

一种三足四齿 Schiff 碱的 Cu(II)、Co(III)配合物的合成、晶体结构与表征

解庆范 姚勇刚 姜 岩 洪思雨 陈延民*

(泉州师范学院化工与材料学院, 泉州 362000)

摘要: 制备了一种水杨醛类多齿 Schiff 碱(H_3Lds , **1**), 并合成了 2 种金属配合物 $[CuCl(H_2Lds)] \cdot H_2O$ (**2**)和 $[Co_2(H_2O)_2(Lds)_2] \cdot 5H_2O$ (**3**)。X 射线单晶衍射分析结果表明, **1** 属正交晶系 $P2_12_12_1$ 空间群, 分子间氢键将该化合物 H_3Lds 连接成二维超分子网络。**2** 属正交晶系 $Pbca$ 空间群, 它是一种具有平面四边形构型的单核铜配合物。而 **3** 属单斜晶系 $P2_1/c$ 空间群, 它是一种双核钴配合物, 其中 Co(III) 处于畸变的八面体配位环境。**2** 和 **3** 借助分子间氢键均形成了一维超分子链。

关键词: 席夫碱; 配合物; 晶体结构; 多羟基配体

中图分类号: O614.121; O614.81+2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)05-0867-07

DOI: 10.11862/CJIC.2017.101

Syntheses, Structures and Characterization of Cu(II) and Co(III) Complexes Formed by a Tripodal Tetradentate Schiff Base

XIE Qing-Fan YAO Yong-Gang JIANG Yan HONG Si-Yu CHEN Yan-Min*

(College of Chemical Engineering and Material, Quanzhou Normal University, Quanzhou, Fujian 362000, China)

Abstract: A multidentate Schiff base ligand (H_3Lds , **1**) with $[NO_3]$ donor set, derived from the condensation of salicylaldehyde and 2-Amino-2-methyl-1,3-propanediol, reacted with copper(II) chloride or cobalt(II) acetate to yield two complexes $[CuCl(H_2Lds)] \cdot H_2O$ (**2**) and $[Co_2(H_2O)_2(Lds)_2] \cdot 5H_2O$ (**3**). The ligand and complexes were characterized by elemental analysis, IR, UV spectra and X-ray diffraction analysis. The results reveal that **1** crystallizes in orthorhombic space group $P2_12_12_1$, **2** with Cu(II) in distorted square-planar coordination in orthorhombic space group $Pbca$, **3** with Co(III) in distorted coordination octahedron in monoclinic space group $P2_1/c$, respectively. The H_3Lds is linked by intermolecular H-bonds to form two-dimension supramolecular network, while both complexes are connected by intermolecular hydrogen-bonding interactions to form a supramolecular chains, respectively. CCDC: 1443146, **1**; 1440517, **2**; 1440577, **3**.

Keywords: schiff base; complexes; crystal structure; hydroxyl-rich ligand

所谓超分子是指以氢键、范德华力、亲水-疏水相互作用、 π - π 堆积作用和配位键等非共价键形成的有序的且具有某种功能的分子聚集体。自从 1978 年 Lehn 提出超分子化学概念以来, 超分子化学在与材料科学、信息科学、生命科学、能源科学、纳米科学与技术等其他学科的交叉融合中, 已发展成为超分子科学, 被认为是 21 世纪新概念和高新技术的重要

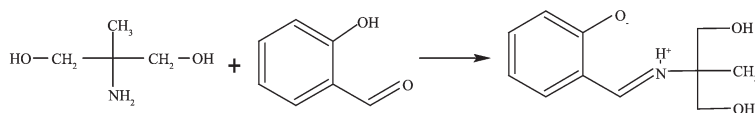
源头之一。它的发展也为配位化学研究注入了新的活力和生长点, 利用有机配体结构的特点和金属离子电子构型与配位特性以及阴离子和溶剂分子的诱导作用, 设计合成新颖结构的超分子配合物是十分活跃的研究领域^[1-3]。具有半刚性结构特性的三足体有机配体与不同客体分子作用时, 其侧链或是聚集呈笼状、或是向四周呈辐射状同客体分子相结合, 表

