

• 研究论文 •

有机-无机杂化配位聚合物 $\{[C_{12}H_{28}N_2][(Pb_3I_8)(DMF)_2] \cdot 2DMF\}_n$ 的 晶体及电子结构

李浩宏^a 陈之荣^{*a} 李俊箴^a 黄长沧^a
肖光参^b 连照勋^a 胡晓琳^a

(^a福州大学化学化工学院 福州 350002)

(^b福州大学测试中心 福州 350002)

摘要 合成了一种新颖有机-无机杂化配位聚合物 $\{[C_{12}H_{28}N_2][(Pb_3I_8)(DMF)_2] \cdot 2DMF\}_n$, 并进行了红外、紫外、热重表征, 采用 X 射线衍射方法确定了晶体结构. 结构解析表明, 整个分子由阳离子(双质子化的 *N,N'*-二丁基哌嗪)及聚阴离子链($[(Pb_3I_8)(DMF)_2]_n^{2-}$)组成, 它们之间由静电作用结合在一起形成一维链状配位聚合物. 依据晶体结构数据, 采用 Gaussian03 程序对产物进行量子化学计算.

关键词 有机-无机杂化; 晶体结构; 配位聚合物

Crystal and Electronic Structure of Novel Organic-Inorganic Hybrid Coordination Polymer $\{[C_{12}H_{28}N_2][(Pb_3I_8)(DMF)_2] \cdot 2DMF\}_n$

LI, Hao-Hong^a CHEN, Zhi-Rong^{*a} LI, Jun-Qian^a HUANG, Chang-Cang^a
XIAO, Guang-Can^b LIAN, Zhao-Xun^a HU, Xiao-Lin^a

(^a College of Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002)

(^b Center of Analysis and Measurement, Fuzhou University, Fuzhou 350002)

Abstract A novel organic-inorganic hybrid coordination polymer $\{[C_{12}H_{28}N_2][(Pb_3I_8)(DMF)_2] \cdot 2DMF\}_n$ was synthesized by self-assembling method and characterized by IR, UV/Vis and thermal analysis. The crystal structure was determined by X-ray diffraction analysis and its quantum chemical calculation was performed by Gaussian03 program. The title compound consists of cations ($[C_{12}H_{28}N_2]^{2+}$) and anion chains ($[(Pb_3I_8)(DMF)_2]_n^{2-}$) that are combined by static attractive forces in the crystal.

Keywords organic-inorganic hybrid; crystal structure; coordination polymer

最近, 低维有机-无机杂化材料的研究引起了广泛关注, 这是因为有机相和无机相之间相互作用强, 微区尺寸通常在纳米量级, 可以达到“分子复合”的水平, 因此, 它具有许多优越的性能, 在新功能材料如分子识别、超高纯度分离、生物传导材料、光电材料、磁性材料和芯片等新材料开发中显示了诱人的应用前景^[1~3]. 杂化后的材料之所以具有丰富的配位化学特性及广阔

的应用前景, 这源于可以利用有机离子的柔韧性来修饰化合物的磁性^[4]、光学性质^[5]、热学性质^[6]及无机卤化物的传导性^[7]. 这类通常具有层状类钙钛矿的结构随着有机组分向空间伸展, 有机组分之间存在范德华力, 从而将无机层结合在一起. 在此类结构中, 有机组分充当电子屏障, 传导性无机层充当阱, 形成量子阱结构, 并且无机组分随着有机结构的不同存在从绝缘体、半导体到

* E-mail: lihfhzu@tom.com

Received June 14, 2004; revised December 7, 2004; accepted December 24, 2004.

福建省教育厅基金(Nos. JB03052, JB03053)资助项目.

导体的转变^[8].

