

• 研究论文 •

稀土配合物 $[\text{Nd}(\text{o-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{COO})_3(\text{DMF})_2]_2$ 的合成及其晶体结构

赵丽芳 陈亚芍*

(陕西师范大学化学与材料科学学院 应用表面与胶体化学教育部重点实验室 西安 710062)

摘要 合成了一种新的双核倒反中心的稀土钕配合物 $[\text{Nd}(\text{o-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{COO})_3(\text{DMF})_2]_2$. 通过元素分析, 核磁共振谱和红外光谱对配合物的组成和结构进行了表征, 用热重分析研究了该配合物的热稳定性, 用 X 射线单晶衍射法测定了其晶体的结构. 钕配合物 $[\text{Nd}(\text{o-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{COO})_3(\text{DMF})_2]_2$ 晶体属三斜晶系, 空间群 $P-1$, 晶胞参数 $a=1.18652(12)$ nm, $b=1.24784(13)$ nm, $c=1.29958(13)$ nm, $\alpha=64.220(1)^\circ$, $\beta=66.306(1)^\circ$, $\gamma=71.825(1)^\circ$, $V=1.5645(3)$ nm³, $D_c=2.167$ mg/m³, $Z=2$, $\mu=3.415$ mm⁻¹, $F(000)=986$. 配合物中每个 Nd(III) 被 4 个邻硝基苯甲酸根桥联, Nd(III) 的配位数为 8, 配位原子分别来自于 5 个邻硝基苯甲酸根羧基的 6 个氧原子和 2 个 DMF 的羰基氧原子. 配合物中的氢键和 $\pi\cdots\pi$ 堆积作用使其成为三维立体结构. 同时发现了标题配合物固体具有光致发光现象, 发光性能测试表明该配合物具有很好的荧光性质.
关键词 钕配合物; 合成; 晶体结构; 荧光

Synthesis and Crystal Structure of Rare Earth Complex $[\text{Nd}(\text{o-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{COO})_3(\text{DMF})_2]_2$

ZHAO, Li-Fang CHEN, Ya-Shao*

(Key Laboratory of Applied Surface and Colloid Chemistry of Ministry of Education, School of Chemistry and Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062)

Abstract The title complex $[\text{Nd}(\text{o-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{COO})_3(\text{DMF})_2]_2$ has been synthesized by the reaction of $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ with *o*-nitrobenzoic acid ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{N}$) and *N,N*-dimethylformamide (DMF). The complex resides on an inversion center. The structure of the complex was characterized by the method of IR, ¹H NMR, UV, elemental analysis, fluorescent emission spectroscopy and X-ray single crystal diffraction. The results show that the complex crystallizes in a triclinic system, space group $P-1$ with cell parameters $a=1.18652(12)$ nm, $b=1.24784(13)$ nm, $c=1.29958(13)$ nm, $\alpha=64.220(1)^\circ$, $\beta=66.306(1)^\circ$, $\gamma=71.825(1)^\circ$, $V=1.5645(3)$ nm³, $D_c=2.167$ mg/m³, $Z=2$, $\mu=3.415$ mm⁻¹ and $F(000)=986$. Each Nd(III) atom is bridged by four *o*-nitrobenzoates and chelated by one *o*-nitrobenzoate. The Nd(III) atom is eight-coordinated by six oxygen atoms from five *o*-nitrobenzoates and two oxygen atoms from two DMF molecules. Hydrogen bonds and aromatic $\pi\cdots\pi$ stacking interactions assemble the title complex into a three dimensional network. Luminescence measurement shows that the complex emits fluorescence.

Keywords neodymium complex; synthesis; crystal structure; fluorescence

稀土离子具有独特的电子结构和成键特征, 配位数高且多变, 因而稀土配合物表现出独特的光、电、磁性质^[1]. 稀土光致发光配合物因其荧光单色性好、发光强

度高而日益受到人们的重视^[2]. 稀土与羧酸形成的配合物有许多特殊的结构和人们感兴趣的发光特性, 可用于萃取分离、杀菌剂、发光及功能材料等方面^[3]. 三价镧

* E-mail: yschen@snnu.edu.cn

Received August 31, 2006; revised December 5, 2006; accepted December 29, 2006.

陕西省西安市科技攻关(No. GG04155)资助项目.

系离子的配合物还具有低毒性、强的顺磁等特性,因而对三价镧系离子配合物的研究已引起人们的广泛关注^[4,5]. 此外,稀土有机配合物常被用作发光材料,具有极其重要的理论和应用价值^[6,7].