收稿日期: 2017-01-03。收修改稿日期: 2017-03-16。

泉州师范学院学科建设和福建省大学生创新创业训练计划项目(No.201610399058)资助。

*通信联系人。E-mail: qzucym@163.com; 会员登记号: S06N5449M1311(解庆范); S06N2113M1304(陈延民)。

现出丰富多变的立体配位结构^[4-11]。本文以 2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇与水杨醛反应合成了一种新的三足四齿配体 H₃Lds(Scheme 1),并制备了 2 种配合物



Scheme 1

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

Elmentar Vario EL 元素分析仪 (德国); Nicolet is10 型 FTIR 红外光谱仪(美国); 美普达 UV-1800PC 型紫外-可见分光光度计 (上海); Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪(德国), 理学 Rigaku Saturn724 CCD 单晶衍射仪(日本)。所用试剂均为市售分析纯。

1.2 合成方法

1.2.1 配体 H₃Lds(**1**)的合成

将 20 mmol 的 1-氨基-1,1-二羟甲基乙烷与 20 mmol 的水杨醛溶解于 20 mL 无水乙醇, 置于 50 mL 圆底烧瓶, 在 80 °C 下搅拌回流 5 h, 自然冷却挥发, 析出浅黄色针状晶体。室温下真空干燥备用。对 C₁₁H₁₃NO₃ 的元素分析的实测值 (计算值, %): C 63.66(63.76), H 6.26(6.32), N 6.71(6.76)。IR (cm⁻¹): 3 332, 3 048, 2 971, 2 818, 1 636, 1 608, 1 523, 1 490, 1 459, 1 387, 1 375, 1 237, 1 167, 1 132, 1 061, 761, 737。

1.2.2 配合物[CuCl(H₂Lds)]·H₂O(**2**)的合成

将 0.3 mmol 氯化铜和 0.3 mmol H₃Lds 溶于 20 mL 体积比为 1:1 的乙醇水溶液, 用四甲基氢氧化铵调 pH 值为 6.5, 60 °C 下搅拌 2 h, 冷却, 过滤, 静置, 2 周后, 得到绿色块状晶体。对 C₁₁H₁₆ClCuNO₄ 的

[CuCl(H₂Lds)]·H₂O 和 [Co₂(H₂O)₂(Lds)₂]·5H₂O, 在此主要报导它们的晶体结构和光谱性质。

元素分析的实测值 (计算值, %): C 40.58(40.62), H 5.02(4.96), N 4.33(4.31)。IR (cm⁻¹): 3 417, 2 925, 2 853, 1 628, 1 602, 1 541, 1 476, 1 451, 1 384, 1 350, 1 238, 1 190, 1 134, 1 070, 756。

1.2.3 配合物[Co₂(H₂O)₂(Lds)₂]·5H₂O(**3**)的合成

将 0.3 mmol 乙酸钴和 0.3 mmol H₃Lds 溶于 20 mL 体积比为 1:1 的乙醇水溶液, 60 °C 下搅拌 2 h, 冷却, 过滤, 静置, 2 周后, 得到红色块状晶体。对 C₂₂H₃₈Co₂N₂O₁₃ 的元素分析的实测值 (计算值, %): C 40.19(40.26), H 5.77(5.84), N 4.22(4.27)。IR (cm⁻¹): 3 434, 2 926, 2 861, 1 634, 1 600, 1 541, 1 384, 1 350, 1 238, 1 190, 1 134, 1 070, 756。

