

基于 3,4-吡唑二甲酸为配体的两个过渡金属配合物的合成、 结构及荧光性质

陶 峰¹ 陈林提¹ 程美令¹ 于丽丽¹ 刘 琦^{*,1,2}

(¹常州大学石油化工学院,江苏省精细石油化工重点实验室,常州 213164)

(²南京大学配位化学国家重点实验室,南京 210093)

摘要: 以 3,4-吡唑二甲酸(H₃pdc)为配体分别与氯化铜、氯化镍反应,得到了 2 个过渡金属配合物:[M(H₂pdc)₂(H₂O)₂]·2H₂O(M=Cu (1)和 Ni(2)),用元素分析、红外光谱、X-单晶衍射结构分析、热重分析和荧光分析对其进行了表征。晶体结构分析表明配合物 1 和 2 均为单核结构,金属离子与来自 2 个 H₂pdc⁻中的 2 个 N 原子和 2 个羧基 O 原子,以及 2 个水分子中的 2 个 O 原子配位,形成六配位的八面体构型。配合物 1 和 2 中的独立结构单元[M(H₂pdc)₂(H₂O)₂]·2H₂O 通过 3 种分子间氢键(O-H...O, N-H...O 和 C-H...O)形成三维(3D)空间结构;此外我们还研究了配合物 1 和 2 的热稳定性和荧光性质。

关键词: 3,4-吡唑二甲酸;铜;镍;晶体结构;荧光性质

中图分类号: O614.121; O614.81*3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)09-2105-06

DOI: 10.11862/CJIC.2014.294

Synthesis, Crystal Structures and Properties of Two Transition Metal Complexes Based on 3,4-Pyrazoledicarboxylic Acid Ligand

TAO Feng¹ CHEN Lin-Ti¹ CHENG Mei-Ling¹ YU Li-Li¹ LIU Qi^{*,1,2}

(¹School of Petrochemical Engineering and Jiangsu Province Key Laboratory of Fine Petro-chemical Technology,
Changzhou University, Changzhou, Jiangsu 213164, China)

(²State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Two monomeric complexes of [M(H₂pdc)₂(H₂O)₂]·2H₂O (M=Cu (1) and Ni (2)) (H₃pdc=3,4-pyrazoledicarboxylic acid) were synthesized by the reaction of H₃pdc with CuCl₂·2H₂O and NiCl₂·6H₂O, respectively. The compounds were characterized by elemental analysis, IR spectra and single crystal X-ray diffraction. Single crystal analysis shows that metal ions have all octahedral geometry coordinated by two nitrogen atoms and two oxygen atoms from two H₂pdc⁻ ligands and two oxygen atoms from two coordination water molecules. The independent components [M(H₂pdc)₂(H₂O)₂]·2H₂O are further assembled into 3D hydrogen-bonded structure through intermolecular hydrogen bonds. The thermal and photoluminescent properties of these complexes were also investigated. CCDC: 997997, 1; 997998, 2.

Key words: 3,4-pyrazoledicarboxylic acid; copper(II); nickel(II); crystal structure; photoluminescence

收稿日期:2014-04-30。收修改稿日期:2014-05-13。

国家自然科学基金(No.20971060; 21101018);江苏省高校自然科学研究面上项目;南京大学配位化学国家重点实验室自然科学基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail:liuqi62@163.com;会员登记号:S060018987P。

0 引言

近十几年来,由于配合物结构的多样性以及其作为功能材料在催化、气体储存和分离、磁性、发光和非线性光学等领域中的潜在应用前景,使得功能配合物的设计和构筑得到了迅速的发展^[1-5]。配合物的合成过程较复杂,受到很多因素的影响,例如金属离子的配位构型、有机配体的性质、溶剂体系、温度、溶液的 pH、金属离子与配体的比例及抗衡阴离子等^[6-15]。而有机配体的选择无疑是功能配合物合成过程中的关键因素之一。

