

N-(1-亚氨基乙基)乙脒铂配合物合成、结构和性质

刘 靖 朱龙观*

(浙江大学化学系, 杭州 310027)

摘要: 四氯合铂酸钾分别与邻、间、对磺基苯甲酸在乙腈和水中利用水热合成获得了 3 个铂的 *N*-(1-亚氨基乙基)乙脒配合物: [Pt(NIA)₂]₂·(2-sb)·2H₂O (**1**), [Pt(NIA)₂]₂·(3-sb)·3H₂O (**2**)和[Pt(NIA)₂]₂·(1,4-dsb)·2H₂O (**3**)(NIA=*N*-(1-亚氨基乙基)乙脒, 2-sb²⁻=2-磺基苯甲酸二价阴离子, 3-sb²⁻=3-磺基苯甲酸二价阴离子, 1,4-dsb²⁻=1,4-二磺基苯二价阴离子)。合成过程中发生了乙脒三聚以及 4-sb²⁻转变为 1,4-dsb²⁻的反应。对配合物进行了元素分析、红外、紫外、荧光、热重和粉末 X 射线衍射表征, 并利用单晶 X 射线衍射测定了配合物的晶体结构。3 个配合物为阳离子-阴离子物种, 阳离子为 [Pt(NIA)₂]₂²⁺, 中心金属离子四配位平面构型; 阴离子与阳离子、水形成氢键, 组成一个三维网络结构, 但 3 个配合物的氢键模式不同。配合物在热稳定性、荧光性质上有一定差异。

关键词: 铂配合物; 原位合成; 晶体结构; *N*-(1-亚氨基乙基)乙脒; 磺基苯甲酸

中图分类号: O614.82⁶

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)05-0833-06

DOI: 10.11862/CJIC.2016.110

Syntheses, Crystal Structures and Properties of *N*-(1-iminoethyl)acetamidine Platinum Complexes

LIU Jing ZHU Long-Guan*

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Three *N*-(1-iminoethyl)acetamidine platinum complexes, [Pt(NIA)₂]₂·(2-sb)·2H₂O (**1**), [Pt(NIA)₂]₂·(3-sb)·3H₂O (**2**) and [Pt(NIA)₂]₂·(1,4-dsb)·2H₂O (**3**) (NIA=*N*-(1-iminoethyl)acetamidine, 2-sb²⁻=2-sulfobenzoate, 3-sb²⁻=3-sulfobenzoate, 1,4-dsb²⁻=1,4-disulfobenzene), were synthesized in CH₃CN and H₂O under hydrothermal conditions using K₂PtCl₄ and sulfobenzoates (*o*-, *m*-, *p*-). During the synthetic process the CH₃CN was polymerized into *N*-(1-iminoethyl)acetamidine and the 4-sulfobenzoate was converted into 1,4-disulfobenzene. These complexes were well characterized by elemental analysis, IR, UV-Vis, fluorescence spectra, thermal and powder X-ray analysis. The single-crystal X-ray determination showed that complexes **1**~**3** have cation-anion species and the cation consists of [Pt(NIA)₂]₂²⁺ in which the Pt²⁺ accepts a four-coordinated planar geometry. Abundant hydrogen bonds among cations, anions and lattice water molecules extend the structures into three-dimensional networks, while the pattern modes of hydrogen-bonding are different in complexes **1**~**3**. Moreover, there are some differences in the thermal stability and fluorescence properties for three complexes. CCDC: 1469755, **1**; 1469756, **2**; 1469757, **3**.

Keywords: platinum complex; *in situ* synthesis; crystal structure; *N*-(1-iminoethyl)acetamidine; sulfobenzoate