1.3 晶体结构测试

选取合适大小的 **1**~**3** 单晶置于单晶衍射仪上, 用经石墨单色器单色化的 Mo K α 射线($\lambda=0.071\ 073$ nm) 分别在 $1.95^\circ<\theta<28.78^\circ$ (**1**), $3.09^\circ<\theta<25.01^\circ$ (**2**) 和 $3.08^\circ<\theta<27.00^\circ$ (**3**) 范围内以 ω -扫描方式于 293(2) K 下收集单晶衍射数据。全部强度数据均经 Lp 因子校正, 并进行了经验吸收校正, 晶体结构由直接法解出, 对全部非氢原子坐标及其各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正, 氢原子由理论加氢法得到。结构解析和精修采用 SHELXTL^[13] 程序包完成。晶体学数据详见表 1。

CCDC: 1443146, **1**; 1440517, **2**; 1440577, **3**。

表 1 化合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for the compounds

Compound	1	2	3
Formula	C ₁₁ H ₁₅ NO ₃	C ₁₁ H ₁₆ ClCuNO ₄	C ₂₂ H ₃₈ Co ₂ N ₂ O ₁₃
Formula weight	209.24	325.24	656.4
Crystal system	Orthorhombic	Orthorhombic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>Pbca</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / nm	0.593 27(13)	1.061 3(2)	1.281 2(3)
<i>b</i> / nm	0.835 82(18)	0.881 55(18)	1.070 1(2)
<i>c</i> / nm	2.085 4(4)	2.754 5(6)	2.280 8(5)
θ / (°)	90	90	91.34(3)

V / nm^3	1.034 1(4)	2.577 1(9)	3.126 2(11)
Z	4	8	4
$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.344	1.677	1.395
$\mu(\text{Mo } K\alpha) / \text{mm}^{-1}$	0.098	1.907	1.121
$F(000)$	448	1 336	1 368
Crystal size / mm	0.11×0.12×0.10	0.07×0.15×0.51	0.22×0.24×0.26
Range of $\theta / (^\circ)$	1.95~28.78	3.09~25.01	3.08~27.00
Limiting indices(h, k, l)	-7~8, -10~10, -27~28	-12~12, -10~10, -32~32	-16~15, -13~13, -24~29
Reflections collected	8 930	30 581	55 514
Independent reflections	2 436 ($R_{\text{int}}=0.022\ 6$)	2 279 ($R_{\text{int}}=0.094\ 8$)	6 821($R_{\text{int}}=0.015$)
Max. and min. transmission	0.988 4 and 0.990 3	0.876 5 and 0.444 1	0.790 6 and 0.759 3
Data, restraints, parameters	2 436, 0,155	2 279, 0, 168	6 821, 0, 354
Goodness-of-fit on F^2	1.017	1.028	1.415
$R_1, wR_2 [I>2\sigma(I)]$	0.036 0, 0.0890	0.032 4, 0.082 0	0.033 6, 0.091 7
R_1, wR_2 (all data)	0.037 1, 0.089 9	0.044 3, 0.087 6	0.039 2, 0.092 5
Largest diff. peak and hole / ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	207 and -167	297 and -433	790 and -780
Flack	0.5(10)		

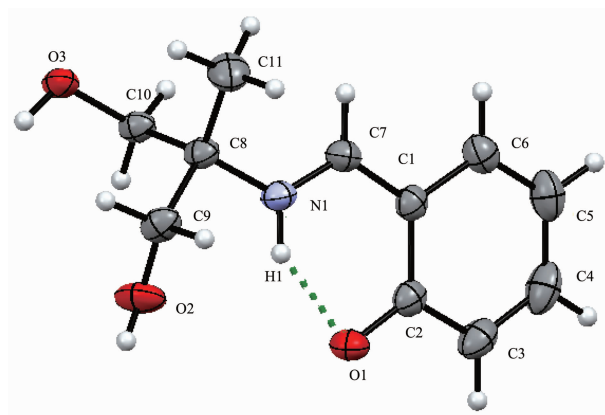
2 结果与讨论

2.1 晶体结构描述

2.1.1 1 的晶体结构

H_3Lds 的分子结构见图 1, 主要键长列于表 2, 它是一种三足四齿 Schiff 碱, C7-N1 键长为 0.128 24(17) nm, 属典型 C=N 双键。C1-O1 键长小于

