3,4-二甲氧基苯乙酸邻菲罗啉铕(III)配合物的合成、晶体结构及荧光光谱

余玉叶^{1,3} 刘建风^{1,2} 李花琼^{1,2} 赵国良^{1,2,*}

(¹ 浙江师范大学物理化学研究所, 浙江省固体表面反应化学重点实验室, 浙江 金华 321004;

² 浙江师范大学化学与生命科学学院, 浙江 金华 321004; ³ 金华职业技术学院, 浙江 金华 321007)

摘要: 合成了 3,4-二甲氧基苯乙酸邻菲罗啉铕(III)配合物($C_{34}H_{32}Yb_2N_4O_{24}$): $[Yb_2(DMPA)_6(phen)_2](HMPA=3,4-$ 二甲氧基苯乙酸($C_{12}H_{12}O_4$), phen=1,10-邻菲罗啉)(CCDC: 757541), 并通过元素分析、红外(IR)光谱、热重分析(TG-DTG) 对其进行了表征, 用单晶 X 射线衍射测定了配合物的晶体结构. 配合物 $C_{34}H_{32}Yb_2N_4O_{24}$ 属三斜晶系, 空间群 $P\bar{1}$, 晶胞参数: $a=1.22877(14)$ nm, $b=1.23235(16)$ nm, $c=1.45234(19)$ nm, $\alpha=91.726(7)^\circ$, $\beta=103.321(7)^\circ$, $\gamma=113.885(6)^\circ$, 晶胞体积: $V=1.9379(4)$ nm³, 晶胞内分子数 $Z=1$, 相对分子质量 $M_r=1877.62$, 电子数 $F(000)=946$, 密度 $D_c=1.609$ g·cm⁻³, 吸收系数 $\mu(Mo K_\alpha)=2.481$ mm⁻¹. 测定了铕和铽掺杂(2.5%, 5.0%, 10.0%, 摩尔分数)的配合物的荧光光谱, 结果表明, 单独的配体没有荧光, 在形成配合物后, 依然显示铕(III)离子和铽(III)离子的特征发射峰, 这表明配体将吸收的能量有效地转移给了中心离子, 配体起到了很好的敏化作用.

关键词: 晶体结构; 铕(III)配合物; 3,4-二甲氧基苯乙酸; 邻菲罗啉; 荧光光谱

中图分类号: O641

Synthesis, Crystal Structure and Fluorescence Spectrum of a Ytterbium(III) Complex with 3,4-Dimethoxyphenylacetic Acid and 1,10-Phenanthroline

YU Yu-Ye^{1,3} LIU Jian-Feng^{1,2} LI Hua-Qiong^{1,2} ZHAO Guo-Liang^{1,2,*}

(¹ Zhejiang Key Laboratory for Reactive Chemistry on Solid Surfaces, Institute of Physical Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, Zhejiang Province, P. R. China; ² College of Chemistry and Life Sciences, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, Zhejiang Province, P. R. China; ³ Jinhua College of Occupation and Technology, Jinhua 321007, Zhejiang Province, P. R. China)

Abstract: A ytterbium(III) complex ($C_{34}H_{32}Yb_2N_4O_{24}$) $[Yb_2(DMPA)_6(phen)_2]$ (phen=1,10-phenanthroline; HMPA=3,4-dimethoxyphenylacetic acid ($C_{12}H_{12}O_4$)) (CCDC: 757541) was synthesized and characterized by elemental analysis, infrared (IR) spectroscopy and thermogravimetry-derivative thermogravimetry (TG-DTG). Its crystal structure was determined by single crystal X-ray diffraction. The complex, $C_{34}H_{32}Yb_2N_4O_{24}$, crystallizes in the monoclinic system in space group $P\bar{1}$ with cell parameters of $a=1.22877(14)$ nm, $b=1.23235(16)$ nm, $c=1.45234(19)$ nm, $\alpha=91.726(7)^\circ$, $\beta=103.321(7)^\circ$, $\gamma=113.885(6)^\circ$, cell volume: $V=1.9379(4)$ nm³, number of molecules inside the cell: $Z=1$, relative molecular weight: $M_r=1877.62$, number of electrons: $F(000)=946$, density calculated: $D_c=1.609$ g·cm⁻³, absorptive parameter: $\mu(Mo K_\alpha)=2.481$ mm⁻¹. The emission spectra of complexes doped with Eu or Tb (2.5%, 5.0%, 10.0%, molar fraction) instead of Yb were also investigated. The results showed that no luminescence emission peak was observed from emission spectrum of free ligand, and the luminescence behavior of complexes results from metal-centered emission. It is indicated that ligand can transfer the energy to the central metal efficiently and can sensitize the central metal.

