

异金属 1D 配位聚合物 $\{[\text{CuLZn}\cdot\text{CuLZn}-(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ 的合成、表征、性质及晶体结构^{*}

陶偌偈^{**} 李付安 臧双全 程延祥 牛景杨

(① 河南大学化学化工学院, 开封 475001; ② 长春应用化学研究所高分子化学实验室, 长春 130022)

摘要 合成了铜锌异金属一维链状配位聚合物, 并通过 IR 谱、元素分析、热分析的方法对其进行了表征和性质研究, 利用 X 射线单晶衍射方法对晶体结构进行了测定. 该化合物为具有 $\{[\text{CuLZn}\cdot\text{CuLZn}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ 化学组成的一维链状配位聚合物($\text{H}_4\text{L}=\text{N}-(3\text{-羧基水杨醛})-\text{N}'-(2\text{-羟基苯甲酰基})\text{乙撑二胺}$), 其结构单元为由两个不对称四核单元组成的两种不同的四核环, 这两种环由羧基桥联形成了 1D 链状配位聚合物.

关键词 铜 锌 异金属配位聚合物 晶体结构

结构新颖的异金属配合物在材料科学、金属酶模拟研究方面深受人们关注^[1-6]. 二十多年来, 大量的异金属双核配合物已被设计和合成^[7-9], 异金属多核配合物也已有不少报道^[10-4], 但是异金属配位聚合物的研究报道甚少. 获得异核配合物的有效方法之一是以“配合物作配体”^[10,11], 这些配阴离子特别适合于设计异金属配合物, 因而设计合成具有潜在桥联基团的“配合物配体”是构建异金属配合物的关键. 酚氧基和酰胺基是优良的桥联配体, 含有这些基团的 Schiff 碱是优良的多功能有机试剂, 它们既能螯合, 又能桥联金属离子形成多核配合物或配位聚合物, 它们的一些单核、多核配合物及配位聚合物已被设计和合成^[12,13].

近年来, Osa 等人报道了由酚氧基和酰胺基桥联而成的一系列环型四核配合物^[1,2], 但它们都是孤立环型四核分子. 在这些分子中, 若再引入桥联基团, 这些分子可能会进一步构建成结构更为奇特的配合物. 羧基是良好的桥联配体^[14-16], 当这些配合物中再引入羧基-COOH 时, 这些孤立的四核分子可能会进一步结合成配位聚合物. 在这一思想的指导下, 我们设计合成了含有酚氧基、酰胺基和羧基的 Schiff 碱配体 H_4L , 得到了该配体的铜单核配合物 $\text{K}_2\text{CuL}\cdot\text{H}_2\text{O}$; 利用“配合物作配体”的方法, 通过 $\text{K}_2\text{CuL}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 之间的自组装反应, 得到了具有 1D 链状结构的铜-锌异金属配位聚合物 $\{[\text{CuLZn}\cdot\text{CuLZn}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$.

收稿日期 2005-04-28; 接受日期: 2005-08-03

^{*} 河南省科技厅基金(0311020800)和河南省教育厅(2002150003)资助项目

^{**} E-mail: rjtao@henu.edu.cn

1 实验部分

1.1 试剂与测试

3-羧基水杨醛根据文献[17]方法制备, 1-(2-羟基苯甲酰胺)-2-氨基乙烷根据文献[21]方法制备, 其余试剂皆为市售试剂纯。

C, H, N 的元素分析采用 Perkin-Elmer 2400 II 元素分析仪, 金属含量用 EDTA 滴定; IR 谱用 Avater-360 型傅利叶红外光谱仪(KBr 压片), 在 400~4000 cm^{-1} 范围内测定; UV-Vis 谱用 UV-540 型光谱仪, 在 200~800 nm 范围内测定; 热分析使用 Perkin Elmer-7 型分析仪在氮气中以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速度加热到 600 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.2 配体及配合物的合成