含氮杂环羧酸类配体,如吡啶羧酸^[16-19]、吡唑羧酸^[20-23]和咪唑羧酸^[24-27]等因为含有 N 和 O 两种配位原子,能与金属离子以多种方式配位,因此常被用作有机配体合成具有特殊性能的配合物。3,4-吡唑二甲酸(H₃pdc)作为其中之一还具有如下特征:第一,羧基氧原子及吡唑环上的氮原子除了可以与金属离子配位,还可以形成分子间氢键,从而得到更高维度的超分子结构。第二,在不同的 pH 值下可以完全或部分去质子从而形成 H₂pdc⁻, H₂pdc²⁻, pdc³⁻ 3 种阴离子,因此,可以有效地通过改变体系的 pH 值来实现对配合物结构的调控。但是,目前以 3,4-吡唑二甲酸为配体的金属配合物还很少,只有我们课题组报道过的 4 个由 H₃pdc 与相应的金属盐反应得到的配合物^[28-29]: 1 个过渡金属配合物 [Cd₂(μ₂-H₃pdc)₂(H₂O)₈]·[Cd₂(H₃pdc)₄(H₂O)₂(μ₂-Cl)₂]·2H₂O, 其零维结构由 2 个独立的双核的部分 [Cd₂(μ₂-H₃pdc)₂(H₂O)₈]²⁺ 和 [Cd₂(H₃pdc)₄(H₂O)₂(μ₂-Cl)₂]²⁻ 组成,以及 3 个主族金属配合物 [Pb(H₃pdc)₂(H₂O)]·2H₂O, [M₂(H₃pdc)₄(H₂O)₈]·2H₂O (M=Sr, Ba)。为了进一步扩展我们的研究工作,本文选用 3,4-吡唑二甲酸(H₃pdc)为配体,合成了 2 个过渡金属配合物 [M(H₃pdc)₂(H₂O)₂]·2H₂O (M=Cu(**1**) 和 Ni(**2**))。本文报道了配合物的 **1** 和 **2** 的合成、结构表征及其荧光性能。

1 实验部分

1.1 试剂、仪器及测试

实验中 3,4-吡唑二甲酸(H₃pdc)根据文献报道方法制备^[30],所用试剂均为分析纯,使用前未经纯化。红外光谱是在美国 Nicolet-460 型傅里叶变换红外光谱仪上记录。元素分析是在美国 Perkin-Elmer 公司 2400 Series II 型元素分析仪上测定。晶体结构采用 Bruker Smart Apex CCD 型单晶 X-射线衍射仪测

定。荧光光谱是在 Varian Cary Eclipse 型光谱仪上室温条件下测定。热失重曲线是在美国 TA 公司 Q600-TGA/DSC 热分析仪上测定,实验条件为 N₂ 气氛测试范围为室温到 950 °C,升温速率为 10 °C·min⁻¹。

1.2 配合物的合成

配合物 **1**: 将 H₃pdc(0.1 mmol, 0.016 0 g), CuCl₂·2H₂O (0.1 mmol, 0.017 0 g) 和草酸铵 (0.1 mmol, 0.015 2 g) 溶于 10 mL (V_{C₂H₃OH}:V_{H₂O}=1:4) 乙醇和水。所得溶液置于 25 mL 小烧杯中搅拌 30 min, 然后转移到 23 mL 内衬聚四氟乙烯的反应釜中, 在 120 °C 加热 72 h 后, 进行程序降温(5 °C·h⁻¹)直到室温, 过滤并洗涤得到蓝色块状晶体, 产率: 52.18% (0.0116 g, 按照 H₃pdc 计算)。配合物 **1** 的分子式为 C₁₀H₁₄CuN₄O₁₂, 元素分析实验值 (%): C, 26.67; H, 2.96; N, 12.80; 理论值(%): C, 26.94; H, 3.16; N, 12.56。主要红外光谱数据(KBr 压片, cm⁻¹): 3 437 (s), 3 124 (s), 2 932 (m), 1 711 (s), 1 596 (vs), 1 474 (vs), 1 436 (vs), 1 344 (s), 1 237 (s), 1 131 (m), 1 085 (m), 962 (s), 771 (s)。

配合物 **2**: 将 3,4-吡唑二甲酸(0.2 mmol, 0.032 0 g), NiCl₂·6H₂O(0.1 mmol, 0.023 8 g) 和咪唑(0.1 mmol, 0.006 8 g) 溶于 10 mL (V_{C₂H₃OH}:V_{H₂O}=1:1) 乙醇和水, 所得混合溶液置于 25 mL 小烧杯中搅拌 2 h, 然后于室温下静置挥发, 约 1 个星期后, 溶液中长出色块状晶体, 产率: 60.23% (0.026 6 g, 按照 H₃pdc 计算)。配合物 **2** 的分子式为 C₁₀H₁₄N₄NiO₁₂, 元素分析实验值 (%): C, 27.01; H, 3.30; N, 12.45; 理论值(%): C, 27.24; H, 3.20; N, 12.71。主要红外光谱数据(KBr 压片, cm⁻¹): 3 445 (s), 3 146 (s), 2 848 (m), 1 696 (s), 1 588 (vs), 1 474 (vs), 1 436 (vs), 1 344 (s), 1 229 (s), 1 131 (s), 955 (m), 870 (m), 771 (s), 534 (s)。

