	N(2)-Ag(1)-Ag(1) ^{iv}	99.64(5)	C(10)-N(2)-Ag(1)	125.40(18)
N(2)-Ag(1)-N(3)	71.54(8)	N(3)-Ag(1)-Ag(1) ^{iv}	119.11(6)	C(21)-N(2)-Ag(1)	116.68(17)
N(1)-Ag(1)-O(1)	68.42(7)	O(1)-Ag(1)-Ag(1) ^{iv}	79.95(5)	C(19)-N(3)-Ag(1)	127.7(2)
N(2)-Ag(1)-O(1)	146.18(7)	C(7)-O(1)-Ag(1)	104.50(17)	C(20)-N(3)-Ag(1)	114.48(17)
N(3)-Ag(1)-O(1)	79.17(7)	C(2)-N(1)-Ag(1)	119.50(18)		

Symmetry code: ^{iv} -x+1, -y+2, -z+2.

存在。

配合物 **1** 的双层平面之间是通过 $\text{Ag}\cdots\text{O}$ 键连接起来的, 而 **2** 的双层平面之间是由于 $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ 键的存在而形成的。在配合物 **1** 和 **2** 中, 配体 H_2mptc^-

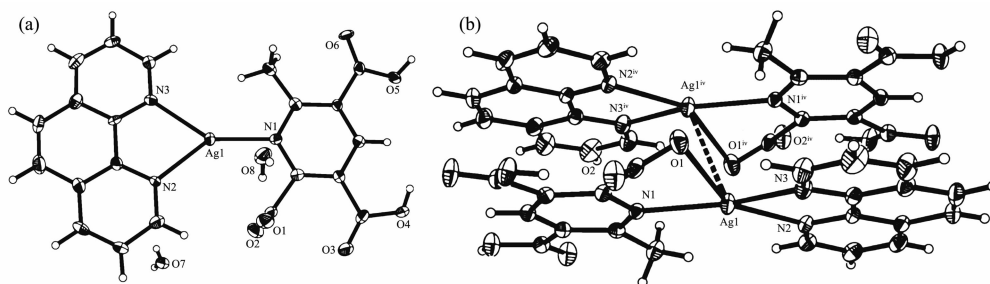
与 phen 中的 N 原子都参与了配位, 而 O 原子在 **1** 中没有参与配位, 说明 N 原子与 Ag(I) 离子的配位能力比 O 原子的强, 这与以往的报道^[12]是相一致的。另外值得注意的是, 配合物 **1** 和 **2** 的合成条件相同,

表 4 配合物 $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{mptc})(\text{phen})]$ (**2**) 的氢键数据

Table 4 Hydrogen-bonding data for complex $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{mptc})(\text{phen})]$ (**2**)

Donor-H $\cdots$ Acceptor	$d(\text{D-H}) / \text{nm}$	$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$\angle \text{D-H}\cdots\text{A} / (^\circ)$
$\text{O}(3)-\text{H}(3)\cdots\text{O}(2)$	0.084	0.161	0.244 9(3)	176
$\text{O}(5)-\text{H}(5)\cdots\text{O}(2)^{\text{iii}}$	0.084	0.179	0.261 7(3)	170