(1) 配体 H_4L 的合成: 1-(2-羟基苯甲酰胺)-2-氨基乙烷(0.55 g, 3 mmol)和 3-羧基水杨醛(0.50 g, 3 mmol) 60 $^{\circ}\text{C}$ 下在 50 mL 的乙醇溶液中搅拌 2 h, 得桔红色沉淀; 将该沉淀过滤并用乙醇、乙醚洗涤, 干燥; 产量 0.40 g, 产率 40.61%; 分子式: $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_2$ 。元素分析结果为, 计算值(%): C, 62.19; H, 4.91; N, 8.53; 实验值(%): C, 62.08; H, 5.01; N, 8.52。

(2) 铜配合物($\text{K}_2\text{CuL} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$)的合成: H_4L (0.66 g, 2 mmol)和 KOH (0.45 g, 8 mmol) 溶于 30 mL 甲醇并将 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.40 g, 2 mmol) 加入到上述溶液中, 60 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 2 h, 冷却过滤, 用乙醇、乙醚洗涤、干燥, 得淡红色粉末, 产量 0.93 g, 产率 94.31%; 分子式: $\text{K}_2\text{CuC}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_6.5\text{N}_2$ 。元素分析结果为, 计算值(%): Cu, 12.89; C, 41.41; H, 3.07; N, 5.68; 实验值: Cu, 12.78; C, 41.21; H, 3.10; N, 5.52。

(3) 配合物 $\{[\text{CuLZn} \cdot \text{CuLZn}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ 的合成: 将 $\text{K}_2\text{CuL} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (0.24 g 0.5 mmol)的 50 mL 甲醇溶液缓慢加入到 $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.11 g 0.5 mmol)的 50 mL 甲醇溶液, 混合溶液静置几天, 得淡红色晶体, 过滤, 在空气中干燥; 产量: 0.22 g 产率 93.37%。该晶体不溶于常见的有机、无机溶剂, 微溶于 DMSO 中, 因此, 适合于 X-射线分析的晶体是从 H-管中用分层法获得。化学式: $\text{Zn}_4\text{Cu}_4\text{C}_{68}\text{H}_{56}\text{O}_{24}\text{N}_8$; 元素分析结果为, 计算值(%): Zn, 13.88; Cu, 13.49; C, 43.33; H, 2.99; N, 5.95; 实验值: Zn, 13.86; Cu, 13.50; C, 43.32; H,

3.01; N, 5.90。

1.3 单晶 X 射线结构测试

选取大小为 0.26 mm $\times$ 0.15 mm $\times$ 0.12 mm 的单晶置于 R-axis-IV 衍射仪上, 采用石墨单色化的 Mo $\text{K}\alpha$ 射线($\lambda = 0.071073$ nm)辐射; 室温下, 在 $2.02^{\circ} \leq \theta \leq 25.00^{\circ}$ 范围内共收集 7550 个衍射点, 其中独立衍射点 4814 个($R_{\text{int}} = 0.0890$), 全部衍射数据经 LP 因子及经验吸收因子校正。晶体结构由直接法解出, 非氢原子坐标在以后的逐次差值 Fourier 合成中逐步确定, 对全部非氢原子坐标及各向异性参数进行全矩阵最小二乘法修正, 氢原子根据理论添加法得到。配合物的最终偏离因子 R 和加权偏离因子 wR 为 $R = 0.0795$, $wR = 0.1500$ ($I > 2\sigma(I)$)。配合物的最终残留电子云密度的最高峰为 $7.81 \times 10^{-4} \text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$, 最低峰为 $-6.83 \times 10^{-4} \text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。所有计算均用 SHELXL-97 程序完成[18]。晶体学参数见表 1, 有关键长、键角见表 2。

表 1 标题化合物的晶体学参数^{a)}

参数	
分子式	$\text{Cu}_4\text{Zn}_4\text{C}_{68}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{O}_{24}$
分子量	1880.82
晶系	三斜
空间群	$\text{P}\bar{1}$
a/nm	1.05521(5)
b/nm	1.08640(5)
c/nm	1.53195(8)
$\alpha/(^{\circ})$	89.158(10)
$\beta/(^{\circ})$	73.256(10)
$\gamma/(^{\circ})$	86.163(10)
V/nm^3	1.67795(14)
Z	1
$D_c/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.861
$\lambda(\text{Mo K}\alpha)/\text{nm}$	0.071073
$\mu(\text{Mo K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	2.736
T/K	293(2)
$R_1[I > 2\sigma]$	0.0795
wR_2	0.1500