收稿日期: 2016-02-21。收修改稿日期: 2016-03-30。

国家自然科学基金(No.21073157)资助项目。

*通信联系人。E-mail: chezlgl@zju.edu.cn; 会员登记号: S06N0578M1207。

0 引言

贵金属配合物在光电材料、催化、生物活性等领域有广泛与重要应用^[1-3],因此一直吸引了众多研究者的持续关注。磺基苯甲酸类(sb)配体具有2个不同功能基团,在配合物结构多样性、溶解性、功能性等方面显示出一些有趣特性,例如银/磺基苯甲酸配合物在常温下乙醇中溶解度较小,但升高到40~50℃具有较大溶解度,因此在催化硫醚氧化反应中形成均相催化,而催化剂可以回用^[4]。贵金属磺基苯甲酸配合物在催化硫醚氧化反应方面表现出较大的活性差异,例如银、钯配合物具有优良催化活性^[5-6],但钯的活性要差一些^[7],铂磺基苯甲酸配合物的催化活性还要差,因此广泛探索贵金属磺基苯甲酸配合物对于深入探讨结构与性质的关系有一定的意义。在铂磺基苯甲酸配合物的合成探索过程中,发现溶剂乙腈较为容易地发生水解聚合成*N*-(1-亚氨基乙基)乙脒(NIA);乙腈发生原位反应的例子已有报道(从CSD检索到5例),但贵金属配合物中乙腈原位反应还比较少,Pt的NIA配合物只报道过一例^[8]。本文报道3个发生溶剂和酸性配体原位反应的铂配合物结构和性质,这些化合物为 $[\text{Pt}(\text{NIA})_2] \cdot (2\text{-sb}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Pt}(\text{NIA})_2] \cdot (3\text{-sb}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**)和 $[\text{Pt}(\text{NIA})_2] \cdot (1,4\text{-dsb}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**), NIA为*N*-(1-亚氨基乙基)乙脒、2-sb²⁻为2-磺基苯甲酸二价阴离子、3-sb²⁻为3-磺基苯甲酸二价阴离子、1,4-dsb²⁻为1,4-二磺基苯二价阴离子。

1 实验部分

1.1 试剂

2-磺基苯甲酸(2-H₂sb)、3-磺基苯甲酸钠(3-NaHsb)、4-磺基苯甲酸钾(4-KHsb)、四氯合铂酸钾、六次甲基四胺、甲醇、乙醇、乙腈和二甲基甲酰胺(DMF)均为分析纯。

1.2 测试仪器

红外光谱测试使用 Nicolet Nexus 470 傅立叶变换红外光谱仪, KBr 压片, 扫描范围 400~4 000 cm⁻¹, 分辨率 1 cm⁻¹。元素分析采用 Perkin-Elmer 1110 型元素分析仪。热重测试采用 Delta TA-SDT Q600 热分析仪, 氮气气氛, 升温速率为 10℃·min⁻¹, 测试范围室温~800℃, Al₂O₃ 坩埚。紫外光谱测定使用 SPECORD 2000 光谱仪, 室温测定。固体荧光测定使用岛津 F-2500 荧光波谱测定仪, 室温测定。粉

末 X 射线衍射实验使用 Ultima IV 型 X 射线衍射分析仪, Cu Kα 射线, 波长 0.150 4 nm。晶体结构测定采用 Gemini A Ultra 单晶衍射仪。

1.3 配合物合成

1.3.1 $[\text{Pt}(\text{NIA})_2] \cdot (2\text{-sb}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) 的合成

将含四氯合铂酸钾 (0.026 g, 0.063 mmol)、2-H₂sb (0.05 g, 0.250 mmol)、六次甲基四胺 (0.017 g, 0.125 mmol)、7.5 mL 乙腈、7.5 mL H₂O 的混合物加入到容积为 30 mL 的特氟隆管中, 密闭在不锈钢釜中, 置于 150℃ 的烘箱中, 反应 1 d; 反应结束后冷却至室温过滤, 得到浅黄色澄清液体; 将溶液静置约 30 d, 获得浅棕色颗粒状晶体。溶解性: 溶于水、甲醇, 不溶于乙醇、乙腈和 DMF。产率: 32.8%。化学式: C₃₀H₅₂N₁₂O₁₄PtS₂, 元素分析理论计算值 (%): C, 28.62; H, 4.16; N, 13.35。实验值 (%): C, 28.80; H, 4.18; N, 13.35。IR (KBr 压片, cm⁻¹): 3 452(s), 3 236(s), 2 928(s), 1 666(s), 1 577(s), 1 547(s), 1 395(m), 1 273(m), 1 209(m), 1 185(s), 1 087(m), 1 019(s), 776(w), 732w(s), 617(s)。

1.3.2 $[\text{Pt}(\text{NIA})_2] \cdot (3\text{-sb}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**) 的合成