一般的酚羟基的 C-O 键, 为 0.127 92(17) nm, 属于典型的 C=O 双键; 这是因为该 Schiff 碱的酚羟基脱除质子的结果。脱除的质子与 N1 结合, 并与 O1 形成分子内氢键, 这种现象在其他 Schiff 碱中也偶有发生^[14]; 氢键 O1...H1 长度为 0.188 1 nm, 键角 $\angle \text{O1} \cdots \text{H1-N1}$ 为 136.76° (表 5)。其他键长均在正常范围之内。羟基 O2 与羟基 O3 之间的分子间氢键和 O2



Ellipsoid probability: 50%

图 1 H_3Lsd 的分子结构

Fig.1 Molecular structure of H_3Lsd

表 2 化合物 1 的主要键长

Table 2 Selected bond lengths for 1

				nm	
C7-N1	0.128 24(17)	C8-N1	0.146 18(17)	C2-O1	0.127 92(17)
C9-O2	0.139 29(19)	C10-O3	0.139 83(16)		

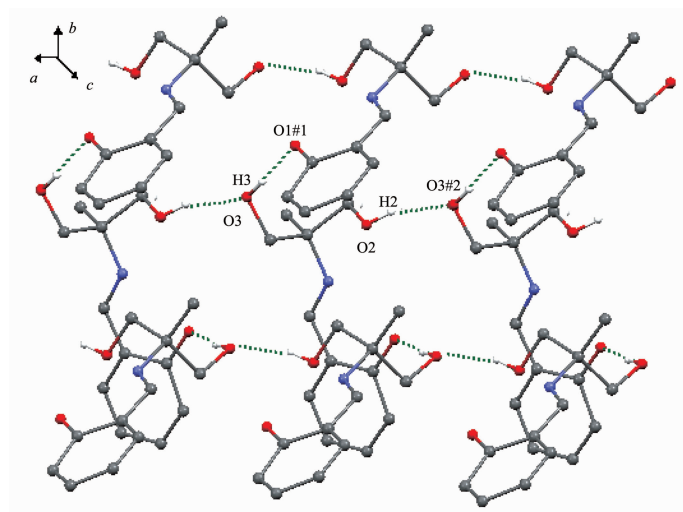
与酚氧 O1 之间的分子间氢键将 H_3Lds 扩展为平行于 ab 面的二维超分子网络(图 2)。

2.1.2 配合物的晶体结构

H_3Lds 与 $CuCl_2$ 反应形成一种单核配合物 $[CuCl(H_2Lds)] \cdot H_2O(2)$, 分子结构见图 3。主要键长和键角列于表 3。Cu(II)与 **1** 的醇羟基 O2、去质化的酚羟基氧 O1、亚胺基氮 N1 和氯原子 Cl1 形成略有畸变的

平面正四边形的配位几何构型, Cu1-O1 键长 0.187 7(2) nm, Cu1-O2 键长 0.196 0(2) nm, Cu1-N1 键长 0.194 7(2) nm; Cu1-Cl1 键长为 0.223 6(8) nm, 与文献^[15-16]相似; 键角在 $82.26(9)^\circ \sim 173.87(9)^\circ$ 之间, 扭转角 Cl1-Cu1-O1-C1 和 O2-Cu1-N1-C7 分别为 $-176.6(2)^\circ$ 和 $-176.0(2)^\circ$ 。