本文报道了稀土有机配合物 $[\text{Nd}(o\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COO})_3(\text{DMF})_2]_2$ 的合成及其晶体结构,并对其热稳定性和光学性质进行了表征.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

邻硝基苯甲酸(分析纯,购自北京化工厂);硝酸钕[分析纯,购自中国医药(集团)上海化学试剂公司];其他试剂均为分析纯.

Nicolet 170SX FT-IR 红外光谱仪(KBr 压片); Cu $K\alpha$ 放射的 D/max-III C 型 X 射线粉末衍射仪; Bruker AM-300 超导核磁共振仪(DMSO- d_6 为溶剂); PE-2400 型元素分析仪; Bruker Smart-1000 CCD 型 X 射线单晶衍射仪; Perkin-Elmer DSCT 型差热-热失重分析仪; Perkin-Elmer LS 50B 型荧光光谱仪; Perkin-Elmer Lambda 950 型紫外光谱仪.

1.2 标题配合物的合成

称取 3.30 g 硝酸钕 $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ 和 5.00 g 邻硝基苯甲酸($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{N}$), 分别用体积分数为 80% 的乙醇-水混合溶剂溶解, 于常温下将稀土离子溶液和配体溶液混合, 在不断搅拌下用 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氨水溶液缓慢调节其 pH 值至 5.5, 产生大量的淡紫色沉淀, 将沉淀搅拌熟化, 放置 3 h 后抽滤, 产品经体积分数为 80% 的乙醇-水混合溶剂充分洗涤后于 80°C 干燥 6 h. 将干燥后的产品保存于硅胶干燥器中备用. 取少量沉淀加入 N,N -二甲基甲酰胺 (DMF) 溶液, 3 d 后得到淡紫色单晶, 其红外谱图与未加 DMF 的沉淀的红外谱图相比发生了变化, 说明生成了新的物质.

1.3 晶体结构的测定

选取大小为 $0.37 \text{ mm} \times 0.28 \text{ mm} \times 0.15 \text{ mm}$ 的单晶, 测试温度为 $296(2) \text{ K}$. 将晶体安装在玻璃纤维上, 再置于 Bruker Smart-1000 CCD 型 X 射线单晶衍射仪上, 用经石墨单色器单色化的 $\text{Mo } K\alpha$ 射线($\lambda = 0.071073 \text{ nm}$) 以 $\varphi\text{-}\omega$ 扫描方式, 在 $1.83^\circ \leq \theta \leq 25.10^\circ$ 扫描范围内收集了 7905 个衍射点, 5461 个独立点, 其中 5151 个可观察点 $[I > 2.00\sigma(I)]$ 用于晶体结构解析和最小二乘修正, 全部强度数据经 LP 因子校正及经验吸收校正.

该配合物晶体属三斜晶系, 空间群为 $P-1$, 晶胞参数 $a = 1.18652(12) \text{ nm}$, $b = 1.24784(13) \text{ nm}$, $c =$

$1.29958(13) \text{ nm}$, $\alpha = 64.220(1)^\circ$, $\beta = 66.306(1)^\circ$, $\gamma = 71.825(1)^\circ$, $V = 1.5645(3) \text{ nm}^3$, $D_c = 2.167 \text{ Mg/m}^3$, $Z = 2$, $\mu = 3.415 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 986$.

晶体结构由直接法和 Fourier 合成解出, 非氢原子坐标和各向异性温度因子经全矩阵最小二乘法修正, 最终偏差因子 $R = 0.0233$, $w_R = 0.0629$, $\text{GOF} = 1.047$, 精修的参数为 429 个, 最终 Fourier 上的最大残余峰 $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.114 \times 10^3 \text{ e/nm}^3$, 最小残余峰 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.560 \times 10^3 \text{ e/nm}^3$. 所有计算均由 SHELX97 晶体结构分析程序包完成.

2 结果与讨论

2.1 配合物晶体结构的描述及讨论

配合物 $[\text{Nd}(o\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{COO})_3(\text{DMF})_2]_2$ 的部分键长和键角列于表 1, 氢键数据列于表 2, 分子结构示于图 1.