1.3 晶体结构测定

晶体数据在 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪上, 采用经石墨单色器单色化的 Mo Kα 射线(λ=0.071 073 nm), 于 293(2) K 下运用 ω 扫描技术在室温下收集, 数据经 Lp 因子和经验吸收校正。晶体结构用 SHELXS-2008 程序解出, 并基于 F² 用 SHELXTL^[31] 程序用全矩阵最小二乘法对所有非氢原子坐标和各向异性温度因子进行修正。吡唑环氮原子, 羧基氧原子和所有水分子上的氢原子从差值傅立叶图上找到。其余氢原子均为理论加氢。配合物 **1** 和 **2** 的晶体学数据列于表 1 中。

CCDC: 997997, **1**; 997998, **2**。

表1 配合物1和2的晶体学数据

Table 1 Crystal data and structure refinement for complexes 1 and 2

Compound	1	2
Empirical formula	C ₁₀ H ₁₄ CuN ₄ O ₁₂	C ₁₀ H ₁₄ NiN ₄ O ₁₂
Formula weight	445.79	440.96
Crystal size / mm	0.26×0.24×0.18	0.24×0.20×0.20
Temperature / K	293(2)	293(2)
Wavelength / nm	0.071 073	0.071 073
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> / nm	0.664 68(10)	0.657 16(16)
<i>b</i> / nm	0.719 64(11)	0.713 04(17)
<i>c</i> / nm	0.928 28(15)	0.929 6(2)
α / (°)	96.322(3)	96.367(5)
β / (°)	105.431(3)	107.190(5)
γ / (°)	109.364(3)	108.210(5)
<i>V</i> / nm ³	0.394 08(11)	0.385 25(16)
<i>Z</i>	1	1
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.878	1.901
<i>F</i> (000)	227	226
μ (Mo <i>K</i> α) / mm ⁻¹	1.47	1.34
Index ranges (<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>)	$-7 \leq h \leq 7, -8 \leq k \leq 8, -9 \leq l \leq 11$	$-8 \leq h \leq 7, -8 \leq k \leq 8, -11 \leq l \leq 9$
θ range for data collection / (°)	2.33 to 24.99	2.35 to 25.99
Independent reflections (<i>R_{int}</i>)	1 367	1 486
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Data / restraints / parameters	1 367/6/122	1 486/3/128
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.058	0.992
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.025 7, 0.075 2	0.070 2, 0.178 5
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.026 7, 0.077 3	0.138 3, 0.209 2
Largest diff. peak and hole / (e·nm ⁻³)	268 and -278	964 and -1 335

2 结果与讨论

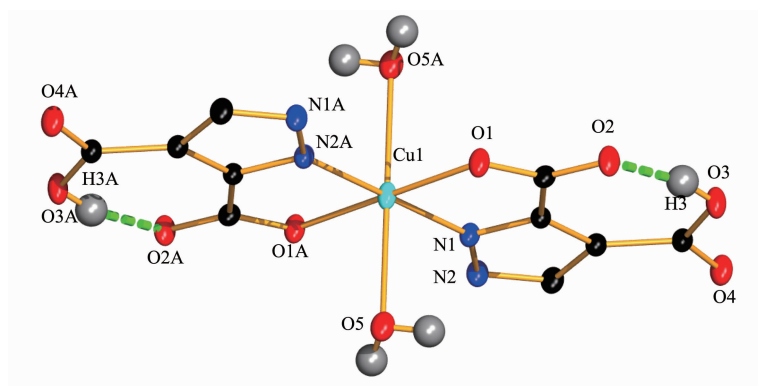
2.1 配合物的红外光谱分析

在 4 000~400 cm⁻¹ 范围内, 用 KBr 压片法测定了配合物 1~2 的红外光谱, 配合物 1~2 在 3 600~3 000 cm⁻¹ 之间都出现强而宽的吸收峰, 应归属于 O-H 的伸缩振动峰, 表明这些配合物中存在水分子。配合物 1~2 在 1 680~1 710 cm⁻¹ 范围内均有吸收峰, 应归属为羧酸的 C=O 特征伸缩振动峰, 这表明这些配合物并没有完全的去质子化, 而是发生了羧酸(COOH)的部分去质子化, 这与晶体结构解析的结果是一致的。此外, 在约 1 560~1 300 cm⁻¹ 处的吸收峰是属于吡唑环的骨架振动吸收峰。