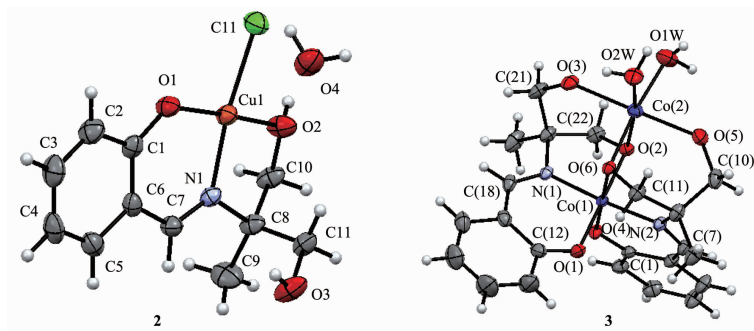
H_3Lds 与乙酸钴反应则生成一种双核配合物



Symmetry codes: #1: $1-x, 0.5+y, 0.5-z$; #2: $1+x, y, z$

图 2 配体 **1** 中平行于 ab 面的二维氢键网络

Fig.2 Two-dimension hydrogen-bonding network parallel to ab plane in **1**



Ellipsoid probability: 50%; Symmetry codes: #1: $1-x, 0.5+y, 0.5-z$; #2: $1+x, y, z$

图 3 化合物 **2** 和 **3** 的分子结构

Fig.3 Molecular structures of **2** and **3**

表 3 化合物 **2** 的主要键长和键角

Table 3 Selected bond lengths(nm) and bond angles($^\circ$) for **2**

Cu1-O1	0.187 7(2)	Cu1-N1	0.194 7(2)	Cu1-O2	0.196 0(2)
Cu1-Cl1	0.223 6(8)				
O1-Cu1-N1	94.63(8)	O1-Cu1-O2	173.87(9)	N1-Cu1-O2	82.26(9)
O1-Cu1-Cl1	92.40(6)	N1-Cu1-Cl1	172.71(6)	O2-Cu1-Cl1	90.92(7)
Cl1-Cu1-O1-C1	-176.6(2)	O2-Cu1-N1-C7	-176.0(2)	Cu1-N1-C7-C6	1.2(4)

[Co₂(H₂O)₂(Lds)₂]·5H₂O(**3**), 分子结构见图 4。主要键长和键角列于表 4。在形成配合物 **3** 中钴离子为 +3 价, 2 个 Co(III) 离子与 2 个配位水和 2 个 Lds³⁻ 形成 2 种配位环境不同的畸变的八面体构型。其中 Schiff 碱 H₃Lds 配体的 3 个羟基均脱除质子, 以 Lds³⁻ 形式参与配位。Co1 与来自 2 个 Lds³⁻ 的酚羟基氧原子 O1 和 O4、亚胺基氮原子 N1 和 N2、醇羟基的氧原子 O2 和 O6 配位, 键长 Co-O 和 Co-N 分别为 0.189 0(3)~0.191 1(3) nm 和 0.189 0(3)~0.189 7(3) nm, 与某些水杨醛 Schiff 碱的钴配合物相似^[17-18]; 键角分别在 84.74(12)°~95.56(11)° 和 174.93(12)°~178.12(11)°。Co2 则与来自 2 个配位水 O7 和 O12、2 个 Lds³⁻ 的醇

羟基氧原子 O2、O3、O5 和 O6 配位, Co-O 键长为 0.203 2(3)~0.214 5(3) nm, 键角在 79.21(10)°~96.02(14)° 和 170.07(12)°~178.92(11)°。正是因为 μ_2 -O2 和 μ_2 -O6 的桥联作用, 导致双核结构的形成, Co1...Co2 的间距为 0.296 5(9) nm。

在 **2** 中晶格水分子与配合物的配体的醇羟基之间、相邻配合物基元醇羟基 O3 与酚羟基氧原子 O1 之间存在着强烈的氢键(表 5), 氢键键长在 0.182 3~0.203 2 nm 之间, 键角为 144.62~164.79°。这些氢键将化合物 **2** 沿 *b* 轴方向联接成一维链状超分子(图 4)。