Key Words: Crystal structure; Ytterbium(III) complex; 3,4-Dimethoxyphenylacetic acid; 1,10-Phenanthroline; Fluorescence spectrum

Received: January 8, 2010; Revised: March 9, 2010; Published on Web: April 29, 2010.

*Corresponding author. Email: sky53@zjnu.cn; Tel: +86-579-83746733

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

稀土化合物由于具有特殊的光、电、磁特性而倍受人们的关注. 自 Weissman^[1]发现近紫外光可以激发某些具有共轭体系的稀土有机配合物而发生荧光以后, 稀土有机配合物作为稀土功能材料的重要组成部分渐渐走入研究人员的视野. 而后, 随着激光的出现, 人们为了寻找激光的工作物质, 才开始对稀土光致发光配合物进行了系统的研究, 使其在发光和显示领域逐渐得到应用^[2]. 稀土有机配合物发光是无机发光与有机发光、生物发光的交叉, 对它的研究有着重要的理论意义及应用价值^[3]. 有机羧酸可与稀土离子生成稳定的稀土羧酸配合物, 随着稀土羧酸配合物在萃取分离、催化和发光材料等方面的广泛应用, 人们对不同羧酸与稀土离子的络合作用进行了系统的研究. 此类配合物具有配位形式多样化以及易形成双聚或多聚分子的特点, 使稀土配合物的结构化学变得更加丰富多采. 稀土镧、铈羧酸配合物由于具有优良的窄带发光性能和较长的荧光寿命, 是一类性能较好的发光材料, 在光学领域得到了广泛的应用. 与某些 β -二酮的稀土配合物相比, 尽管芳香羧酸的稀土配合物的发光强度相对较低, 但一些芳香羧酸的稀土配合物却在应用性能上具有独特的优点. 如: 2,6-二甲酸吡啶的 Eu(III) 配合物不仅具有强的荧光, 而且热稳定性高, 这对于配合物掺入树脂制备复合材料是有利的^[4]. 林秦等^[5]合成了新型可溶性稀土芳香羧酸类 Tb(III) 配合物, 发现该系列稀土配合物具有很高的光致发光效率. 利用其优良的溶解性, 采用高聚物掺杂、旋涂技术将其制成薄膜应用于电致发光研究中, 成功地制备出具有高色纯度的稀土有机电致发光器件. 由于稀土离子本身的结构特点, 它们可以作为荧光探针离子取代生物大分子(蛋白质或酶)中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等金属离子与氨基酸残基结合, 形成稀土-生物大分子配合物^[6]. 通过对稀土离子荧光特性的研究, 可以获知生物大分子的构象变化等信息. 由于这种探针条件更接近生命体的生理环境, 得出的数据要比 X 射线测量的生物大分子粉末晶体样品数据更准确, 更有说服力. 正因为稀土羧酸配合物结构上的多样性以及在众多领域^[7-17]的潜在应用价值, 引起了广大研究者的密切关注. 本文合成了 3,4-二甲氧基苯乙酸邻菲罗啉铈(III)的配合物, 用单晶 X 射线衍射方法测定了配合物的晶体结构, 并研究了铈和铈掺杂的该固体配合物的荧光光谱.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

3,4-二甲氧基苯乙酸、 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及邻菲罗啉均购自济南恒化科技有限公司, 分析纯. 无水乙醇等试剂均为市售分析纯试剂, 使用前未做进一步处理.

德国 Elementar 公司 Vario EL III 型元素分析仪; 美国 Nicolet 公司 NEXUS 670 型傅里叶变换 (FTIR) 红外光谱仪, KBr 压片, 测定范围为 400–4000 cm^{-1} ; 英国 Edinburgh 公司 FL 920 荧光光谱仪; 瑞士 METTLER-TOLEDO 公司 TGA/SDTA851e 型热分析仪; 德国 Bruker 公司 APEX II CCD 单晶衍射仪.