2.2 配合物的晶体结构

配合物 1 和 2 结晶于三斜晶系, 空间群为 $P\bar{1}$ 。

由于配合物[Cu(H₂pdc)₂(H₂O)₂]·2H₂O(1)与[Ni(H₂pdc)₂(H₂O)₂]·2H₂O(2)的结构十分相似, 所以这里就只对配合物 1 的结构进行详细分析。配合物 1 的结构单元含有 1 个 Cu(II)离子、2 个 H₂pdc-配体、2 个配位水分子和 2 个结晶水分子。如图 1 所示。每个 Cu(II)离子与来自 2 个 H₂pdc-中的 2 个 N 原子及 2 个羧基 O 原子, 以及 2 个水分子中的 2 个 O 原子配位, 形成六配位的八面体构型。其中 O(1), O(1A), N(2)和 N(2A)占据赤道平面的 4 个位置, 水分子 O(6)和 O(6A)占据了轴向位置。N(2)-Cu(1)-O(1), N(2A)-Cu(1)-O(1), N(2A)-Cu(1)-O(1A)和 N(2)-Cu(1)-O(1A)的键角分别为 81.66(19)°, 98.34(19)°, 81.66(19)°和 98.34(19)°, 四者之和等于 360.00°, 说明 O(1), O(1A), N(2)和 N(2A)原子在赤道位置上。O(1)-Cu(1)-O(1A), O(6)-Cu(1)-O(6A)



30% probability ellipsoids; Symmetry code: A, $x+2, y+1, z$; Solvent water molecules are omitted for clarity

图 1 配合物 1 的晶体结构图

Fig.1 Crystal structure of complexes 1

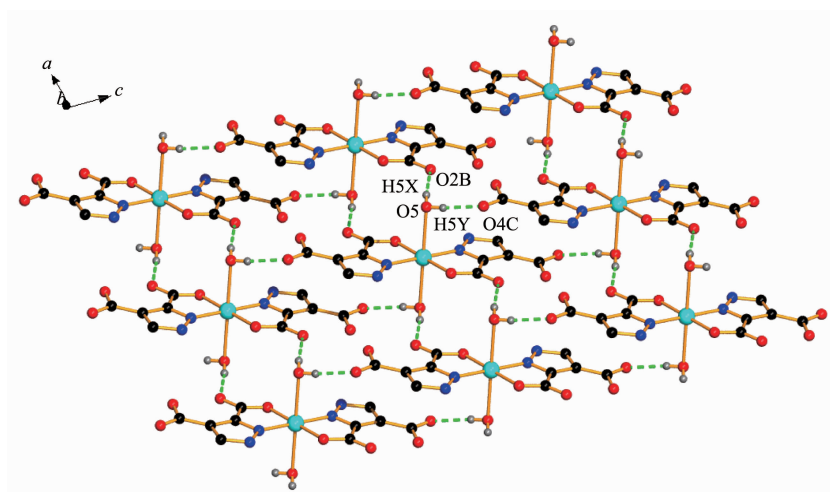
和 $N(2)-Cu(1)-N(2A)$ ($A: x+2, y+1, z$) 的键角均为 180.00° , 由此可见配合物 1 具有八面体的空间构型。在配合物 1 中, H_3pdc 部分脱质子, 以 H_2pdc 形式存在, 采取 N, O-双齿螯合的方式与 $Cu(II)$ 离子配位。在 1 中, $Cu-N$ 和 $Cu-O$ 键长分别为 $0.1969(5)$ 和 $0.2006(4)$ nm(表 2), 与文献报道的配合物 $[Cu_2(Hpca)_2(H_2O)_2(Im)_2]$ ($H_3pca=3,5$ -吡唑二甲酸; HIm =咪唑; $Cu-N$ $0.198\ 34(17)$ nm, $Cu-O$ $0.201\ 02(17)$ nm) 中的 $Cu-N$ 和 $Cu-O$ 键长接近^[32-33]。