a) $w^{-1} = [\sigma^2(F_o^2) + 26.4325P]$, $P = [(F_o^2) + 2F_c^2]/3$

2 结果与讨论

2.1 IR 谱

配体 H_4L 在 1670 和 2950 cm^{-1} 处的吸收峰, 可归属为羧基 $\nu_{\text{as}}(\text{COOH})$ 和亚胺基 $\nu_{\text{N-H}}$ 的振动吸收峰[21]。形

成单核配合物后, 吸收峰均消失, 表明脱去质子形成了单核配合物. 配体 H_4L 在 1638 cm^{-1} 处的吸收峰为酰胺基团的 $\nu_{\text{C=O}}$ 振动吸收, 形成单核配合物和标题配合物后, 该谱带的吸收峰分别蓝移了 6 和 9 cm^{-1} , 与文献观察一致^[11-21]. 配体 H_4L 在 1590 cm^{-1} 处的吸收峰为其 Schiff 碱的特征官能团 $\nu_{\text{C=N}}$ 的振动吸收, $\nu_{\text{C=N}}$ 具有这样低的吸收频率, 是 C=N 与芳环发生共轭, 能量较低所致^[19]. 与原配体相比, $\text{Cu}(\text{II})$ 单核配合物及标题化合物的 $\nu_{\text{C=N}}$ 吸收峰分别蓝移了 5 和 9 cm^{-1} ^[19]. 此外, 标题配合物在 1580 和 1540 cm^{-1} 处出现了一 COO^- 的两个不对称振动吸收峰 $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)}$, 在 1394 和 1428 cm^{-1} 出现一 COO^- 的两个对称振动吸收峰 $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)}$, 它们可分别归属为单齿配位和双齿配位羧基的 $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)}$ 和 $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)}$ 振动吸收峰^[19], 这与晶体结构中羧基存在两种配位形式的事实相一致. 此外, 在 3427 cm^{-1} 处, 标题配合物出现了一强而宽的吸收峰, 表明配位水分子的存在^[20].

2.2 电子光谱

在 DMSO 中, 测定了铜单核配合物和铜锌异金属配合物的电子光谱, 它们在大约 $19.23 \times 10^3\text{ cm}^{-1}$ 处均出现了一宽的吸收峰, 这可归属为 $\text{Cu}(\text{II})$ 在平面四方场中的 d-d 跃迁^[10], 在铜-锌异金属配位聚合物中未观察到其它谱带, 这与 $\text{Zn}(\text{II})$ 离子无 d-d 跃迁的事实相一致. 除 d-d 谱带外, 铜配合物的光谱出现了中心位于 27.78×10^3 , 31.25×10^3 , 和 $40.00 \times 10^3\text{ cm}^{-1}$ 的更强的宽吸收峰, 这些吸收峰可指派给 π (ligand) $\rightarrow \text{Cu}(\text{II})$ ($\text{dx}^2\text{-y}^2$) LMCT 和配体内 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的电子跃迁^[21].

2.3 $\{[\text{CuLZn} \cdot \text{CuLZn}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ 晶体结构描述

标题配合物的晶体结构见图 1. 该化合物的每一单元均由一个不对称四核单元和一个溶剂水分子组成(图 1(a)). 该四核单元包含两个不同的近似平面结构的双核片段 $\text{Cu1Zn1}(\text{H}_2\text{O})\text{L}$ (用 **A** 表示) 和 Cu2Zn2L (用 **B** 表示), **A** 和 **B** 两个片段通过 **A** 的羧基氧原子 O5 配位给 **B** 的 Zn2 离子桥联在一起, **A** 和 **B** 两个片段形成 87.8° 的二面角. 在 **A** 片段中, Cu1 离子具有 N_2O_2 平面四方配位几何构型, 2-羟基苯甲酰胺片段的 Cu1-O2 键长($0.1878(7)\text{ nm}$)明显比 3-羧基水杨醛片段的