1.2 配合物的合成

将 0.60 g (3 mmol) 3,4-二甲氧基苯乙酸(HDMPA), 0.20 g (1 mmol) 1,10-邻菲罗啉(phen)溶解于 20 mL 无水乙醇中, 用 0.5 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液调节 pH 至 5–6; 另取 0.46 g (1 mmol) 硝酸铈($\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶于 10 mL 无水乙醇后, 在不断搅拌的情况下, 慢慢滴加到上述溶液中. 出现沉淀后, 继续搅拌 4 h 过滤, 并用乙醇洗涤产物后自然干燥, 可得到粉末状固体, 产率约 60% (以 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 计). 对 $\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{Yb}_2\text{N}_4\text{O}_{24}$ 粉末进行元素分析 ($M_r=1877.62$), 实验值 (%): C, 53.93; H, 4.31; N, 3.05; Yb, 18.63. 计算值 (%): C, 54.04; H, 4.40; N, 2.98; Yb, 18.43. 滤液于室温下自然挥发, 20 天后得到适合于单晶分析的无色块状晶体.

在合成铈和铈掺杂 (2.5%、5.0% 和 10%, 摩尔分数) 的配合物时, 各稀土硝酸盐的摩尔数按计算量准确称量相关的 $\text{RE}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 固体, 将它们混合后溶于无水乙醇中, 具体的合成步骤与方法同上, 得到掺杂的配合物粉末. 经 X 射线粉末衍射分析表明, 单晶样与粉末样的 XRD 图谱基本一致, 掺杂样与未掺杂样的 XRD 图谱一致, 说明掺杂后配合物的分子结构并未改变.

1.3 晶体结构测定及解析

选用大小为 0.429 mm × 0.126 mm × 0.088 mm 的标题化合物单晶, 在德国 Bruker SMART APEX II CCD 单晶衍射仪上进行衍射实验. 使用 Mo K_α 射线 ($\lambda=0.071073$ nm), 在设定的 2θ 角范围内收集衍射数据. 衍射数据用程序 SADABS^[18] 进行经验吸收校正. 晶体结构用 SHELXS-97^[19] 软件由直接法解出, 精修采用 SHELXL-97^[20], 所有非氢原子的坐标及

表 1 配合物的晶体学数据
Table 1 Crystal data of the complex

Parameter	Value	Parameter	Value
empirical formula	C ₉₈ H ₁₈₂ Yb ₂ N ₄ O ₂₄	<i>D</i> _c /(g·cm ⁻³)	1.609
formula weight	1877.62	absorption coefficient (mm ⁻¹)	2.481
<i>T</i> /K	296(2)	crystal size (mm ³)	0.429×0.126×0.088
crystal system	triclinic	crystal color	colorless
space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>F</i> (000)	946
<i>a</i> /nm	1.22877(14)	reflections collected	26059
<i>b</i> /nm	1.23235(16)	unique reflections	6800
<i>c</i> /nm	1.45234(19)	observable reflections	6087
α /°	91.726(7)	$\theta_{\min}$, $\theta_{\max}$ /°	1.82, 25.00
β /°	103.321(7)	final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.0223
γ /°	113.885(6)	<i>R</i> indices (all data)	0.0578
<i>V</i> /nm ³	1.9379(4)	goodness-of-fit (on <i>F</i> ²)	1.053
<i>Z</i>	1	$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ (e ⁻ ·nm ⁻³)	657, -507