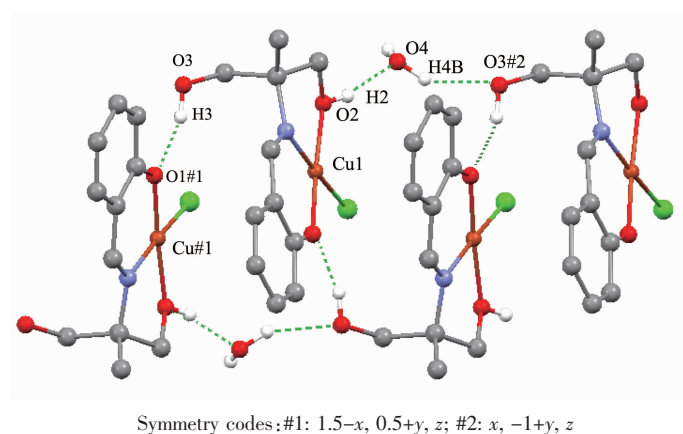


图 4 化合物 **2** 沿 *b* 轴形成方向的一维超分子链

Fig.4 1-D supramolecular chain along *b* axis by intermolecular hydrogen-bonding

表 4 化合物 **3** 的主要键长和键角

Table 4 Selected bond lengths(nm) and bond angles(°) for **3**

Co1-N1	0.189 04(18)	Co1-O1	0.188 65(14)	Co1-O4	0.189 10(15)
Co1-N2	0.189 58(17)	Co1-O2	0.190 38(15)	Co1-O6	0.191 27(15)
Co2-O2	0.203 49(15)	Co2-O6	0.204 80(15)	Co2-O1W	0.207 14(19)
Co2-O2W	0.207 48(17)	Co2-O5	0.212 3(2)	Co2-O3	0.214 25(17)
		Co1...Co2	0.296 5(9)		
N1-Co1-O1	94.91(7)	N1-Co1-O4	88.46(7)	O1-Co1-O4	90.16(7)
N1-Co1-N2	175.07(8)	O1-Co1-N2	88.06(7)	O4-Co1-N2	95.49(7)
N1-Co1-O2	84.94(7)	O1-Co1-O2	177.90(7)	O4-Co1-O2	91.92(7)
N2-Co1-O2	91.95(7)	N1-Co1-O6	90.75(7)	O1-Co1-O6	91.73(6)
O4-Co1-O6	178.00(7)	N2-Co1-O6	85.22(7)	O2-Co1-O6	86.18(7)
N1-Co1-Co2	86.79(9)	O1-Co1-Co2	135.03(9)	O4-Co1-Co2	134.81(9)
N2-Co1-Co2	88.18(9)	O2-Co1-Co2	42.76(8)	O6-Co1-Co2	43.36(8)
O2-Co2-O6	79.37(6)	O1W-Co2-O2	99.19(7)	O1W-Co2-O6	175.36(7)
O2-Co2-O2W	170.49(7)	O2W-Co2-O6	92.74(7)	O1W-Co2-O2W	89.08(8)
O2-Co2-O5	92.39(7)	O6-Co2-O5	88.80(7)	O1W-Co2-O5	86.85(8)
O2W-Co2-O5	92.73(8)	O2-Co2-O3	88.56(7)	O6-Co2-O3	92.12(6)
O1W-Co2-O3	92.26(7)	O2W-Co2-O3	86.43(7)	O3-Co2-O5	178.79(7)

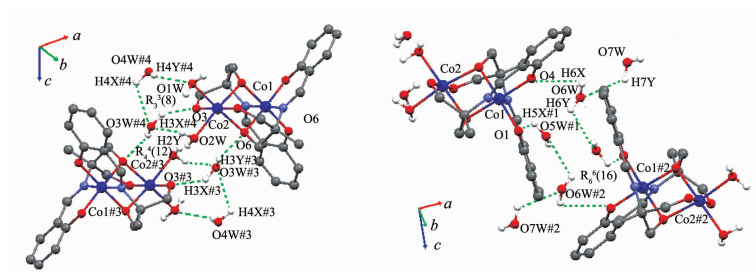
Symmetry codes : #1: $x, 1+y, z$; #2: $1-x, 2-y, -1-z$; #3: $1-x, 1-y, 1-z$; #4: $-1+x, y, z$