从晶体结构测试结果可知, 所测单晶呈双核倒反中心的结构. 双核配合物中邻硝基苯甲酸配位方式分两类: 第一种为羧基以螯合双齿方式配位, 两个氧原子与同一个中心离子配位形成四元环; 第二种为羧基以双齿桥联方式配位, 每个羧基中的两个氧原子与两个不同的中心离子配位, 形成了双齿桥^[8]. 在标题配合物中, 包含的两个 Nd(III)离子被 4 个邻硝基苯甲酸的羧基 $\text{O}(9)/\text{C}(15)/\text{O}(10)/\text{O}(5)/\text{C}(8)/\text{O}(6)$, $\text{O}(9\text{A})/\text{C}(15\text{A})/\text{O}(10\text{A})$ 和 $\text{O}(5\text{A})/\text{C}(8\text{A})/\text{O}(6\text{A})$ 分别双齿桥联, 进而 $\text{Nd}(1)/\text{O}(5)/\text{C}(8)/\text{O}(6)/\text{Nd}(1\text{A})/\text{O}(5\text{A})/\text{C}(8\text{A})/\text{O}(6\text{A})$ 近于共平面, $\text{O}(9)/\text{C}(15)/\text{O}(10)/\text{Nd}(1\text{A})/\text{O}(9\text{A})/\text{C}(15\text{A})/\text{O}(10\text{A})/\text{Nd}(1)$ 近于共平面, 且两个桥面所成的二面角为 70.2° . 同时两个 Nd(III)离子又被两个邻硝基苯甲酸的羧基氧原子

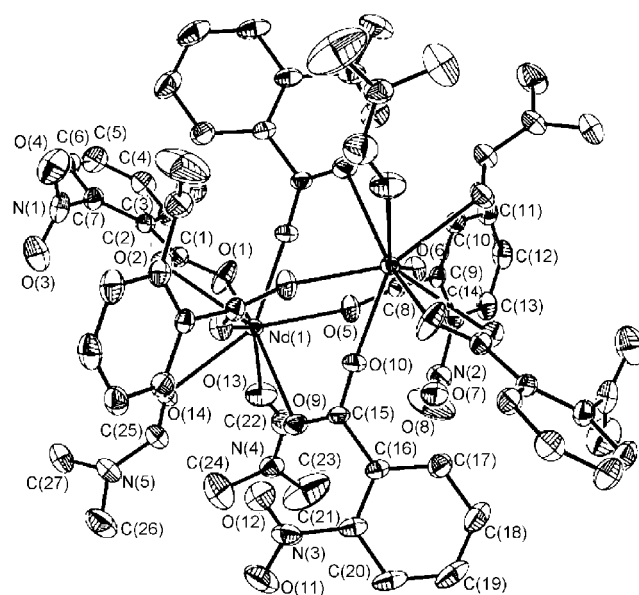


图 1 标题配合物的分子结构图

Figure 1 Molecular crystal structure of the title complex

表1 标题配合物的主要键长(nm)与键角($^\circ$)^aTable 1 The selected bond lengths (nm) and bond angles ($^\circ$) for the title complex^a

Nd(1)—O(10)#1	0.2423(2)	O(6)#1—Nd(1)—O(13)	138.80(9)	O(6)#1—Nd(1)—O(14)	73.95(8)
Nd(1)—O(6)#1	0.2433(2)	O(5)—Nd(1)—O(13)	76.82(9)	O(5)—Nd(1)—O(14)	148.35(8)
Nd(1)—O(5)	0.2458(2)	O(10)#1—Nd(1)—O(1)	76.82(9)	O(13)—Nd(1)—O(14)	72.68(9)
Nd(1)—O(13)	0.2468(2)	O(6)#1—Nd(1)—O(1)	134.74(8)	O(1)—Nd(1)—O(14)	95.88(9)
Nd(1)—O(1)	0.2486(2)	O(5)—Nd(1)—O(1)	82.65(8)	O(9)—Nd(1)—O(14)	76.16(8)
Nd(1)—O(9)	0.2513(2)	O(13)—Nd(1)—O(1)	72.46(10)	O(10)#1—Nd(1)—O(2)	79.71(8)
Nd(1)—O(14)	0.2515(2)	O(10)#1—Nd(1)—O(9)	120.23(8)	O(6)#1—Nd(1)—O(2)	85.13(7)
Nd(1)—O(2)	0.2639(2)	O(6)#1—Nd(1)—O(9)	77.82(8)	O(5)—Nd(1)—O(2)	125.53(8)
O(10)#1—Nd(1)—O(6)#1	73.06(8)	O(5)—Nd(1)—O(9)	86.38(8)	O(13)—Nd(1)—O(2)	106.88(9)
O(10)#1—Nd(1)—O(5)	73.46(8)	O(13)—Nd(1)—O(9)	71.33(9)	O(1)—Nd(1)—O(2)	50.26(7)
O(6)#1—Nd(1)—O(5)	128.23(7)	O(1)—Nd(1)—O(9)	143.67(9)	O(9)—Nd(1)—O(2)	147.47(7)
O(10)#1—Nd(1)—O(13)	146.93(10)	O(10)#1—Nd(1)—O(14)	138.18(8)	O(14)—Nd(1)—O(2)	72.56(8)

^aSymmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 $-x+2, -y, -z$.