表 2 配合物的主要键长和键角
Table 2 Selected bond distances and bond angles of the complex

Bond	Bond length (nm)	Bond	Bond length (nm)
Yb1—O4 ⁱ	0.22803(18)	Yb1—O7	0.24376(19)
Yb1—O11 ⁱ	0.22937(18)	Yb1—O4	0.2482(2)
Yb1—O12	0.2304(2)	Yb1—N2	0.2489(2)
Yb1—O8	0.2328(2)	Yb1—N1	0.2576(2)
Yb1—O3	0.24319(19)	Yb1—Yb1 ⁱ	0.38361(5)
Bond	Bond angle (°)	Bond	Bond angle (°)
O4 [#] —Yb1—O11 [#]	75.62(7)	O8—Yb1—O4	148.69(7)
O4 [#] —Yb1—O12	76.27(7)	O3—Yb1—O4	52.50(6)
O11 [#] —Yb1—O12	138.64(7)	O7—Yb1—O4	138.35(6)
O4 [#] —Yb1—O8	89.56(7)	O4 [#] —Yb1—N2	141.30(7)
O11 [#] —Yb1—O8	79.21(7)	O11 [#] —Yb1—N2	139.73(8)
O12—Yb1—O8	130.12(7)	O12—Yb1—N2	78.46(7)
O4 [#] —Yb1—O3	124.50(7)	O8—Yb1—N2	84.77(8)
O11 [#] —Yb1—O3	93.37(7)	O3—Yb1—N2	77.46(7)
O12—Yb1—O3	78.40(7)	O7—Yb1—N2	70.64(7)
O8—Yb1—O3	142.45(7)	O4—Yb1—N2	125.13(7)
O4 [#] —Yb1—O7	75.03(7)	O4 [#] —Yb1—N1	149.51(7)
O11 [#] —Yb1—O7	124.16(7)	O11 [#] —Yb1—N1	75.46(7)
O12—Yb1—O7	75.62(8)	O12—Yb1—N1	133.39(7)
O8—Yb1—O7	76.27(8)	O8—Yb1—N1	75.73(7)
O3—Yb1—O7	138.64(8)	O3—Yb1—N1	66.80(7)
O4 [#] —Yb1—O4	89.56(8)	O7—Yb1—N1	114.50(7)
O11 [#] —Yb1—O4	79.21(8)	O4—Yb1—N1	106.66(7)
O12—Yb1—O4	130.12(8)	N2—Yb1—N1	64.82(8)

symmetry code: (i) $-1-x, -1-y, -z$; (#) $-1-x, -1-y, -z$; The atom lables are shown in Fig.1.

各向异性温度因子用全矩阵最小二乘法修正。所有氢原子均为理论加氢。配合物的最后一致性因子 $R_1=0.0223$, $wR_2=0.0557$ 。主要晶体学数据列于表 1, 主要的键长和键角列于表2。配合物(CCDC: 757541)的分子结构见图 1(主要配位原子已标明)。

1.4 热分析

测试温度为 30–900 ℃, 空气气氛, 升温速率为 10 ℃·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱

自由配体 HDMPA 于 1718 cm⁻¹ 处的特征吸收

图1 配合物的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of the complex

Ellipsoids are shown at the 30% level.

峰 $\nu_{\text{C=O}}(\text{—COOH})$ 在形成配合物后消失, 出现了羧酸根 —COO^- 式的反对称和对称伸缩振动吸收峰 $\nu_{\text{as}}(\text{—COO}^-) 1611 \text{ cm}^{-1}$ 和 $\nu_{\text{s}}(\text{—COO}^-) 1402 \text{ cm}^{-1}$, 表明羧基中的氧原子参与了配位^[21-22]. 邻菲啰啉在形成三元配合物后, $\text{C}=\text{N}$ 特征伸缩振动峰从 1560 cm^{-1} 红移至 1516 cm^{-1} , 面外变角振动 $\delta_{\text{C-H}}$ 从 739 cm^{-1} 移至 728 cm^{-1} , $\delta_{\text{C-C}}$ 也从 852 cm^{-1} 向低波数方向 (846 cm^{-1}) 移动, 表明邻菲啰啉中的两个氮原子同时参与配位^[22]. 这与晶体结构的测定结果一致.

2.2 配合物的晶体结构

配合物的基本结构单元是一个中心对称的双核化合物(如图1所示), 由2个镱(III)离子、2个邻菲啰啉分子和6个3,4-二甲氧基苯乙酸根阴离子组成, $\text{Yb1A} \cdots \text{Yb1}$ 之间的距离为 $0.38361(5) \text{ nm}$ (对称操作: $-1-x, -1-y, -z$). Yb(III) 通过与邻菲啰啉的两个氮原子, 3,4-二甲氧基苯乙酸的7个氧原子形成九配位结构. Yb—O 键的距离在 $0.22803(18)$ 和 $0.2482(2) \text{ nm}$ 之间; Yb—N 键的距离为 $0.2489(2)$ 和 $0.2576(2) \text{ nm}$, 与已报道的九配位 Yb 羧酸邻菲啰啉配合物相似^[23-24]. 在配合物中, 羧基以三种配位方式和 Yb(III) 离子配位: 分别为双齿螯合配位、桥连双齿配位和螯合桥连三齿配位. 每个 Yb(III) 离子与周围的1个邻菲啰啉和3个配位形式各不相同的3,4-二甲氧基苯乙酸根配体组成晶体结构的最小不对称单元.