目前,一系列具有多量子阱结构的有机-无机杂化材料得以合成^[8-15],低维Pb-I基半导体的激子性质已经见诸报道,该系列化合物的激子都具有大的结合能及振荡强度(Oscillator strength).它们的光学性质已经由Ishihara (1995)^[15]及Papavassiliou (1997)^[16]概括.本文报道了一种新颖有机-无机杂化配位聚合物 $\{[C_{12}H_{28}N_2]-(Pb_3I_8)(DMF)_2\}_n \cdot 2DMF\}_n$ 的合成、晶体和电子结构.

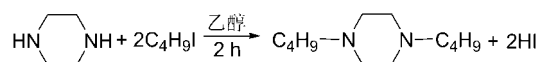
1 实验

1.1 试剂与仪器

试剂均为市售分析纯, N,N' -二丁基哌嗪按文献[17]合成,红外光谱采用KBr压片在Nicolet Co. Magna-IR 750红外光谱仪上进行,紫外-可见光谱在Perkin-Elmer Lambda 900光谱仪上进行,热分析在Univer V 2.4 F TA分析仪上进行,量子化学计算在Pentium IV微机上进行.

1.2 配体及标题化合物的合成

N,N' -二丁基哌嗪合成方法如下:哌嗪 1.2924 g (0.015 mol)溶于乙醇 20 mL中,在磁力搅拌器下缓慢加热至回流,正碘丁烷 3.74 mL (0.033 mol)缓慢从冷凝管顶部滴加.全部滴加完毕后,回流 2 h,冷却后得到淡黄色固体.经抽滤、乙酸乙酯重结晶得到白色固体 1.0591 g (产率 35.6%).



标题化合物 $\{[C_{12}H_{28}N_2] [(Pb_3I_8)(DMF)_2] \cdot 2DMF\}_n$ 通过自组装方法制取,方法如下: N,N' -二丁基哌嗪 (0.0198 g, 0.1 mmol)溶于 8 mL DMF,加入 $Pb(NO_3)_2$ 0.0805 g (0.3 mmol),搅拌使之溶解后加入 NaI 0.1199 g (0.8 mmol),出现部分沉淀,搅拌 30 min,直至溶液澄清,用 10% HNO_3/DMF 调 pH 至 6.0 后过滤,滤液在室温下放置 4 d 得到淡黄色柱状晶体(0.0888 g, 产率 42%).

1.3 衍射实验和结构解析

选择晶体尺寸为 $0.3\text{ mm} \times 0.2\text{ mm} \times 0.2\text{ mm}$ 的淡黄色柱状晶体置于 Rigaku Weissenberg IP 单晶衍射仪测角头上,使用单色的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda = 0.071069\text{ nm}$).在 298(2) K 温度下,以 ω 方式扫描,扫描角度范围 $1.88^\circ < \theta < 27.61^\circ$, $-15 \leq h \leq 12$, $0 \leq k \leq 15$, $-15 \leq l \leq 14$,收集到总的衍射点数为 12235,其中 5939 个为独立衍射点, $I > 2\sigma(I)$ 的可观测衍射点 4528 个(相对于 206 个参数).所得晶胞参数为 $a = 11.5926(7)\text{ nm}$, $b = 12.0234(9)\text{ nm}$, $c = 12.1973(8)\text{ nm}$, $\alpha = 112.02(3)^\circ$, $\beta = 93.65(6)^\circ$, $\gamma =$

$117.87(3)^\circ$, $V = 1.3327(9)\text{ nm}^3$, $D_c = 2.636\text{ g/cm}^3$, $Z = 1$, $F(000) = 934$, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 14.111$,属三斜晶系,空间群 $P-1$,全部数据经过 L_p 因子校正.重原子由直接法解出,其它非氢原子由差傅立叶合成得到,氢原子由理论加氢得出,并用全矩阵最小二乘法对所有非氢原子进行各向异性精细修正,最终偏差因子 $R = 0.0548$, $wR = 0.1423$, $S = 1.026$, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0966P)^2 + 0.6357P]$,此处 $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$, $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.000$, $(\Delta\rho)_{\max} = 2481\text{ e/nm}^3$, $(\Delta\rho)_{\min} = -2071\text{ e/nm}^3$.所有计算均在 PC 机上用 SHELX-97 程序包完成^[18,19].