表2 标题配合物的氢键键长(nm)与键角($^\circ$)Table 2 Hydrogen bond lengths (nm) and bond angles ($^\circ$) for the title complex

D—H \cdots A	$d(\text{D—H})/\text{nm}$	$d(\text{H}\cdots\text{A})/\text{nm}$	$d(\text{D}\cdots\text{A})/\text{nm}$	$\angle\text{DHA}/^\circ$
C(12)—H(12A) \cdots O(2) [1+x, y, z]	0.0930	0.256	0.3438	158
C(18)—H(18) \cdots O(4) [2-x, -y, -z]	0.0930	0.258	0.3299	135
C(20)—H(20) \cdots O(7) [2-x, 1-y, -z]	0.0930	0.259	0.3419	148
C(25)—H(25) \cdots O(9)	0.0930	0.253	0.3114	121
C(25)—H(25) \cdots O(12)	0.0930	0.256	0.3469	167

O(1), O(2)和 O(1A), O(2A)以螯合双齿方式配位, 形成了由 Nd(1)—O(1)—C(1)—O(2)和 Nd(1A)—O(1A)—C(1A)—O(2A)组成的两个四元环. 单晶中每个 Nd(III)离子的配位数都为8, 分别来自于两个DMF分子中的羰基氧原子 O(13)和 O(14), 5个邻硝基苯甲酸分子中羧基的6个氧原子, O(1), O(2), O(6A), O(9), O(5), O(10A), 与文献^[8]报道的邻位取代苯甲酸配合物中的羧基的配位方式相一致.

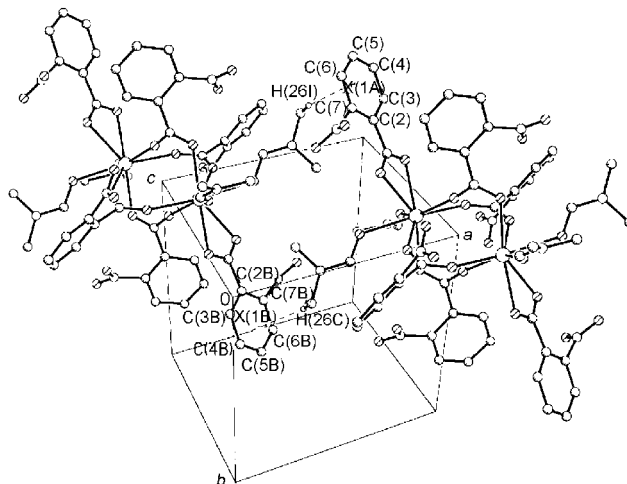
在标题配合物的晶体结构中, Nd(1)—O(2)键长为 0.2639(2) nm, 比文献报道的最长的 Nd—O 键长短 0.0058 nm^[9], 其它键长均在 0.2423(2)~0.2515(2) nm 之间, 属于正常范围^[10,11], Nd—O 键的平均键长为 0.2492 nm.

邻硝基苯甲酸结构中的硝基[N(1)/O(3)/O(4)]与其相连接的苯环 A [C(2)~C(7)]所成的二面角为 73.1 $^\circ$, 接近垂直. 但是其它两个邻硝基苯甲酸结构中的硝基[N(2)/O(7)/O(8)]和[N(3)/O(11)/O(12)]与其相连接的苯环 B [C(9)~C(14)]和 C [C(16)~C(21)]所成的二面角分别为 33.0 $^\circ$ 和 41.6 $^\circ$.

在标题配合物中, C(26)—H(26C)与相邻的苯环 A [C(2B)~C(7B)]的距离为 0.286 nm, 相应的键角为

97.1 $^\circ$, 构成了 C—H \cdots π 键. C(26B)—H(26I)与相邻的苯环 A [C(2)~C(7)]的距离为 0.286 nm, 相应的键角也为 97.1 $^\circ$, 构成了另一个 C—H \cdots π 键, 且两个 C—H \cdots π 键的方向相互平行, 它的存在使标题配合物沿 a 轴无限稳定延伸, 如图 2 所示.