图 5 化合物 3 中的氢键

Fig.5 Intermolecular hydrogen bonds in 3

表 5 化合物 1~3 中的氢键参数

Table 5 Hydrogen bonds parameters for 1~3

D-H...A	$d(\text{D-H}) / \text{nm}$	$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$\angle \text{DHA} / (^\circ)$
1				
N1-H1...O1	0.086	0.188 1	0.257 6(2)	136.8
O3-H3...O1#1	0.082	0.178 6	0.260 5(1)	177.3
O2-H2...O3#2	0.082	0.187 7	0.265 4(1)	157.6
2				
O3-H3...O1#1	0.084	0.203 2	0.276 0(3)	144.6
O2-H2...O4	0.079	0.182 3	0.259 6(3)	164.8
O4-H4B...O3#2	0.085	0.198 5	0.274 1(3)	147.7
3				
O5W#1-H5X#1...O1	0.085	0.254	0.282 6(3)	101
O6W-H6Y...O4	0.085	0.257	0.281 8(3)	98
O7W-H7Y...O6W	0.085	0.242	0.291 5(3)	118
O6W-H6Y...O5W#3	0.085	0.196	0.280 9(5)	174
O3W#3-H3Y#3...O6	0.092	0.206	0.275 4(2)	139
O3W#4-H3X#4...O3	0.085	0.199	0.270 3(2)	140
O2W-H2Y...O3W#4	0.085	0.234	0.283 5(3)	117
O4W#4-H4Y#4...O1W	0.085	0.218	0.294 9(8)	150.4
O4W-H4Y...O3W	0.088	0.251	0.296 5(3)	113.0

Symmetry codes: #1: $1-x, 0.5+y, 0.5-z$; #2: $1+x, y, z$ for **1**. #1: $1.5-x, 0.5+y, z$; #2: $x, -1+y, z$ for **2**. #1: $x, 1+y, z$; #3: $1-x, 1-y, 1-z$; #4: $-1+x, y, z$ for **3**

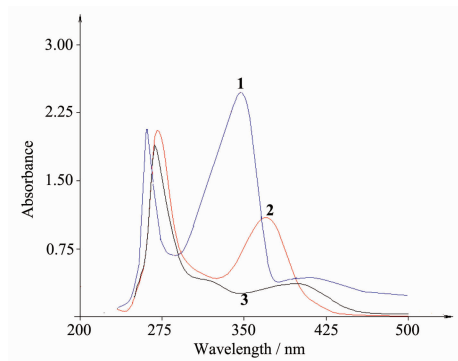


图 6 化合物的紫外光谱

Fig.6 UV spectra of the compounds

在 **3** 中则存在更加丰富的氢键(图 5)。首先配位水 O1W 和 O2W 与晶格水 O3W#4 和 O4W#4 (Symmetry codes:#4: $-1+x, y, z$) 形成 $R_3^3(8)$ 环氢键, O...H 键长 0.218~0.251 nm, 键角 $113.0^\circ \sim 150.4^\circ$ (表 4)。晶格水 O3W#3 (Symmetry codes:#3: $1-x, 1-y, 1-z$) 同时与醇羟基氧原子 O6 形成氢键 (氢键键长 0.206 nm, 键角 139.0°), 于是又形成一种 $R_4^4(12)$ 环氢键, 并将配合物连接成二聚体形态。相邻二聚体的配体的酚羟基氧原子 O1、O4 与晶格水 O5W#1 (Symmetry codes:#1: $x, 1+y, z$)、O6W 则形成 $R_6^6(16)$ 大环氢键, O...H 键长 0.196~0.257 nm, 键角 $98.0^\circ \sim 174.0^\circ$; 这种