Cu1-O3 键长($0.1943(6)\text{ nm}$)短; 而该片段两个键长 Cu1-N1 ($0.1902(9)$), Cu1-N2 ($0.1904(9)\text{ nm}$)却相差甚微. Cu-O , Cu-N 两者的键长与文献的观察一致^[1,21]. 由图 1(a)和(b)可知, Cu1 配阴离子 Cu1L^{2-} 作为“桥基”配位给 $\text{Zn1\#1}$, Zn1 和 Zn2 三个 $\text{Zn}(\text{II})$ 离子, Cu1 配阴离子一侧的两个酚氧原子(O2 , O3)和一个羧基氧原子(O4)以三齿形式配于 Zn1 , 其中 $\text{Zn1} \cdots \text{Cu1} = 0.3064(19)\text{ nm}$; 另一侧的酰胺氧原子 O1 与另一单元 **A** 片段的 $\text{Zn1\#1}$ 配位; 羧基氧原子 O5 以单齿形式配给 **B** 片段的 Zn2 . 而 **A** 片段的 Zn1 又与一个水分子和来自另一单元 **A** 片段的酰胺氧原子 $\text{O1\#1}$ 配位, 这样, Zn1 , $\text{Zn1\#1}$ 都处在 O5 形成的五配位场中. 图 1(b)显示通过 $\text{Zn}(\text{II})$ 离子(Zn1 , $\text{Zn1\#1}$)与酰胺氧原子(O1 , $\text{O1\#1}$)所形成的配位键 $\text{Zn1-O1\#1}$ 和 $\text{Zn1\#1-O1}$, 两个 **A** 片段构成了一个四核环. 从键角来看, Zn1 有三个几乎共面的键 $\text{Zn1-O1\#1}$, Zn1-O1w , Zn1-O3 , 键角分别为 $\text{O1\#1-Zn1-O3} = 130.7(3)^\circ$, $\text{O1\#1-Zn1-O1w} = 111.5(4)^\circ$, $\text{O1w-Zn1-O3} = 117.6(3)^\circ$ 和两个轴向键 O2-Zn1 , Zn1-O4 , 键角为 $\text{O2-Zn1-O4} = 160.9(3)^\circ$, 因此, $\text{Zn}(\text{II})$ 处于变型的三角双锥构型中.

在 **B** 片段中, Cu2 离子的结构与 Cu1 相似, 但是 2-羟基苯甲酰胺片段的 Cu2-N3 键长($0.1883(10)\text{ nm}$)略长于 3-羧基水杨醛片段的 Cu2-N4 键长($0.1867(10)\text{ nm}$). 由图 1(a)和(c)可知, **B** 片段的铜配阴离子 Cu2L^{2-} 与两个 $\text{Zn}(\text{II})$ 离子配位, 其一是两个酚氧(O7 , O8)和一个羧基氧(O9)配于 Zn2 , $\text{Zn2} \cdots \text{Cu2} = 0.30408(18)\text{ nm}$; 其二是它的酰胺氧原子 O6 以单齿形式配于第三个单元 **B** 片段的 $\text{Zn2\#2}$ 离子; 而 Zn2 又与这一单元 **B** 片段的酰胺氧 $\text{O6\#2}$ 配位. 通过 $\text{Zn2-O6\#2}$ 和 $\text{Zn2\#2-O6}$ 配位键, 两个 **B** 片段构成了另一四核环, 环中 $\text{Zn}(\text{II})$ 离子也处于变型的三角双锥构型中(键角见表 2).

由以上讨论可知, 标题化合物中含有两种不同的四核环, 其不同之处在于 $\text{Zn}(\text{II})$ 离子配位环境的差异—— Zn1 处于由两个酚氧(O2 , O3)、一个羧氧(O4)、一个水分子氧(O1w)和一个由另一单元 **A** 片段提供的酰胺氧($\text{O1\#1}$)所构成的变型三角双锥构型中; 而 Zn2 则处于由两个酚氧(O7 , O8)、一个羧氧(O9)、一个由