2 的合成与 **1** 类似, 只是将 2-H₂sb 换为 3-NaHsb (0.056 g, 0.250 mmol), 四氯合铂酸钾用量改为 0.052 g (0.125 mmol), 得橙黄色棒状晶体。溶解性: 溶于水、甲醇, 不溶于乙醇、乙腈和 DMF。产率: 31.9%。化学式: PtC₁₅H₂₈O₈N₆S, 元素分析理论计算值 (%): C, 27.82; H, 4.36; N, 12.98。实验值 (%): C, 27.74; H, 4.46; N, 13.01。IR (KBr 压片, cm⁻¹): 3 436(s), 3 224(m), 2 987(m), 1 662(s), 1 597(m), 1 546(m), 1 423(m), 1 384(s), 1 272(m), 1 226(m), 1 189(m), 1 100(m), 1 034(s), 770(m), 675(m), 614(m)。

1.3.2 $[\text{Pt}(\text{NIA})_2] \cdot (1,4\text{-dsb}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**) 的合成

将含四氯合铂酸钾 (0.026 g, 0.063 mmol)、4-KHsb (0.045 g, 0.188 mmol)、10 mL 乙腈、5 mL H₂O 的混合物加入到容积为 30 mL 的特氟隆管中, 密闭在不锈钢釜中, 置于 150℃ 的烘箱中, 反应 1 d; 反应结束后冷却至室温过滤, 得到淡黄色澄清液体; 将溶液静置约 10 d, 得淡黄色针状晶体。或者将液体密封在反应釜内冷却 1 d, 反应釜中会出现淡黄色针状晶体。溶解性: 溶于水、甲醇, 不溶于乙醇、乙腈和 DMF。产率: 37.9%。化学式: PtC₁₄H₂₆O₈N₆S₂, 元素分析理论计算值 (%): C, 25.26; H, 3.94; N, 12.63。实验值 (%): C, 25.11; H, 4.16; N, 12.55。IR (KBr 压片, cm⁻¹): 3 413(s), 3 258(m), 2 902(m), 1 667(s), 1 588

(m), 1 546(m), 1 390(s), 1 274(s), 1 221(s), 1 184(s), 1 118(m), 1 031(s), 1 009(s), 783(m), 739(m), 629(m)。

对配合物 **2** 和 **3** 进行了粉末 X 射线衍射测定 (见补充材料), 结果表明粉末衍射图与从单晶数据给出的模拟衍射图基本一致 (用 Mercury 软件计算模拟图), 强度与衍射位置很小的差异是由于粉末样品的择优取向造成的。

1.4 晶体结构测定

选取合适大小的单晶置于单晶衍射仪上, 用经石墨单色器单色化的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)、以 $\varphi\sim\omega$ 扫描方式于 293(2) K 下收集单晶衍射数据。

数据还原采用 SAINT 软件^[9], 全部强度数据均经 L_p 因子校正, 并进行了经验吸收校正, 晶体结构解析采用 SHELXTL-97^[10]。用重原子法确定 Pt, 再通过差值 Fourier 方法确定其它非氢原子。非氢原子坐标和各向异性温度因子采用全矩阵最小二乘法修正。配合物 **1** 中溶剂与羧基有无序现象, 利用 PLATON 软件^[11]对数据进行了 Squeeze 处理。配合物 **2** 和 **3** 中水中的氢从 Fourier 图上找出; 配合物 **1~3** 中其它氢均采用理论加氢。数据处理与画图采用 WinGX 和 Ortep 程序包^[12]。详细晶体学数据见表 1。

CCDC: 1469755, **1**; 1469756, **2**; 1469757, **3**。

表 1 配合物 **1** 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data and refinement parameters for complexes **1~3**

Complex	1	2	3
Empirical formula	$\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{N}_{12}\text{O}_{14}\text{Pt}_2\text{S}_2$	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_8\text{PtS}$	$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_8\text{PtS}_2$
Formula weight	1 259.15	647.57	665.61
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$Pna2_1$	$P2_1/c$	$C2/c$
Size / mm	0.35×0.32×0.15	0.23×0.18×0.16	0.39×0.17×0.11
a / nm	1.425 4(5)	0.972 73(11)	2.280 8(5)
b / nm	2.049 7(5)	2.076 9(2)	1.198 6(5)
c / nm	1.436 4(5)	1.185 25(13)	0.802 5(5)
β / (°)		112.597(2)	94.735(5)
V / nm ³	4.197(2)	2.210 7(4)	2.186 4(17)
Z	4	4	4
D_c / (Mg·m ⁻³)	2.005	1.946	2.022
μ / mm ⁻¹	6.838	6.496	6.663
θ range / (°)	3.2~25.0	2.1~25.1	3.0~25.0
Total reflections	17 327	16 843	4 050
Unique reflections	6 905	3 918	1 943
Observed reflections	6 279	3 727	1 280
Parameters	506	302	151
$F(000)$	2 295	1 272	1 304
R_1, wR_2 [$I>2\sigma(I)$]	0.027, 0.077	0.019, 0.063	0.045, 0.110
R_1, wR_2 (all data)	0.029, 0.079	0.022, 0.094	0.072, 0.132
GOF	0.945	1.305	1.055