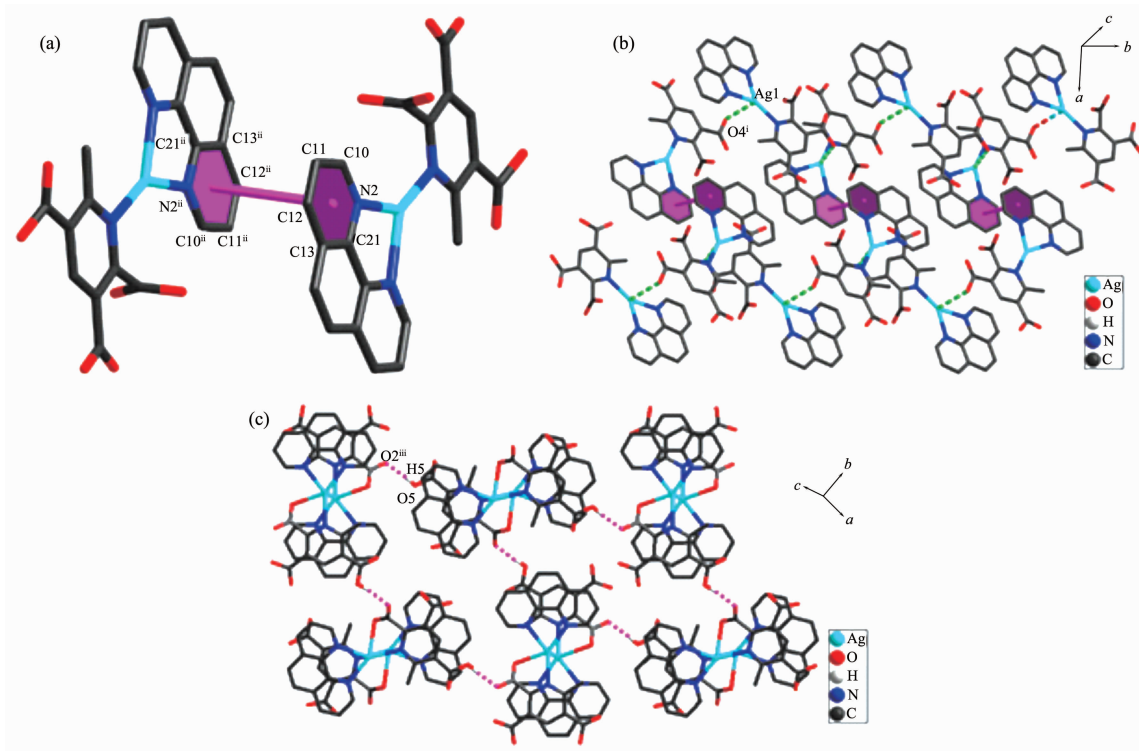
Symmetry code: ⁱⁱⁱ $x-1/2, -y+2/3, z+1/2$.



Symmetry code: ⁱ $-x, -0.5+y, 1.5-z$

图 1 配合物 **1** 和 **2** 的配位环境图

Fig.1 Coordination environment of the silver ion of complexes **1** (a) and **2** (b) showing with ellipsoids at the 50% probability level



Symmetry code: ⁱ $-x, -0.5+y, 1.5-z$; ⁱⁱ $1-x, 1-y, 2-z$; ⁱⁱⁱ $-0.5+x, 1.5-y, 0.5+z$

图 2 (a) 配合物 **1** 中 $\pi-\pi$ 堆积作用的局部图, (b) 由 $\pi-\pi$ 堆积作用连接的配合物 **1** 的二维层状结构图, (c) 由氢键连接的配合物 **2** 的二维层状结构图

Fig.2 (a) Partial $\pi-\pi$ interaction in **1** (b) 2D layer structure of complex **1** connected by $\pi-\pi$ interactions (c) 2D layer structure of complex **2** connected by hydrogen bonds

只是 **2** 的单晶生长时间比 **1** 长, 随着滤液放置时间的加长, 在溶液中配合物 **1** 发生转化, 得到了不含游离水分子, 而且有羧基 O 原子参与配位的配合物 **2**。我们对 **1** 和 **2** 的几何构型用 B3LYP 方法进行了优化。在计算过程中, Ag 采用 3-21G, 对 C、H、N、O 采用 6-31G* 的机组。并且所有的计算都是在 Gaussian09 软件下进行的。对 **1** 优化的过程中, **1** 自动转化成更稳定的 **2** 结构。即在热力学上 **2** 的稳定

性比 **1** 好。所以我们推测配合物 **2** 是由 **1** 转化而来的热力学上更稳定的结构。

2.2 XRD 分析

为了验证样品结构与所测晶体结构一致, 进行了配合物样品的粉末 XRD 的测定, 图 3 为配合物 **1** 和配合物 **2** 的实验数据和由单晶结构模拟的粉末 XRD 衍射谱图。由图可知, 谱图中衍射峰的位置基本一致, 表明配合物为纯相。