1.4 量子化学计算

采用 Gaussian03 量子化学程序^[20]中密度泛函方法(DFT)中的 B3LYP 方法,Pb, I 原子采用 cep-4g 基组,其他轻原子采用 6-31+g*基组,对所合成标题化合物中截取无限链中的一个 $[(Pb_3I_8)(DMF)_2]_n^{2-} (C_{12}H_{28}N_2)^{2+}$ 片断,进行赝势计算和自然原子轨道分析.计算所采用的原子坐标来自晶体结构数据.

2 结果与讨论

2.1 晶体结构描述

全部非氢原子坐标及热参数列于表 1,主要键长和键角列于表 2,图 1 为标题化合物红外谱图,图 2 为化合物紫外-可见谱图,图 3 为化合物热分析图,图 4 为 $[Pb_3I_8(DMF)_2]_n^{2-}$ 的链结构图,图 5 为化合物晶胞堆积图.

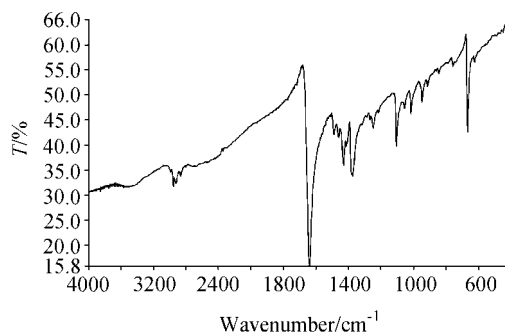


图 1 化合物的 IR 谱图

Figure 1 IR spectra of the title compound

有机-无机杂化配位聚合物 $\{[C_{12}H_{28}N_2] [(Pb_3I_8)(DMF)_2] \cdot 2DMF\}_n$ 的整个结构包含有机组分(双质子化的 N,N' -二丁基哌嗪 $[C_{12}H_{28}N_2]^{2+}$)和无机聚阴离子 $[(Pb_3I_8)(DMF)_2]_n^{2-}$.如图 1 所示,无机聚阴离子 $[(Pb_3I_8)(DMF)_2]_n^{2-}$ 呈一维链状结构,Pb(1)的配位几何为 PbI_5O 形成的一个扭曲的八面体,Pb(2)的配位几何为 PbI_6 形成的稍微扭曲的八面体,Pb(2) I_6 与相邻两个 Pb(1) I_5O 通过共用三个 I 原子[I(2), I(3), I(4)]形成的面形成了一个

表 1 原子坐标及热参数

Table 1 Atomic coordinates ($\times 10^4$) and thermal parameters ($\times 10^5 \text{ nm}^2$)

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})^a$
Pb(1)	776(1)	831(1)	3604(1)	43(1)
Pb(2)	0	0	0	46(1)
I(1)	957(1)	-1301(1)	4571(1)	58(1)
I(2)	2439(1)	113(1)	1602(1)	57(1)
I(3)	771(1)	2863(1)	2501(1)	57(1)
I(4)	-1991(1)	-1703(1)	1272(1)	58(1)
N(1)	1399(11)	-3952(13)	788(11)	73(3)
N(2)	-2682(13)	2601(16)	2436(12)	76(4)
N(3)	4208(10)	4835(12)	7181(11)	69(3)
O(1)	-2170(12)	3505(13)	1108(10)	84(3)
O(2)	2848(10)	3021(12)	5240(9)	45(3)
C(1)	220(19)	-3809(15)	1003(15)	84(5)
C(2)	843(17)	-5496(18)	131(17)	77(4)
C(3)	2476(16)	-3010(20)	2115(14)	87(5)
C(4)	3728(18)	-2800(30)	2017(16)	108(7)
C(5)	4897(13)	-1900(20)	3237(14)	83(5)
C(6)	4570(20)	-2180(30)	4285(17)	111(7)
C(7)	-2711(17)	2520(20)	1335(14)	75(4)
C(8)	-3360(20)	1280(20)	2550(20)	114(8)
C(9)	-1880(20)	4020(30)	3563(18)	119(7)
C(10)	3131(12)	3550(15)	6354(15)	79(5)
C(11)	4479(19)	5410(20)	8492(16)	112(7)
C(12)	5020(20)	5720(20)	6580(30)	166(12)