羧基与 Nd(III)所组成的面[C(1), O(2), Nd(1), O(1)]

图2 标题配合物沿 a 轴的 C—H \cdots π 堆积图Figure 2 Arrangement of the C—H \cdots π stacking interaction along a axis of the title complex

与其相连接的苯环 A [C(2)~C(7)]所成的二面角为 4.7° , 原子几乎共平面, 其相应的扭角 $O(1)-C(1)-C(2)-C(7)$ 和扭角 $O(2)-C(1)-C(2)-C(7)$ 分别为 $178.8(3)^\circ$ 和 $-2.3(5)^\circ$. 这可能是因为分子内氢键 $C(25)-H(25)\cdots O(9)$ 和 $C(25)-H(25)\cdots O(12)$ 存在的原因. 除此之外, 氢

键 $C(18)-H(18)\cdots O(4)$ 和 $C(20)-H(20)\cdots O(7)$ 的存在, 也是晶体形成上述特征结构的重要因素, 如图 3 所示.

如图 3, 图 4 所示, 标题配合物中还存在两种 $\pi\cdots\pi$ 键. 一种是存在于分子相邻 C 环之间的 $\pi\cdots\pi$ 键, 它们之

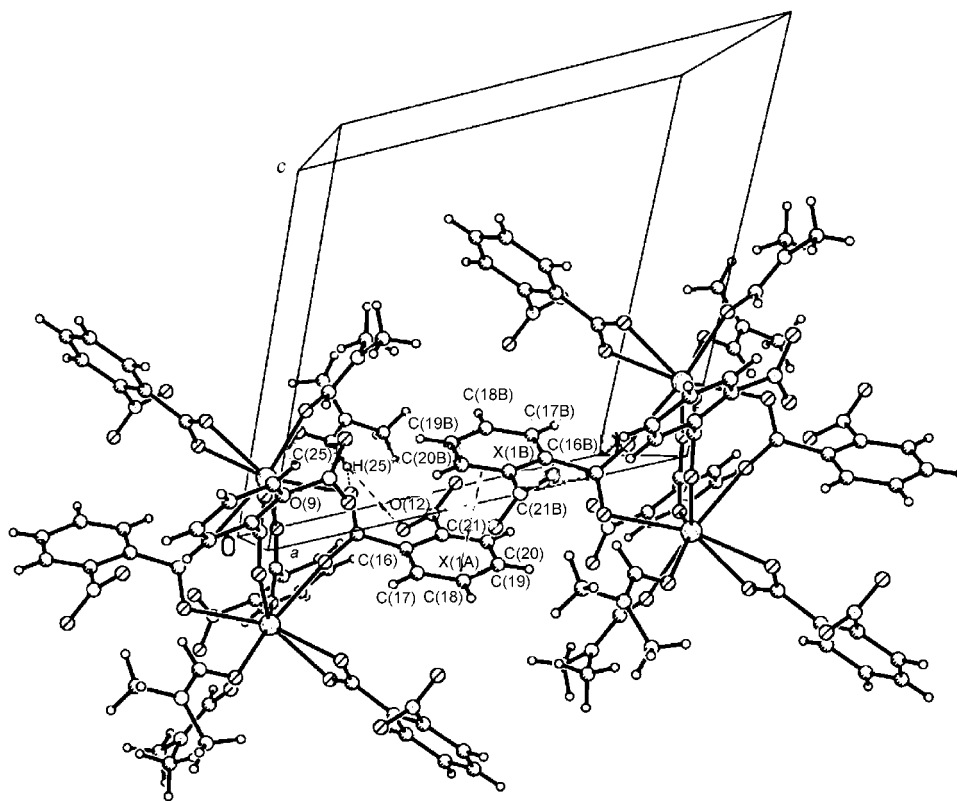


图 3 标题配合物沿 c 轴的 $\pi\cdots\pi$ 堆积图

Figure 3 Arrangement of the $\pi\cdots\pi$ stacking interactions along c axis of the title complex (symmetry code: $2-x, 1-y, -z$)