R₆(16) 环形氢键将二聚体扩展为链状超分子。这些氢键不仅扩展了配合物维度, 无疑对晶体的稳定也起着重要的作用。

2.2 红外光谱和电子光谱特征

Schiff 碱 H₃Lds 及其配合物的红外光谱具有相似的特征。3 434~3 332 cm⁻¹ 处的吸收峰由醇羟基、配位水和晶格水的 O-H 伸缩振动所产生, 由于存在分子间氢键缔合作用, 谱峰较宽。2 971~2 818 cm⁻¹ 和 1 387~1 375 cm⁻¹ 范围的 2 组吸收峰分别来自配体 H₃Lds 中的亚甲基的伸缩振动和弯曲振动。1 608~1 451 cm⁻¹ 的一组吸收峰归属苯环骨架的伸缩振动。亚胺基的伸缩振动出现在 1 634~1 628 cm⁻¹, 呈现极强的吸收; 由于游离态 H₃Lds 的亚胺基实际是以质子化形态(-C=NH⁺-)存在, 氮原子上的部分电荷转移至 H⁺上, 所以配位后配体的亚胺基的伸缩振动的强度和位置并未发生明显改变。

H₃Lds 及其配合物的紫外可见光谱如图 6 所示。其中配体 **1** 在 262 和 347 nm 有 2 个强吸收带, 分别归属于 $\pi^* \rightarrow \pi$ 电子跃迁和分子内的电荷转移跃迁(IMCT)。形成配合物后 $\pi^* \rightarrow \pi$ 电子跃迁略有红移, 位移至 272 和 270 nm; 而 IMCT 消失。在铜配合物的电子光谱中, 370 nm 处的吸收峰可能来自配体与中心离子之间的荷移跃迁(LMCT); 在钴配合物中, LMCT 位于 398 nm, 而吸收峰 296 nm 归属于 $n \rightarrow \pi$ 电子跃迁。

参考文献:

- [1] Su F, Lu L P, Zhu M L, et al. *J. Mol. Struct.*, **2016**, **1108**: 451-457
- [2] Xiao Z Y, Yang X, Zhao S W, et al. *J. Solid State Chem.*, **2016**, **234**:36-47
- [3] Yi L J, Xu G C, Zhang L, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2014**, **45**:36-39
- [4] Jiang G Q, Li S J, Zhang Y Q, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2014**, **46**:172-175
- [5] YANG Xiao-Xun(杨晓迅), LENG Ji-Dong(冷际东), LIU Jun-Liang(刘俊良), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2015**, **31**(9):1831-1838
- [6] Hoshiko J A, Wang G, Ziller J W, et al. *Dalton Trans.*, **2008**: 5712-5714
- [7] Brechin E K. *Chem. Commun.*, **2005**:5141-5153
- [8] Murugesu M, Wernsdorfer W, Abboud K A, et al. *Angew Chem. Int. Ed.*, **2005**, **44**:892-896
- [9] Moragues-Canovas M, Talbot-Eeckelaers C, Catala L, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**, **45**:7038-7040
- [10] Oshio H, Hoshino N, Ito T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**:8805-8812
- [11] Oshio H, Nihei M, Yoshida A, et al. *Chem. Eur. J.*, **2005**, **11**:843-848
- [12] Piligkos S, Rajaraman G, Soler M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**:5572-5580
- [13] Sheldrick G M. *SHELXTL, Program for X-ray Crystal Structure Solution and Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [14] Eltayeb N E, Teoh S G, Fun H K, et al. *Acta Crystallogr. Sect. E*, **2010**, **E66**:o1262-o1263
- [15] Gao Y L, Peng X J, Sun S G, et al. *Chinese J. Struct. Chem.*, **2004**, **23**(11):1262-1265
- [16] Zhang R L, Zhao J S, Xi X L, et al. *Russ. J. Coord. Chem.*, **2009**, **35**(9):6912-697
- [17] Rodionova L I, Smirnov A V, Borisova N A, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2012**, **392**:221-228
- [18] Khalaji A D, Maghsodlou Rad S, Grivani G, et al. *Chin. J. Chem.*, **2011**, **29**:1613-1616