^a $U(\text{eq}) = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

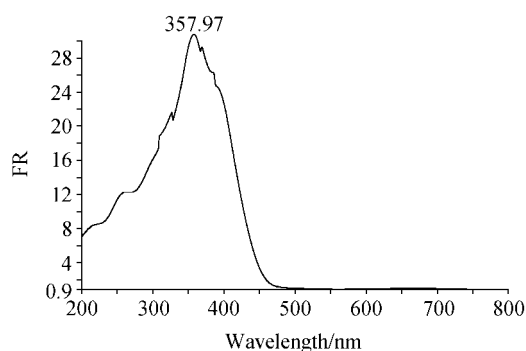


图 2 化合物的紫外-可见谱图

Figure 2 UV-Vis spectrum of title compound

$Pb_3I_{10}(DMF)_2$ 的独立单元, 相邻的 $Pb_3I_{10}(DMF)_2$ 重复单元通过共用 PbI_5O 八面体的一条棱[I(1), I(1)#1]形成无限结构. 与常见化合物如 $(C_{12}H_{14}N_2)Pb_2I_6^{[21]}$ 的阴离子链 $[PbI_3]^-$ 相比, 标题化合物的聚阴离子链也可看作是 PbI_6 八面体中一个 I 的位置被溶剂分子 DMF 中的 O 所取代.