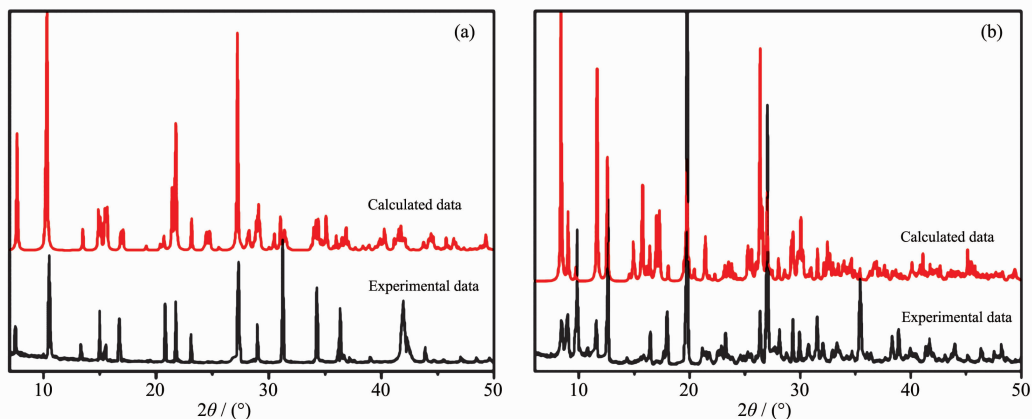


图3 配合物 **1** 和 **2** 的模拟和实验粉末 XRD 谱图

Fig.3 Calculated and experimental XRD spectra for complexes **1** (a) and **2** (b)

2.3 热重分析

配合物 **1** 和 **2** 的 TGA 是在 N_2 气氛中, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $30\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内进行的。热分析曲线表明(如图 4), 在 $30\sim 220\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 配合物 **1** 发生第一次失重 6.75%, 对应配合物中 2 个游离水分子的失去(理论值: 6.57%); 配合物 **2** 几乎没有质量变化。而在 $220\sim 290\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 配合物 **1** 发生第二次失重 72.49%(理论值: 72.12%); 配合物 **2** 则第一次失重 75.89%, 对应于失去 H_3mptc -配体和 phen 配体(理论值: 77.35%)。 $290\text{ }^\circ\text{C}$ 之后, 配合物 **1** 和配合物 **2** 都几

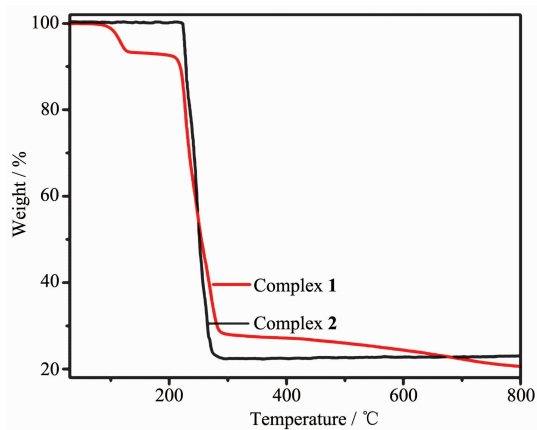


图4 配合物的热重分析图

Fig.4 TG curves for complexes

乎完全分解。TGA 结果与晶体结构解析结果相一致。

2.4 荧光光谱分析

在室温条件下, 对配合物进行荧光性质测试, 其在固态下发射光谱如图 5。由图可知, 当激发波长为 340 nm 时, 配体 6-甲基-2,3,5-吡啶三酸在 398 nm 处出现荧光发射峰, 它来自于配体内吡啶环的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁。配合物 **1** 和配合物 **2** 的发射光谱分别在