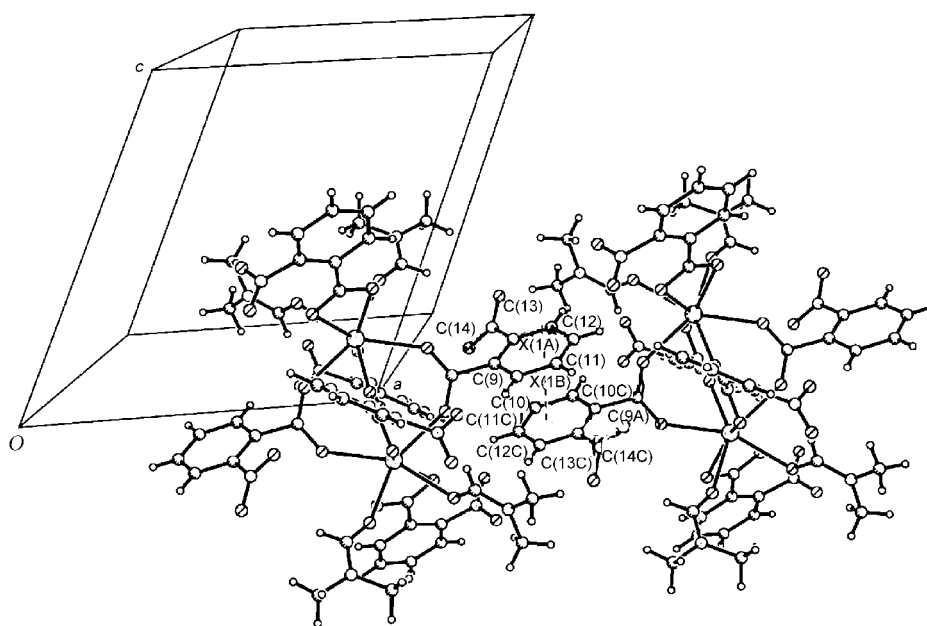


图 4 标题配合物沿 b 轴的 $\pi\cdots\pi$ 堆积图

Figure 4 Arrangement of the $\pi\cdots\pi$ stacking interactions along b axis of the title complex (symmetry code: $3-x, -y, -z$)

间相互高度平行, 两环心心距离 $X(1B)-X(1A)$ 为 0.3553 nm, 它的存在使标题配合物沿 c 轴方向无限延伸. 第二种是存在于分子间相邻 B 环之间的 $\pi\cdots\pi$ 键, 它们之间也是相互高度平行, 两环心心距离 $X(1A)-X(1B)$ 为 0.3660 nm, 它的存在使标题配合物沿 b 轴方向无限延伸.

上述 $\pi\cdots\pi$ 键都在正常的范围之内(0.330~0.380 nm)^[12]. 这两种 $\pi\cdots\pi$ 键与氢键和 $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ 键的存在使标题配合物自组装成了一个三维的立体结构.

2.2 配合物的组成、热稳定性和溶解性

对标题配合物进行了元素分析. $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{NdN}_5\text{O}_{14}$ 的计算值: C 41.15, H 3.14, N 8.96; 测定值: C 41.12, H 3.29, N 8.88. 图 5 是标题配合物的 TGA-DSC 谱图, 在加热的条件下, 标题配合物的分解分三个阶段进行. 第一阶段失重较快, 然后趋于缓和, 随后又有较大失重. 在 188 °C 出现一个小的放热峰, 在 350 °C 和 448 °C 处出现 2 个放热峰, 对应的 TG 曲线质量损失分别为 15.44%, 44.43%, 17.84%, 说明标题配合物经过复杂的氧化分解最终转化为稳定的氧化钕(实测残重值 22.29%, 理论值 21.32%). 标题配合物不溶于水、乙醇、甲醇、甲苯和丙酮; 溶于甲醛、二甲亚砜(DMSO)和 N,N -二甲基甲酰胺(DMF).