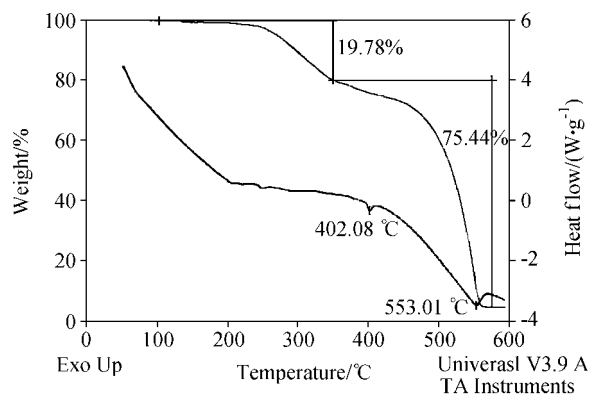


图 3 化合物的热分析图

Figure 3 Thermogravimetric analysis of the complex

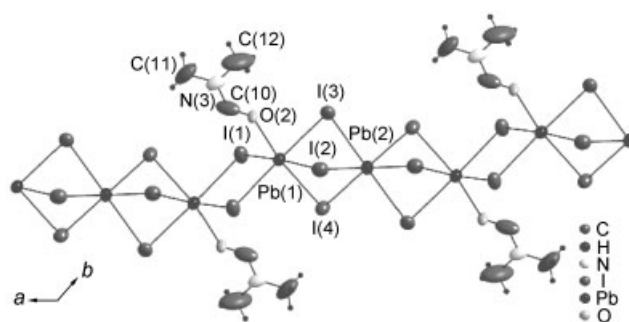
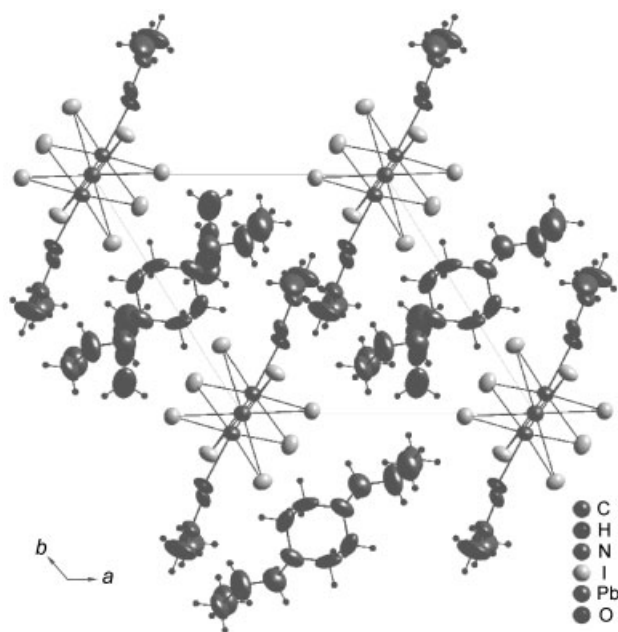
图 4 $[Pb_3I_8DMF]^{2-}$ 链结构Figure 4 The structure of $[Pb_3I_8DMF]^{2-}$ chain

图 5 标题化合物晶胞堆积图

Figure 5 Crystal packing diagram of title compound

阳离子为双质子化的 N,N' -二丁基哌嗪 $[(C_{12}H_{28}N_2)]^{2+}$, 它和聚阴离子通过静电作用结合在一起.

表 2 部分主要键长(nm)键角(°)^a
Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°)

Bond	Dist.	Bond	Dist.
Pb(1)—O(2)	0.2494(10)	Pb(1)—I(1)#1	0.31618(16)
Pb(1)—I(3)	0.32030(10)	Pb(1)—I(1)	0.32779(10)
Pb(1)—I(4)	0.3296(3)	Pb(1)—I(2)	0.33167(17)
Pb(2)—I(4)	0.32162(15)	Pb(2)—I(4)#2	0.32162(15)
Pb(2)—I(2)	0.32516(18)	Pb(2)—I(2)#2	0.32516(18)
Pb(2)—I(3)	0.3295(2)	Pb(2)—I(3)#2	0.3295(2)
I(1)—Pb(1)#1	0.31618(16)		
Bond	Angle	Bond	Angle
O(2)—Pb(1)—I(1)#1	88.3(3)	O(2)—Pb(1)—I(3)	84.9(3)
I(1)#1—Pb(1)—I(3)	97.01(3)	O(2)—Pb(1)—I(1)	95.1(3)
I(1)#1—Pb(1)—I(1)	88.32(3)	I(3)—Pb(1)—I(1)	174.67(2)
O(2)—Pb(1)—I(4)	170.3(3)	I(1)#1—Pb(1)—I(4)	92.13(3)
I(3)—Pb(1)—I(4)	85.38(4)	I(1)—Pb(1)—I(4)	94.63(4)
O(2)—Pb(1)—I(2)	95.1(3)	I(1)#1—Pb(1)—I(2)	176.23(3)
I(3)—Pb(1)—I(2)	84.99(3)	I(1)—Pb(1)—I(2)	89.70(3)
I(4)—Pb(1)—I(2)	84.84(3)	I(4)—Pb(2)—I(4)#2	180.00(3)
I(4)—Pb(2)—I(2)	87.20(3)	I(4)#2—Pb(2)—I(2)	92.80(3)
I(4)—Pb(2)—I(2)#2	92.80(3)	I(4)#2—Pb(2)—I(2)#2	87.20(3)
I(2)—Pb(2)—I(2)#2	180.00(3)	I(4)—Pb(2)—I(3)	85.19(4)
I(4)#2—Pb(2)—I(3)	94.81(4)	I(2)—Pb(2)—I(3)	84.59(6)
I(2)#2—Pb(2)—I(3)	95.41(6)	I(4)—Pb(2)—I(3)#2	94.81(4)
I(4)#2—Pb(2)—I(3)#2	85.19(4)	I(2)—Pb(2)—I(3)#2	95.41(6)
I(2)#2—Pb(2)—I(3)#2	84.59(6)	I(3)—Pb(2)—I(3)#2	180.0
Pb(1)#1—I(1)—Pb(1)	91.68(3)	Pb(2)—I(2)—Pb(1)	76.38(3)
Pb(1)—I(3)—Pb(2)	77.35(2)	Pb(2)—I(4)—Pb(1)	77.16(3)