配合物 1 中, 相邻的 $[Cu(H_2pdc)_2(H_2O)_2]$ 结构单元通过配位水分子 $O(5)$ 上的氢原子与 H_2pdc -配体羧基氧原子之间形成的氢键: $O(5)-H(5X) \cdots O(2B)$ 和 $O(5)-H(5Y) \cdots O(4C)$ ($B: -1+x, y, z$; $C: -x, 1-y, 1-z$), 形成 ac 面上的 2D 层状结构 (图 2)。相邻的二维层状结

构, 在结晶水分子 $O(6)$ 与配位水分子, 羧基氧原子以及吡唑环上氮原子之间的氢键: $O(6)-H(6X) \cdots O(1D)$, $O(6)-H(6Y) \cdots O(5E)$, $O(5)-H(5X) \cdots O(6E)$ 和 $N(1)-H(1A) \cdots O(6B)$ ($D: 1-x, 1-y, 2-z$; $E: 1+x, 1+y, z$) 作用下, 进一步堆积成为 3D 结构。还有一个弱氢键 $C(1)-H(1) \cdots O(4F)$ ($F: -x, 2-y, 1-z$) 进一步稳定了分子结构。配合物 1 和 2 的氢键的键长和键角列于表 3。

2.2 配合物的热重分析

对配合物进行了热稳定性的研究, 由图 4 可知, 配合物 1 的热分解分为 3 个阶段, 第一阶段在 $93.6 \sim 171.6\ ^\circ\text{C}$ 区间失重约为 12.62%, 按配合物的化学式 $[Cu(H_2pdc)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ 计算, 相当于每个配合物化学式失去了 3 个水分子 (理论值为 12.11%); 第二阶段在 $217.0 \sim 317.6\ ^\circ\text{C}$ 区间失重约为 38.81%, 相



Broken lines represent hydrogen-bonding interactions; no bonding hydrogen atoms are omitted for clarity; Symmetry code: B: $-1+x, y, z$; C: $-x, 1-y, 1-z$

图 2 配合物 1 的二维层状结构

Fig.2 2D layer structure of 1

表 2 配合物 1 和 2 中的主要键长和键角

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

Complex 1					
Cu(1)-O(1)	0.200 6(4)	Cu(1)-N(2A)	0.196 9(5)	Cu(1)-O(1A)	0.200 6(4)
Cu(1)-N(2)	0.196 9(5)	Cu(1)-O(5)	0.247 6(5)		
N(2A)-Cu(1)-O(1A)	81.66 (19)	N(2)-Cu(1)-O(1A)	98.34 (19)	N(2A)-Cu(1)-O(1)	98.34 (19)
N(2)-Cu(1)-O(1)	81.66 (19)	O(1A)-Cu(1)-O(1)	180.000 (3)	N(2A)-Cu(1)-N(2)	180.000 (2)
N(2A)-Cu(1)-O(5)	90.82(19)	N(2)-Cu(1)-O(5)	89.18(19)	O(1)-Cu(1)-O(5)	91.79(18)
O(1A)-Cu(1)-O(5)	88.21(19)				
Complex 2					
Ni(1)-O(5)	0.210 5(4)	Ni(1)-N(2)	0.203 4(5)	Ni(1)-O(1)	0.208 0(4)
N(2A)-Ni(1)-N(2)	180.000 (1)	O(5A)-Ni(1)-O(5)	180.000 (1)	N(2)-Ni(1)-O(1)	78.90 (17)
N(2)-Ni(1)-O(5)	90.38 (17)	N(2)-Ni(1)-O(1A)	101.10 (17)	O(1)-Ni(1)-O(1A)	180.000 (1)
O(1)-Ni(1)-O(5)	88.69 (16)	O(1A)-Ni(1)-O(5)	91.31 (16)	O(1)-Ni(1)-O(5A)	91.31 (16)
N(2)-Ni(1)-O(5A)	89.62 (17)				