表 2 配合物 **1~3** 中的键长(nm)及键角(°)

Table 2 Bonds lengths (nm) and angles (°) for complexes **1~3**

Complex 1					
Pd1-N1	0.198 1(14)	Pd1-N3	0.194 2(13)	Pd1-N4	0.195 3(12)
Pd1-N6	0.201 1(14)	Pd2-N7	0.201 3(13)	Pd7-N9	0.198 0(15)
Pd2-N10	0.194 0(13)	Pd2-N12	0.196 1(13)		
N1-Pd1-N3	88.1(7)	N1-Pd1-N4	179.1(7)	N1-Pd1-N6	92.8(7)

续表 2

N3-Pd1-N4	91.2(5)	N3-Pd1-N6	178.7(5)	N4-Pd1-N6	87.9(5)
N7-Pd2-N9	87.8(6)	N7-Pd2-N10	179.3(6)	N7-Pd2-N12	90.8(6)
N9-Pd2-N10	91.7(6)	N9-Pd2-N12	178.4(7)	N10-Pd2-N12	89.7(6)
Complex 2					
Pt1-N1	0.200 1(4)	Pt1-N3	0.199 1(4)	Pt1-N4	0.200 1(4)
Pt1-N6	0.199 3(4)				
N1-Pt1-N3	88.98(15)	N1-Pt1-N4	179.66(15)	N1-Pt1-N6	91.16(16)
N3-Pt1-N4	90.89(15)	N3-Pt1-N6	179.79(14)	N4-Pt1-N6	88.98(15)
Complex 3					
Pt1-N1	0.197 1(9)	Pt1-N2	0.199 8(10)		
N1-Pt1-N1 ⁱ	180.0(3)	N1-Pt1-N2	88.5(3)	N1-Pt1-N2 ⁱ	91.5(3)

Symmetry code: ⁱ -x, 1-y, -z in 3.

2 结果与讨论

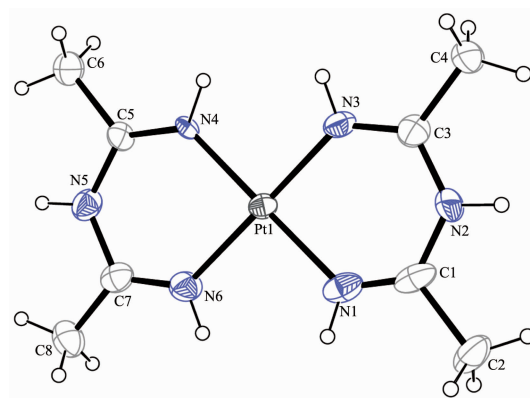
2.1 关于合成

对配合物合成进行了较为广泛的探索,但铂类配合物合成所能用的金属盐起始原料选择十分有限,空气条件下对溶剂的广泛实验只找到乙腈和 H₂O 溶剂体系,使用其它溶剂要么得不到晶体产物、要么析出金属铂。在溶剂热合成过程中,乙腈在反应体系中既是溶剂也是反应物。反应过程中,含氮弱碱性配体有重要作用;对于配合物 **1**,若不加六次甲基四胺,只能生成白色棉絮状物质,六次甲基四胺的加入可获得质量较好的晶体产物;对于配合物 **2**,不加六次甲基四胺,无任何产物,加入六次甲基四胺可获得质量较好的晶体产物。