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

Pb(1)—I 键长从 0.31618(16)到 0.33167(17) nm 不等, 平均键长为 0.32511(5) nm, 而 Pb(1)—O 键长为 0.2494(10) nm; Pb(2)—I 的键长从 0.32162(15)到 0.3295(2) nm 不等, 平均键长为 0.32543(4) nm. 从键角看, 八面体 Pb(1)I₅O 的 I(O)—Pb—I(O)键角从 84.84(3)°到 95.1(3)°不等, 而八面体 Pb(2)I₆ 的 I—Pb—I 键角从 84.59(6)°到 95.41(6)°不等, 都偏离理想八面体的键角 90°和 180°. 标题化合物中铅为+2 价, 存在一个 6s² 非键的孤对电子. 孤电子对的出现导致 Pb 离子周围电荷的非球形分布, 进而降低了金属离子周围的配位对称性, 形成所谓的立体化学活性. 已经有一系列的理论来解释非键孤电子对配位几何的扭曲效应^[22~24], 其中 Brown^[24]的理论比较充分地解释了在固体形成过程中价电子的作用. Brown 的价电子模型为 ns² 的主族元素的配位多面体为畸变八面体, 该畸变可以形成对配位阳离子如下的构型: a, 两个强键、两个中等强度键、两个弱键;

b, 三强三弱键; c, 一强、一弱、四个中等强度键. 常见的 Pb 的三方及四方双锥构型属于 a 和 b 类型, 这时单电子占据了配位阴离子的位置、可以看作是一个配体而具有最大立体化学活性. 在标题化合物中, Pb(1)—I 的键长为 0.31618(16), 0.32030(10), 0.32779(10), 0.3296(3), 0.33167(17) nm 及 Pb(1)—O 键长 0.2494(10) nm, Pb(2)—I 的键长为 0.32162(15), 0.32162(15), 0.32516(18), 0.32516(18), 0.3295(2), 0.3295(2) nm. 可见, Pb(1)的配位构型可归为 c 类, 具有强的 6s² 孤对电子立体化学活性, 而 Pb(2)可以认为没有立体化学活性. Pb 立体化学活性的降低或消失可以认为是孤对电子占据了固体中低能级的空轨道从而导致失活^[25].

从结构整体(图 5)来看, 碘化铅-DMF 的聚合物阴离子被质子化的有机胺所包围, 传导性的碘化铅处于绝缘性的有机胺之内, 形成了自然量子阱结构. 不与金属离子配位的质子化有机胺阳离子取代具有配位能力的过

渡金属阳离子是导致形成低维结构的原因, 也就是说不参与配位的离子取代能与配体结合的离子导致结构维数的降低, 起了结构“剪切”的作用。

2.2 红外和紫外光谱

标题化合物的红外光谱在 1640 cm^{-1} 处的强峰归属为 DMF 的羰基吸收峰, 2853 cm^{-1} 为亚甲基 CH_2 的对称伸缩振动, 2928 cm^{-1} 为 CH_2 的反对称对称伸缩振动, 1460 cm^{-1} 为亚甲基 CH_2 的剪切弯曲振动, 2958 cm^{-1} 为 CH_3 的反对称对称伸缩振动, 1249 为 C—N 伸缩振动^[26]。