图2是配合物的中心离子 Yb(III) 的配位环境示意图. 由图可知, 配合物采用扭曲的单帽反四棱柱构型, O3 是此构型的帽原子. 由 N1 、 N2 、 O4 和 O12 构成的最小二平面与 O11A (对称操作: $-1-x, -1-y, -z$)、 O4A (对称操作: $-1-x, -1-y, -z$)、 O7 和 O8 构成最小二平面形成1个二面角, 二面角的大小为 $8.847(64)^\circ$. O3 占据了顶点位置, 完成了整个 Yb 中心的配位环境. 由于没有良好的氢键给体, 因此在配合物中没有典型的氢键存在, 促使晶体稳定的作用力主要为弱的 $\text{C—H} \cdots \text{O}$ 氢键和 $\pi \cdots \pi$ 堆积作用. 双齿螯合羧基氧与邻近的氢存在着弱的分子间 $\text{C—H} \cdots \text{O}$ 氢键作用 [键长 $\text{C—H} \cdots \text{O}$ 在 $0.2929(4)$ 和 $0.3426(4)$].

图2 Yb(III)的配位环境

Fig.2 Coordinated circumstance of Yb(III)

Ellipsoids are shown at the 30% level.

图3 配合物分子堆积图

Fig.3 Packing plot of the complex

nm 之间, 键角 $\angle \text{C—H}\cdots\text{O}=107.5^\circ\text{--}164.5^\circ$, 不同的配合单元之间通过这些氢键形成了二维层状结构. 沿 a 轴方向邻菲罗啉环间存在着弱的 $\pi\cdots\pi$ 堆积作用(最小质心距为 $0.3780(2)$ nm). 不同的配合物分子间通过这些氢键和 $\pi\cdots\pi$ 堆积作用形成了三维超分子结构(图 3), 与文献[25]报道的铈羧酸邻菲罗啉配合物相似.

2.3 热分析

配合物的 TG-DTG 曲线如图 4 所示. 该配合物主要分两步失重, 第一步从 230°C 至 303°C , 失重率为 29.27%, 对应失去配合物中的 4 个 3,4-二甲氧基苯基 $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2$ (理论失重率为 29.22 %); 第二步失重出现在 $303\text{--}500^\circ\text{C}$ 区间, 失重率为 48.96%, 对应失去配合物中的 2 个 3,4-二甲氧基苯乙酸根、2 个邻菲罗啉分子和 4 个乙酸根基, 但保留了铈所需的 3 个氧(理论失重率为 49.80%), 最终残余 21.87%, 基本上与 Yb_2O_3 (20.98 %)相符.

图4 配合物的 TG-DTG 曲线

Fig.4 TG-DTG curves of the complex

2.4 配合物的荧光光谱

室温下测定了配体、无掺杂的铈配合物和 6 种铈与铽掺杂的配合物的荧光光谱, 发现配体和无掺杂的铈配合物均没有荧光. 图 5 和图 6 分别是铈掺杂和铽掺杂配合物的固态荧光发射光谱. 从图 5 中可知, 铈掺杂配合物在 580、593、618 nm 处各有一发

图5 铈掺杂配合物的发射光谱图

Fig.5 Emission spectra of the complex doped Eu

图6 铽掺杂配合物的发射光谱图

Fig.6 Emission spectra of the complex doped Tb

射峰,分别对应着 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁,其中 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁对应的发射峰强度最大,也远远强于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 的荧光强度,即 Eu^{3+} 离子磁偶极跃迁几率小于点偶极跃迁,说明 Eu^{3+} 离子在配合物中不处于对称中心.从图 6 可知,铽掺杂配合物在 489、545、584 和 622 nm 处分别出现了 Tb^{3+} 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ 、 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 、 $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ 和 $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 的特征发射峰,其中 545 nm 处的发射峰强度最大.从这两个固态荧光发射谱中可以看出:随着掺杂量的增加,配合物的发光强度明显增强;配体没有荧光,在形成配合物后,显示出稀土离子特征发射峰,说明配体将吸收的能量有效地转移给了中心离子,配体起到了很好的对中心离子进行敏化的作用.由于该配合物具有较强的发光能力,可能是一种潜在的发光材料.

3 结 论

合成了 3,4-二甲氧基苯乙酸邻菲罗啉铽(III)配合物 $[\text{Yb}_2(\text{DMPA})_6(\text{phen})_2]$,用单晶 X 射线衍射方法确定了配合物的晶体结构.荧光光谱表明,铕和铽掺杂的配合物依然显示铕(III)离子和铽(III)离子的特征发射,表明配体将吸收的能量有效地转移给了中心离子,配体起到了很好的敏化作用.