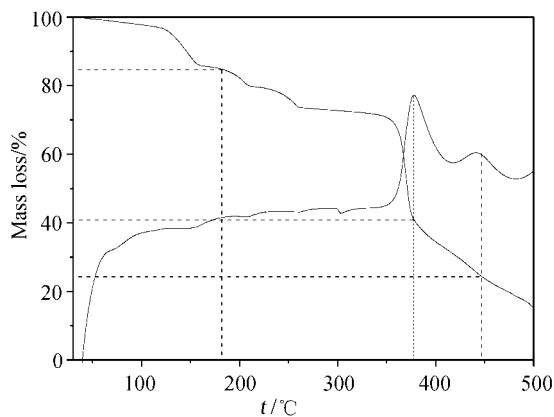


图 5 标题配合物 TGA-DSC 曲线分析图

Figure 5 TGA-DSC plots of the title complex

2.3 配合物的谱学表征

在标题配合物的 ^1H 核磁共振谱图中, ^1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz) δ : 7.94 (s, 1H, NCOH), 7.80 [s, 1H, Ph-H(4)], 7.68 [q, 2H, Ph-H(5), H(6)], 7.55 [s, 1H, Ph-H(3)], 2.70 [s, 3H, C(23)-H(23A), H(23B), H(23C)], 与晶体的测试结果相符. 如图 6 所示, 标题配合物在紫外光区 UV-A (320~400 nm) 和 UV-B (290~320 nm) 处都有很宽的吸收峰.

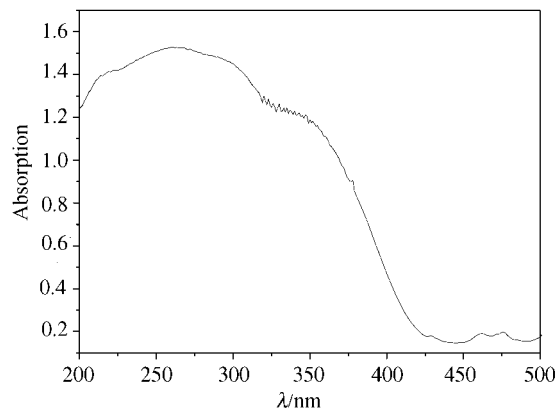


图 6 标题配合物的 UV 吸收曲线图

Figure 6 UV spectrum of the title complex

图 7 是标题配合物的红外光谱图. 在红外光谱图中, 配位前邻硝基苯甲酸的红外光谱图中处于 1682 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$) 的羧基的伸缩振动峰在配位后消失, 相应的羧酸盐的对称伸缩吸收峰出现在 1416 cm^{-1} 处, 说明所有的羧基都与 Nd(III) 配位. 465 cm^{-1} 处新的吸收峰归属于配合物中存在的 Nd—O 键^[3]. 而硝基没有参加配位, 因为它的对称伸缩振动峰 1532 cm^{-1} ($\nu_{\text{asN}=\text{O}}$) 依然存在. 分子内氢键在红外光谱图中体现在 3436 cm^{-1} 处的吸收振动峰.

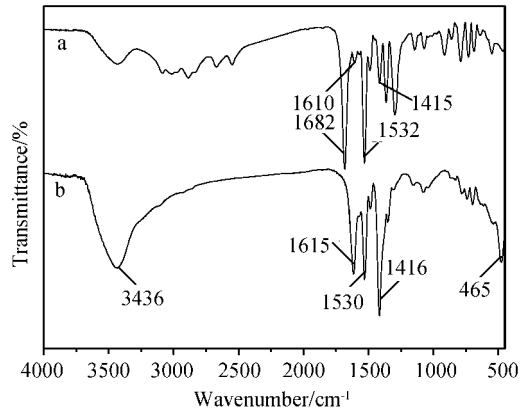


图 7 邻硝基苯甲酸(a)和配合物(b)的红外光谱图

Figure 7 FT-IR spectra of the *o*-nitro-benzoic acid (a) and the title complex (b)

为了研究标题配合物的荧光性质, 测定了其荧光光谱, 图 8 是标题配合物和配体邻硝基苯甲酸固体在室温下的荧光光谱图. 配合物在 $\lambda_{\text{em}}=450\text{ nm}$ 处有最大发射(蓝光), 其激发波长很短($\lambda_{\text{ex}}=290\text{ nm}$), 这是由于 Nd(III) 离子的电子构型属于 4f 未充满, 是顺磁性的, 因而会产生由 $f-f^*$ 跃迁引起的荧光发射. 依据选定规则, 这种 $f-f^*$ 跃迁是宇称禁阻的, 所以 Nd(III) 离子的激发态能量较高.