标题化合物紫外光谱在 357.97 nm 处有强吸收峰, 这峰可能为 $O \rightarrow Pb$ 的荷移跃迁吸收所致^[27]。

2.3 热重分析

从标题化合物的热分析图(图 3)可以看出, 有两个失重阶段, 在 $346\text{ }^\circ\text{C}$ 之前为一个平缓的失重过程, 失去总重量的 19.78% , 对应于化合物分解时失去游离 DMF 分子及质子化的 N,N' -二甲基哌嗪(理论值为 16.38%); 在 $346 \sim 562.5\text{ }^\circ\text{C}$ 之间快速失重, 共失去总重量的 75.44% , 超出了有机部分失重所造成失重比, 说明化合物的无机骨架已经分解, 在 $562.5\text{ }^\circ\text{C}$ 化合物基本上不再失重, 因此可以判断, 化合物分解后生成新的物相, 该物相比较稳定, 在 $562.5\text{ }^\circ\text{C}$ 不进一步分解。

2.4 量子化学计算讨论

计算共涉及 73 个原子, 596 个基函数, 1140 个初始高斯函数, 129 个 α 电子及 129 个 β 电子, 系统电荷为 0, 多重度为 1, 全部计算在 Pentium IV 微机上进行, 经过 35 轮计算得到化合物的能量为 $-1179.96146811\text{ a.u.}$, 晶体轨道 HOMO 能量 -0.22687 a.u. , LUMO 能量 -0.20680 a.u. , 能隙为 0.02007 a.u. (0.54614 eV), 偶极距为 12.6540 Debye , 说明计算基团是极性的。

$[Pb_3I_8(DMF)_2]^{2-}$ 片断计算所得的净电荷及电子组态列于表 3。从表中数据可见, Pb 原子上的净电荷都不是 +2, 而是在 $+0.358743 \sim +0.580402$ 之间, I 原子的净电荷在 $-0.247855 \sim -0.411110$ 之间, O 原子的净电荷为 -0.181145 和 -0.330678 。这说明了 I (或 O 原子) 将电子部分转移到了 Pb 原子上, 在两个原子之间形成共价键。从电子组态表可以看出, Pb 原子的 6s 轨道电子数为 $1.85 \sim 1.96$, 接近于 2.00, 为孤对电子, 而 6p 轨道的电子数为 $1.00 \sim 1.30$, 7s 和 7p 轨道的电子数很少, 可以忽略, 说明 Pb 原子主要以 6p 轨道上的电子与 I 原子成键, 得到电子基本分布在 6p, 而 6s 轨道上的电子较少参与成键, 而是以孤对电子的形式存在。I 原子的 5s 轨道电子数为 $1.90 \sim 1.95$, 5p 轨道电子数为 $5.43 \sim 5.52$, 说明主要以 5p 轨道与 Pb 成键。O 原子的 2s 轨道电子数为 1.70, 接近于 2.00, 为孤对电子, 2p 轨道的电子数在 4.84 和

4.89, 说明 O 原子主要以 2p 轨道与 Pb 成键。

表 3 原子净电荷及电子组态^a

Table 3 Net charges and electronic configuration on atoms

Atom	Net charge	Electron configuration
Pb(1)	0.358743	[core]6s(1.85)6p(1.20)7p(0.07)
Pb(1)#1	0.580402	[core]6s(1.95)6p(1.00)7p(0.03)
Pb(2)	0.548561	[core]6s(1.96)6p(1.30)7s(0.01)7p(0.07)
I(1)	-0.261464	[core]5s(1.95)5p(5.43)
I(1)#1	-0.255327	[core]5s(1.94)5p(5.41)
I(2)	-0.353698	[core]5s(1.91)5p(5.51)
I(2)#2	-0.284330	[core]5s(1.92)5p(5.48)
I(3)	-0.292267	[core]5s(1.90)5p(5.48)
I(3)#2	-0.411110	[core]5s(1.92)5p(5.51)
I(4)	-0.247855	[core]5s(1.90)5p(5.49)
I(4)#2	-0.303168	[core]5s(1.92)5p(5.52)
O(2)	-0.181145	[core]2s(1.70)2p(4.84)3p(0.01)3d(0.02)
O(2)#1	-0.330678	[core]2s(1.70)2p(4.89)3p(0.01)3d(0.01)