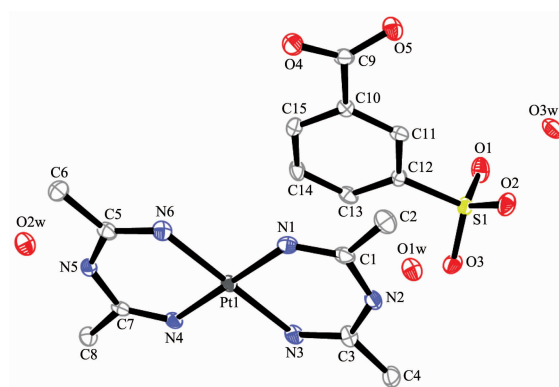
2.2 晶体结构描述

3 个配合物都具有阳离子-阴离子特征,阳离子都为 [Pt(NIA)₂]²⁺。配合物 **1** 的不对称单元含有 2 个 [Pt(NIA)₂]²⁺, 2 个 2-sb²⁻ 阴离子和 4 个水分子,但 2 个阳离子中的 Pt-N 键长接近,比已报道的一个 Pt 化合物中的 Pt-N 键长稍长^[8],阳离子 Pt²⁺ 均具有四配位平面构型;配合物中的 NIA 配体是由乙腈三聚形成(图 1)。配合物 **2** 中的 1 个不对称单元含有 1 个阳离子 [Pt(NIA)₂]²⁺, 1 个 3-sb²⁻ 阴离子和 3 个晶格水分子(图 2)。配合物 **3** 的不对称单元含有半个 [Pt(NIC)₂]²⁺ 阳离子,半个 1,4-dsb²⁻ 阴离子和一个晶格水分子(图 3)。

3 个配合物中出现的原位合成配体 NIA 易与金属形成螯合配位;而环状 3,5-二甲基-4*H*-1,2,4-三唑的 2 个邻位氮由于距离过短无法采用与金属螯合型配位模式,一般与 2 个金属桥联或单齿配位

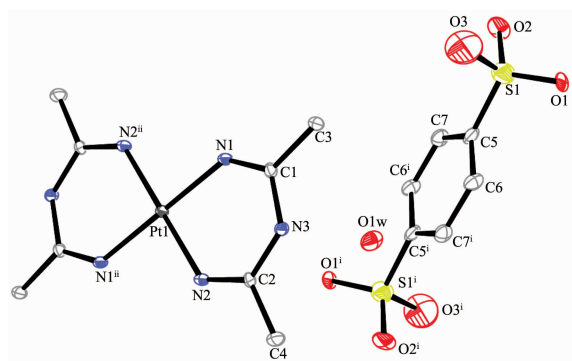


Thermal ellipsoids are drawn at 30% probability level

图 1 配合物 **1** 中的阳离子 [Pt(NIA)₂]²⁺ 结构Fig.1 ORTEP view of the cation of [Pt(NIA)₂]²⁺ in complex **1**

Thermal ellipsoids are drawn at 30% probability level; H atoms are omitted for clarity

图 2 配合物 **2** 的分子结构Fig.2 ORTEP view of the molecular structure of complex **2**



Thermal ellipsoids are drawn at 30% probability level; H atoms are omitted for clarity; Symmetry codes: i 0.5- x , 0.5- y , - z ; ii - x , 1- y , - z

图3 配合物3的分子结构

Fig.3 ORTEP view of the molecular structure of complex 3

(图4)。配合物3合成过程中4-sb²⁻在水热条件下转变为1,4-dsb²⁻,因此配合物3中的2个配体NIA和1,4-dsb²⁻都是原位合成的。4-sb²⁻在水热条件下有金属存在时转变为1,4-dsb²⁻最早由熊仁根等报道^[13];我们在银磺基苯甲酸配合物合成过程中也出现过1,4-dsb²⁻的原位反应^[14]。

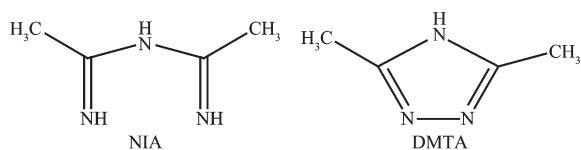


图4 配体*N*-(1-亚氨基乙基)乙脒和3,5-二甲基-4*H*-1,2,4-三唑的结构

Fig.4 Structures of ligands of *N*-(1-iminoethyl)acetamidine and 3,5-dimethyl-4*H*-1,2,4-triazole