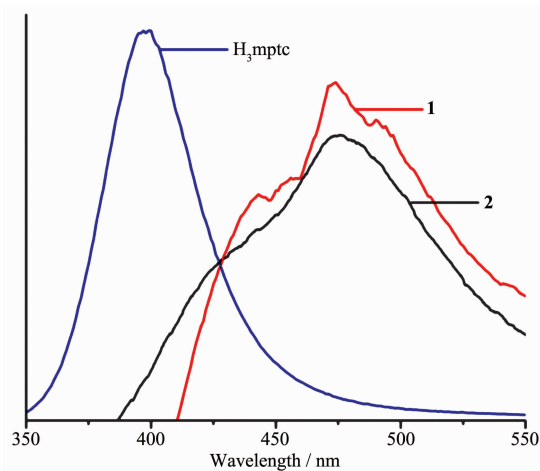


图5 配体 H_3mptc 以及配合物 **1** 和 **2** 的发射光谱图

Fig.5 Emission spectra of H_3mptc , complex **1** and complex **2**

473 nm(λ_{ex} =310 nm)和 475 nm(λ_{ex} =350 nm)处。与配体 6-甲基-2,3,5-吡啶三酸相比,配合物 **1** 和 **2** 的荧光发射峰有了较大的红移,而且二者荧光性质很相似,原因之一可能是配体与金属离子配位形成聚合物,增强了配体结构的刚性,减少了通过无辐射衰变的能量^[13]。另外,Ag(I)属于 d^{10} 电子构型,比较稳定,不容易发生电子转移,所以配合物发射光谱红移原因之二可能是由配体到金属间的电荷转移引起的^[14-15]。

3 结 论

本文以 6-甲基-2,3,5-吡啶三羧酸为配体,菲咯啉为第二配体与 AgNO₃ 反应,合成出 2 个银的配合物,并讨论了其结构特点及性质。在配合物 **1** 中仅 N 原子参与了配位,而在 **2** 中,N 原子与 O 原子都参与配位,说明 N 原子与 Ag(I)离子的配位能力比 O 原子的强。通过 Gaussian 09 软件计算得出,在热力学上 **2** 比 **1** 更加稳定。第二配体菲咯啉的引入,增加了配合物中结构间相互连接的作用力种类,使配合物的结构更加丰富多彩。而且氢键和 π - π 堆积作用等分子间弱相互作用力对高维配位聚合物的构建具有很大的作用。另外,配合物 **1** 和 **2** 都具有较强的荧光性质,在发光材料方面具有一定的潜在应用价值。

参考文献:

- [1] Chen X M, Tong M L. *Acc. Chem. Res.*, **2007**, **40**(2):162-170
- [2] Yin Z, Wang Q X, Zeng M H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, **134**(10):4857-4863
- [3] Hu Y Q, Zeng M H, Zhang K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, **135**(21):7901-7908
- [4] HU Cong-Cong(胡丛丛), YANG Ai-Hong(杨爱红), GAO Hong-Ling(高洪菱), et al. *Chinese Patent*, 102070517A. 2011-05-25.
- [5] Yang A H, Gao H L, Cui J Z, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2010**, **10**(1):218-223
- [6] YANG Ai-Hong(杨爱红). *Thesis for the Doctorate of Tianjin University*(天津大学博士论文), **2010**.
- [7] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
- [8] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
- [9] Orpen A G, Brammer L, Allen F H, et al. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1989**:S1-S83
- [10] Shimizu G K H, Enright G D, Ratcliffe C I, et al. *Chem. Mater.*, **1998**, **10**:3282-3283
- [11] Yang J H, Zheng S L, Yu X L, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2004**, **4**(4):831-836
- [12] YANG Ai-Hong(杨爱红), FANG Su-Rong(房素荣), ZHANG Yan-Ping(张燕平), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2008**, **24**(3):487-490
- [13] Jin F, Zhang Y, Wang H Z, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2013**, **13**:1978-1987
- [14] ZHANG Dao-Jun(张道军), GUO Ye(郭晔), SHI Jing(石晶), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2007**, **28**(10):1817-1820
- [15] LIU Chao(刘超), SUN Hui(孙辉), YANG Xiao-Liang(杨晓亮), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**, **27**(11):2121-2127