Symmetry code: A: $x+2, y+1, z$ for **1**; A: $-x+1, -y+2, -z$ for **2**

表 3 配合物 1 和 2 中氢键的键长和键角

Table 3 Hydrogen bonding arrangement for complexes 1 and 2

D-H...A	$d(\text{D-H}) / \text{nm}$	$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$\angle \text{DHA} / (^\circ)$
Complex 1				
O(3)-H(3)...O(2)	0.082	0.181	0.260 9(7)	164
O(5)-H(5X)...O(6E)	0.082	0.197	0.275 1(3)	159
N(1)-H(1A)...O(6B)	0.087	0.184	0.270 09	170
O(5)-H(5X)...O(2B)	0.082	0.197	0.278 2(8)	172
O(5)-H(5Y)...O(4C)	0.082	0.198	0.280 3(6)	175
O(6)-H(6X)...O(1D)	0.082	0.223	0.291 5(7)	141
O(6)-H(6Y)...O(5E)	0.082	0.197	0.275 1(7)	158
C(1)-H(1)...O(4F)	0.093	0.240	0.321 3(8)	146
Complex 2				
O(3)-H(3)...O(2)	0.082	0.180	0.259 3(7)	161
N(1)-H(1A)...O(6D)	0.087	0.189	0.271 3(8)	158
O(5)-H(5Y)...O(2B)	0.082	0.198	0.271 9(7)	149
O(6)-H(6X)...O(5C)	0.082	0.218	0.287 4(7)	143
O(6)-H(6Y)...N(1C)	0.082	0.255	0.331 8(7)	156
C(1)-H(1)...O(4B)	0.093	0.236	0.313 6(9)	141

Symmetry code: B: $-1+x, y, z$; C: $-x, 1-y, 1-z$; D: $1-x, 1-y, 2-z$; E: $1+x, 1+y, z$; F: $-x, 2-y, 1-z$ for **1**; B: $-x, 2-y, -z$; C: $x, y, 1+z$;D: $1-x, 1-y, 1-z$ for **2**

当于失去 1 个水分子和 1 个 H_2pdc -配体 (理论值为 38.58%); 随后剩余的骨架慢慢分解, 但是直到 950 $^\circ\text{C}$ 仍然没有分解完全。配合物 **2** 的热分解与配合物 **1** 相似, 在 51.49~262.4 $^\circ\text{C}$ 区间失重约为 16.48%, 按配合物 **2** 的化学式 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{pdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计算, 相当于配合物失去其中的 4 个水分子 (理论值为

16.32%), 268.9~465.2 $^\circ\text{C}$ 配合物骨架开始坍塌, 最后残余物为 NiO (残余物重约 18.92%, 理论值为 16.94%)。

2.3 配合物的荧光性质

为了研究配合物的荧光性质, 在室温条件下, 测定了自由配体 H_3pdc 和配合物 **1** 和 **2** 的固态荧光发

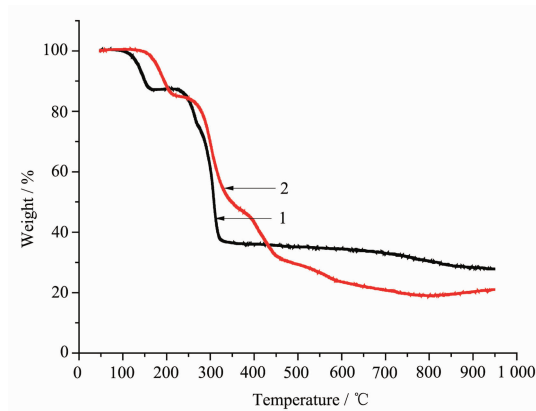


图4 配合物1和2的TG图

Fig.4 TG curves for 1 and 2

射光谱,如图5所示。自由配体以330 nm为激发波长,在440 nm处出现1个发射峰,这主要可以归属为配体的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所致。配合物1和2分别在423 nm(370 nm激发),422 nm(370 nm激发)处出现一个较强的紫色发射峰。与自由配体在440 nm处的发射峰相比较,配合物1和2大约都发生了20 nm的蓝移,这主要可以归属为配体到金属的电荷跃迁(LMCT)所致。

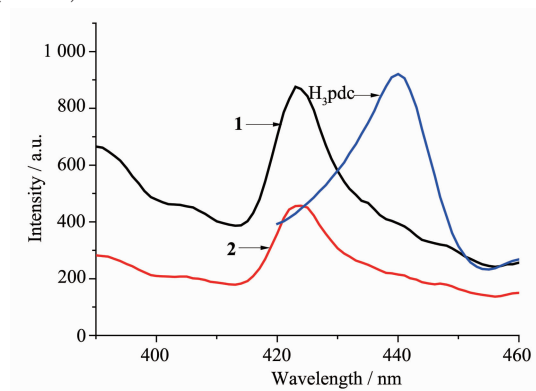


图5 配合物1和2的荧光光谱

Fig.5 Solid-state emission spectra for 1 and 2 and ligand H₃pdc at room temperature