References

- 1 Weissman, J. I. *J. Chem. Phys.*, **1942**, **10**(4): 214
- 2 Su, Q. Rare earth chemistry. Zhengzhou: Henan Science and Technology Press, 1993: 269 [苏 铨. 稀土化学. 郑州: 河南科技出版社, 1993: 269]
- 3 Li, W. L. *Chemistry*, **1991**, **7**(1): 1 [李文连. 化学通报, **1991**, **7**(1): 1]
- 4 An, B. L.; Luo, Y. F.; Ye, J. Q.; Mai, K. C.; Shi, J. X.; Gong, M. L. *J. Chin. Rare Earth Soc.*, **2001**, **19**(3): 268 [安保礼, 罗一帆, 叶剑清, 麦堪成, 石建新, 龚孟濂. 中国稀土学报, **2001**, **19**(3): 268]
- 5 Lin, Q.; Fu, L. S.; Liang, Y. J.; Zheng, Y. X.; Lin, J.; Zhang, H. J. *J. Chin. Rare Earth Soc.*, **2003**, **21**(1): 19 [林 秦, 符连社, 梁玉军, 郑佑轩, 林 君, 张洪杰. 中国稀土学报, **2003**, **21**(1): 19]
- 6 Frederick, S. R. *Chem. Rev.*, **1982**, **82**(5): 541
- 7 Liu, G. H. Material science of rare earth. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 1–18 [刘光华. 稀土材料学. 北京: 化学工业出版社, 2007: 1–18]
- 8 Zhou, Y. F.; Hong, M. C.; Wu, X. T. *Chem. Commun.*, **2006**: 135
- 9 Cheng, J. W.; Zhang, J.; Zheng, S. T.; Zhang, M. B.; Yang, G. Y. *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **2006**, **45**(1): 73
- 10 Figuerola, A.; Diaz, C.; Ribas, J.; Tangoulis, V.; Granell, J.; Lloret, F.; Mahia, J.; Maestro, M. *Inorg. Chem.*, **2003**, **42**(2): 641
- 11 Liu, Q. Y.; Xu, L. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, (17): 3458
- 12 Ma, L.; Evans, O. R.; Foxman, B. M.; Lin, W. B. *Inorg. Chem.*, **1999**, **38**(25): 5837
- 13 Guo, D.; Li, Y. T.; Duan, C. Y.; Mo, H.; Meng, Q. J. *Inorg. Chem.*, **2003**, **42**(8): 2519
- 14 Pan, L.; Adams, K. M.; Hernandez, H. E.; Wang, X. T.; Zheng, C.; Hattori, Y.; Kaneko, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**(10): 3062
- 15 Gheorghe, R.; Cucos, P.; Andruh, M.; Costes, J. P.; Donnadieu, B.; Shova, S. *Chem. Eur. J.*, **2006**, **12**(1): 187
- 16 Liu, C. B.; Sun, C. Y.; Jin, L. P.; Lu, S. Z. *New. J. Chem.*, **2004**, **28**: 1019
- 17 Gao, H. L.; Yi, L.; Zhao, B.; Zhao, X. Q.; Cheng, P.; Liao, D. Z.; Yan, S. P. *Inorg. Chem.*, **2006**, **45**(15): 5980
- 18 Sheldrick, G. M. SADABS. Göttingen, Germany: University of Göttingen, 1996
- 19 Sheldrick, G. M. SHELXS 97, program for the solution of crystal structure. Göttingen, Germany: University of Göttingen, 1997
- 20 Sheldrick, G. M. SHELXS 97, program for the refinement of crystal structure. Göttingen, Germany: University of Göttingen, 1997
- 21 Nakamoto, K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Trans. Huang, D. R.; Wang, R. Q. Beijing: Chemical Industrial Press, 1986: 235–238 [中本一雄. 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱. 黄德如, 汪仁庆, 译. 北京: 化学工业出版社, 1986: 235–238]
- 22 Liu, C. B.; Wen, H. L.; Tan, S. S. *J. Mol. Struct.*, **2006**, **794**: 190
- 23 Wang, Y. B.; Zheng, X. J.; Zhuang, W. J.; Jin, L. B. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, (19): 3572
- 24 Sun, C. Y.; Jin, L. B. *J. Mol. Struct.*, **2005**, **741**: 241
- 25 Zheng, X. J.; Jin, L. P. *Polyhedron*, **2003**, **22**: 2617