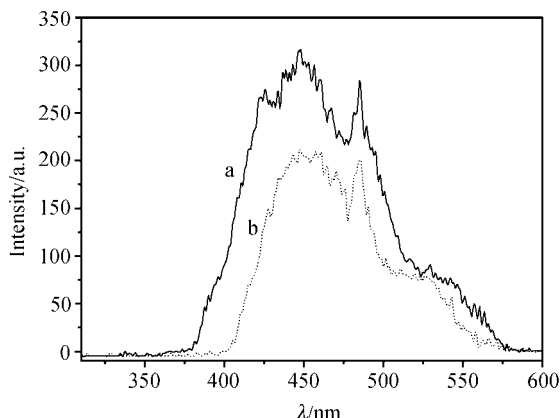


图8 配合物(a)和邻硝基苯甲酸(b)的荧光发射谱图

Figure 8 Fluorescence emission spectra of the title complex (a) and the *o*-nitro-benzoic acid (b)

从图8可以看出,标题配合物与配体的荧光光谱极其相似,该发射可以认为是配体发射.分析认为,当Nd(III)离子的4f组态与相反宇称的组态发生混合,或对称性偏离反演中心,使原来禁戒的跃迁变得允许,使得f-f*跃迁的光谱具有谱线强度较低的特点.正由于f-f*跃迁的吸收强度很低,Nd(III)离子本身发光强度比较弱,只有形成配合物时,并在紫外光的激发下,才能产生较强的荧光.在标题配合物中,配体是具有刚性且含有氮、氧等原子的侧链芳香基,为理想的发光结构^[13].从图8还可以看出,标题配合物与纯邻硝基苯甲酸在相同的条件下相比,荧光强度显著增强,这是由于Nd(III)参加配位增加了配体的共轭度,且结构刚性增强的结果.标题配合物在蓝光区有较强发射,它有望成为很有前途的发光材料.

References

- 1 Tang, Y.; Tang, K.-Z.; Zhang, J.; Tan, M.-Y.; Liu, W.-S.; Sun, Y.-X. *Acta Chim. Sinica* **2006**, *64*, 444 (in Chinese). (唐瑜, 唐宽镇, 张剑, 谭民裕, 刘伟生, 孙玉希, 化学学报, **2006**, *64*, 444.)
- 2 Cui, D.; Jiang, K.; Cai, W.-M. *J. Harbin Institute Technol.* **2006**, *38*, 41 (in Chinese). (崔丹, 姜坤, 蔡伟民, 哈尔滨工业大学学报, **2006**, *38*, 41.)
- 3 Xian, C.-Y.; Zhu, L.-G.; Yu, Q.-S. *Chem. J. Chin. Univ.* **1999**, *25*, 1504 (in Chinese). (咸春颖, 朱龙观, 俞庆森, 高等学校化学学报, **1999**, *25*, 1504.)
- 4 Sabbatini, N.; Guardigli, M.; Lehn, J. M. *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *123*, 201.
- 5 Pikramenou, Z.; Yu, J.; Lessard, R. B.; Ponce, A.; Wong, P. A.; Nocera, D. G. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *132*, 181.
- 6 Jiang, Y.-Z.; Hu, W.-X. *Sci. China, Ser. B* **2004**, *34*, 22 (in Chinese). (江银枝, 胡惟孝, 中国科学B辑, **2004**, *34*, 22.)
- 7 Jia, H.-Y.; Xu, W.-Q.; Qi, M.-H.; Liu, G.-F.; Li, X.-L.; Zhao, B. *Chem. J. Chin. Univ.* **2004**, *25*, 338 (in Chinese). (贾惠颖, 徐蔚青, 齐明辉, 刘国发, 李小灵, 赵冰, 高等学校化学学报, **2004**, *25*, 338.)
- 8 Li, X.; Zhang, T.-T.; Ju, Y.-L. *Chin. J. Appl. Chem.* **2006**, *23*, 1055 (in Chinese). (李夏, 张婷婷, 鞠艳玲, 应用化学, **2006**, *23*, 1055.)
- 9 Wu, W.-T.; Yang, R.; He, S.-Y.; Shi, Q.-Z. *J. Nankai Univ.* **2005**, *38*, 1 (in Chinese). (武望婷, 杨锐, 何水祥, 史启祯, 南开大学学报, **2005**, *38*, 1.)
- 10 Ma, L.; Evans, O. R.; Foxman, B. M. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5837.
- 11 Orpen, A. G.; Brammer, L.; Allen, F. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, *12*, S1.
- 12 Janiak, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885.
- 13 Feng, Y.-F.; Song, Y.-M.; Gao, J.-Z.; Kang, J.-W.; Yang, W. *Chin. J. Appl. Chem.* **2002**, *19*, 334 (in Chinese). (冯亚非, 宋玉民, 高锦章, 康敬万, 杨武, 应用化学, **2002**, *19*, 334.)

(A0608311 ZHU, H. F.)