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

References

- Ainscough, E. W.; Broudie, A. M.; Husbands, J. M.; Gainsford, G. J.; Gabe, E. J.; Curtis, N. F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 151.
- Healy, P. C.; Kildea, J. D.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Aust. J. Chem.* **1989**, *42*, 79.
- Willett, R. D.; Bond, M. R.; Pon, G. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4140.
- Rubenacker, G. V.; Haines, D. N.; Drumheller, J. E.; Emerson, K. *J. Magn. Mater.* **1984**, *43*, 238.
- Calabrese, J.; Jones, N. L.; Harlow, R. L.; Herron, N.; Thorn, D. L.; Wang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2328.
- Mostafa, M. F.; Abedl, M. M.; Arafat, S. S.; Kandeel, E. M. *Phys. Scr.* **1991**, *43*, 627.
- Arend, H.; Tichy, K.; Baberschke, K.; Rys, F. *Solid State Commun.* **1976**, *18*, 999.
- Mitzi, D. B.; Wang, S.; Field, C. A.; Chess, C. A.; Guloy, A. M. *Science* **1995**, 1743.
- Mitzi, D. B.; Field, C. A.; Harrison, W. T. A.; Guloy, A. M. *Nature* **1994**, *369*, 467.
- Guan, J.; Tang, Z. J.; Guloy, A. M. *Chem. Commun.* **1999**, 1883.
- Kashiwamura, S.; Kitazawa, N. *Syn. Met.* **1996**, *96*, 133.
- Era, M.; Maeda, K.; Tsutsui, T. *Thin Solid Films* **1998**, *33*, 285.
- Mitzi, D. B. *J. Solid State Chem.* **1999**, *145*, 694.
- Goto, T.; Ohshima, N.; Mousdis, G. A.; Papavassiliou, G. C. *Solid State Commun.* **2001**, *117*, 13.
- Ishihara, T.; Ogawa, T.; Kanemitsu, Y. *Optical Properties*

- of Low-dimensional Materials*, Vol. 2, World Scientific, Singapore, **1998**, Chap. 6.
- 16 Papavassiliou, G. C. *Prog. Solid State Chem.* **1997**, 25, 125.
- 17 Huang, S.; Xie, R. G. *Preparation Manual of Organic Synthesis Reagent*, Sichuan University Press, Chengdu, **1988** (in Chinese).
(黄枢, 谢如刚, 有机合成试剂制备手册, 四川大学出版社, 成都, **1988**.)
- 18 Sheldrick, G. M. *SHEKX97, Program for Crystal Structure Solution*, University of Gottingen, Germany, **1997**.
- 19 Sheldrick, G. M. *SHEKX97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Gottingen, Germany, **1997**.
- 20 Frisch, K. D.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A. *Gaussian03*, Revision A. 6, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- 21 Tang, Z.; Culoy, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 452.
- 22 Gillespie, R. J.; Nyholm, R. S. *Rev. Chem. Soc.* **1957**, 11, 339.
- 23 Andersson, S.; Astron, A. *Solid State Chemistry, Proceedings of the 5th Materials Research Symposium*, NBS Special Publication, No. 364, July, **1972**.
- 24 Brown, D. J. *J. Solid State Chem.* **1974**, 11, 214.
- 25 Donaldson, J. D.; Grimes, S. M. *Rev. Silicon, Germanium, Tin, Lead Compd.* **1984**, 8, 1.
- 26 Krautscheid, H.; Vielscak, F. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 3.
- 27 Krautscheid, H.; Vielscak, F.; Klaassen, N. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 807.

(A0406144 LU, Y. J.; DONG, H. Z.)