3个配合物中虽然没有芳环堆积效应,但都有丰富的氢键存在,这是因为磺基苯甲酸具有多个氢键受体与授体;*N*-(1-亚氨基乙基)乙脒亦有多氢键授体,再加上晶格水分子的存在,使配合物形成大量氢键。在3个配合物中,阳离子与水、磺基苯甲酸(或1,4-二磺基苯)形成氢键,磺基苯甲酸(或1,4-二磺基苯)与水、阳离子形成氢键,扩展成三维结构。但具体模式有明显差异,配合物1中(使用未Squeeze的结构),每个阳离子只与1个水分子形成氢键;配合物2中,每个阳离子与3个水分子形成氢键;而配合物3中,每个阳离子与2个水分子形成氢键。

2.3 配合物的红外光谱

配合物1~3红外光谱中,2 900~3 500 cm⁻¹区域出现了多个强、宽峰,对应乙脒三聚形成的*N*-(1-亚氨基乙基)乙脒配体中的N-H伸缩振动以及结晶

水中的O-H伸缩振动吸收峰。3个配合物在1 700 cm⁻¹附近均无吸收峰,表明配合物1~2中磺基苯甲酸的羧基完全脱氢,磺基苯甲酸作为负二价的抗衡离子存在于结构中;配合物3已不存在羧基,故没有相应吸收峰。配合物1中的1 547和1 395 cm⁻¹、2中的1 546和1 384 cm⁻¹吸收峰分别为羧基的对称和不对称伸缩振动吸收峰。磺酸基的不对称伸缩振动吸收峰,在配合物1中为1 209、1 185、1 087 cm⁻¹;在配合物2中为1 226、1 189、1 100 cm⁻¹;在配合物3中为1 221、1 184、1 118 cm⁻¹;而磺酸基的对称伸缩振动吸收峰在配合物1,2和3中分别为1 019、1 034和1 031 cm⁻¹。配合物1~3中都有与*N*-(1-亚氨基乙基)乙脒配体的3个特征峰对应的吸收峰:~1 666、~1 273和~775 cm⁻¹。

2.4 配合物的热重分析

3个配合物的失重曲线类似(图5)。配合物1,从室温到120 °C失重6.4%,与失去2个晶格水的理论计算值6.1%一致;338 °C配合物开始分解。配合物2,从室温到127 °C失重8.1%,与失去3个晶格水的理论计算值8.3%一致;301 °C配合物2开始分解。配合物3,从室温到152 °C失重6.3%,与失去2个晶格水的理论计算值5.4%相符;308 °C配合物开始分解。从热重分析看出,3个配合物失去晶格水的温度以配合物3为最高、配合物1最低;分解温度以配合物1最高、配合物2最低。

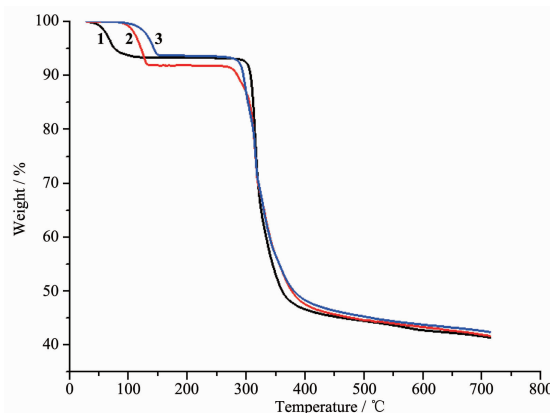


图5 配合物1~3的热重曲线

Fig.5 TG curves of complexes 1~3

2.5 配合物的紫外光谱分析

配合物1~3在水中的紫外光谱见图6,浓度110⁻⁵ mol·L⁻¹,数据列于表3。配合物1~3的最强紫外吸收波长都在约238 nm处,与磺基苯甲酸较弱的紫外光谱比较,配合物显示的紫外吸收明显与之

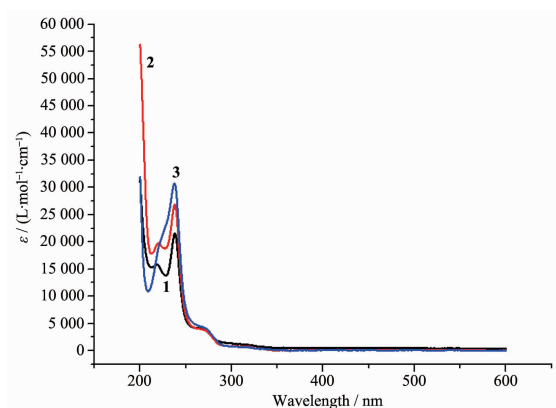


图 6 配合物 1~3 的紫外可见光谱

Fig.6 UV-Vis spectra of complexes 1~3

表 3 配合物 1~3 在水中的紫外光谱数据

Table 3 Data of UV-Vis spectra for complexes 1~3 in water

Complex	$\lambda_{\max}$ / nm	ε / (L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)
1	238.1	21 514
2	238.0	26 885
3	237.6	30 780