参考文献:

- [1] Hosseini-Monfared H, Bikas R, Mahboubi-Anarjan P, et al. *Polyhedron*, **2014**,**69**:90-102
- [2] Mukherjee S, Samanta D, Mukherjee P S. *Cryst. Growth Des.*, **2013**,**13**(12):5335-5343
- [3] Hu X M, Xue L W, Zhang C X, et al. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **2014**,**44**(5):713-718
- [4] Wang Z X, Wu Q F, Liu H J, et al. *CrystEngComm*, **2010**,**12**(4):1139-1146
- [5] Liu Q, Yu L L, Wang Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2013**,**52**:2817-2822
- [6] Mazaj M, Birsa Celic T, Mali G, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2013**,**13**(8):3825-3834
- [7] Wang D F, Wang Z H, Lu B W, et al. *J. Mol. Struct.*, **2014**, 1059:81-86
- [8] HAN Wei(韩伟), CHENG Mei-Ling(程美令), LIU Qi(刘琦), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2012**,**28**(9): 1997-2004
- [9] Luo L, Chen K, Liu Q, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2013**,**13**(6): 2312-2321
- [10] JIA Hong-Liang(贾红亮), HOU Li-Fen(侯立芬), ZHANG Yu(张宇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2013**,**29**(9):1897-1902
- [11] Gao S, Fan R Q, Qiang L S, et al. *CrystEngComm*, **2014**,**16**(6):1113-1125
- [12] Cai Y P, Yu Q Y, Zhou Z Y, et al. *CrystEngComm*, **2009**,**11**(6):1006-1013
- [13] Zhang G, Yang G, Ma J S. *Cryst. Growth Des.*, **2006**,**6**(8): 1897-1902
- [14] Noro S, Kitaura R, Kondo M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**124**(11):2568-2583
- [15] Hong M, Zhao Y, Su W, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**,**122**(19):4819-4820
- [16] Butler C, Goetz S, Fitchett C M, et al. *Inorg. Chem.*, **2011**, **50**(7):2723-2725
- [17] Yin H, Liu S X. *J. Mol. Struct.*, **2009**,**918**(1):165-173
- [18] Chen L, Lin X M, Ying Y, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2009**,**12**:761-765
- [19] Lin X M, Ying Y, Chen L, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2009**,**12**:316-320
- [20] King P, Clérac R, Anson C E, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**(11):3492-3500
- [21] Chandrasekhar V, Thirumoorathi R. *Organomet. Chem.*, **2009**,**28**(7):2096-2106
- [22] Hammes B S, Luo X, Chohan B S, et al. *Dalton Trans.*, **2002**,**17**:3374-3380
- [23] Zhou X H, Peng Y H, Du X D, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008**,**9**(2):1028-1035
- [24] Rüffer T, Bruer B, Meva F E, et al. *Dalton Trans.*, **2008**,**37**: 5089-5098
- [25] Zheng S R, Cai S L, Fan J, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2011**,**14**(6):818-821
- [26] Lu W G, Gu J Z, Jiang L, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008**,**8**: 192-199
- [27] Rettig S J, Storr A, Trotter J. *Can. J. Chem.*, **1999**,**77**(4): 434-438
- [28] Wang L D, Tao F, Cheng M L, et al. *J. Coord. Chem.*, **2012**,**65**(6):923-933
- [29] Chen L T, Tao F, Wang L D, et al. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2013**,**639**:552-557
- [30] Riahi A, Shkooor M, Fatunsin O, et al. *Org. Biomol. Chem.*, **2009**,**7**:4248-4251
- [31] Sheldrick G M. *Acta Cryst.*, **2008**,**A64**:112-122
- [32] ZHANG Chun-Li(张春丽), QIN Ling(覃玲), XU Ji-Gui(徐基贵), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2013**,**29**(11):2347-2350
- [33] SUN Hai-Xia(孙海霞), LIU Dong-Ju(刘冬菊), ZHANG Yan(张琰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2012**,**28**(10):2205-2210