不同,应该是配体 *N*-(1-亚氨基乙基)乙脒的 π - π^* 跃迁所致。摩尔吸收系数以配合物 3 为最大,配合物 1 为最小。

2.6 配合物的荧光光谱

配合物与配体的固体荧光严格在相同实验条件下测定。从配合物 1~3 的发射光谱(图 7)($\lambda_{\text{ex}}=234$ nm) 可以看出,3 个配合物在 292 nm 左右处都有比较弱的峰,这个弱峰与中性配体 *N*-(1-亚氨基乙基)

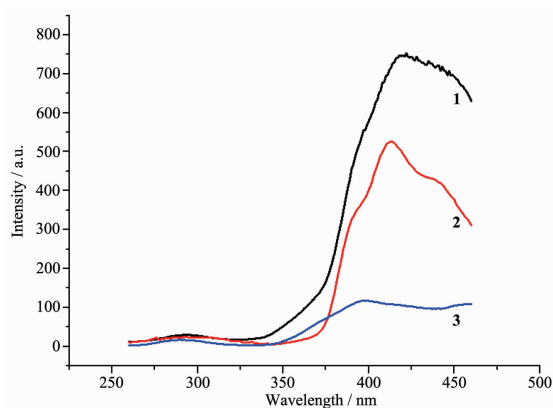


图 7 配合物 1~3 的荧光光谱

Fig.7 Fluorescence spectra of complexes 1~3

乙脒有关;最强发射波长都在 420 nm 左右,这主要由磺基苯甲酸或 1,4-二磺基苯引起,与酸性配体的发射峰相比均有一定的位移。因实验条件严格保持一致,3 个配合物的组成类似,阳离子组成相同,而 3 个配合物 420 nm 左右的发射峰相对强度差异明显,表明不同的磺基苯甲酸对荧光有较大的影响。

3 结 论

合成了 3 个 *N*-(1-亚氨基乙基)乙脒铂配合物,这些配合物具有阴离子-阳离子结构形式,存在丰富的氢键,氢键结构为三维。与金属配位的配体 *N*-(1-亚氨基乙基)乙脒由溶剂乙腈三聚形成,配合物 3 中的 1,4-二磺基苯在水热条件下由 4-磺基苯甲酸转化而成。这些配合物虽然结构类似,阳离子组成相同,阴离子类似,但在氢键形成模式、热稳定性、荧光发射光谱等方面均有一定的差异。

Supporting information is available at <http://www.wjhxxb.cn>

参考文献:

- [1] Yoshimura M, Tanaka S, Kitamura M. *Tetrahedron Lett.*, **2014**,**55**(27):3635-3640
- [2] Ang W H, Khalaila I, Allardyce C S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**27**:1382-1383
- [3] Zheng X F, Zhu L G. *CrystEngComm*, **2010**,**12**(10):2878-2884
- [4] Ma A Q, Zhu L G. *RSC Adv.*, **2014**,**4**(28):14691-14699
- [5] Hu W T, Zhu L G. *J. Coord. Chem.*, **2013**,**66**(17):3045-3057
- [6] HU Wen-Ting(胡文婷), ZHU Long-Guan(朱龙观). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**(6):1109-1114
- [7] Tang X L, Ma A Q, Cai G Q, et al. *J. Coord. Chem.*, **2014**, **67**:449-460
- [8] Gushchin P V, Tyan M R, Bokach N A, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**,**47**:11487-11500
- [9] SAINT, version 6.02a, Bruker AXS Inc., Madison, WI, **2002**.
- [10] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [11] Spek A L. *Acta Crystallogr.*, **2009**,**D65**:148-155
- [12] Farrugia L. *J. Appl. Crystallogr.*, **1999**,**32**:837
- [13] Yuan R X, Xiong R G, Xie Y L, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2001**,**4**(8):384-387
- [14] Zheng X F, Zhu L G. *Polyhedron*, **2011**,**30**(4):666-675