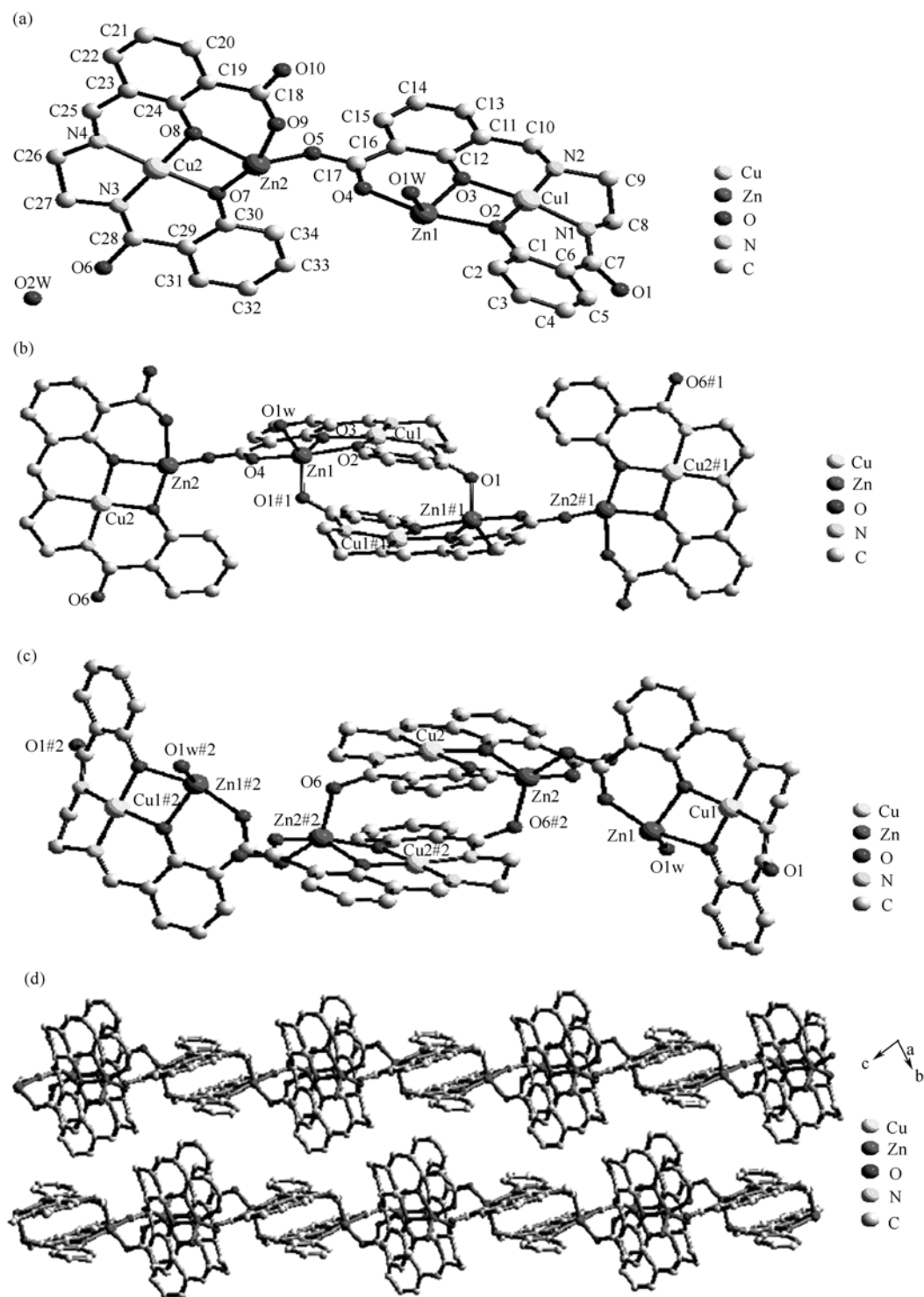


图 1

(a) 标题化合物的不对称四核单元结构, 为了清晰略去了氢原子; (b) 两个相邻单元的 Cu1Zn1L(H₂O)片段形成的四核环; (c) 两个相邻单元的 Cu2Zn2L 片段形成的四核环; (d) 标题化合物的晶胞堆积图

表 2 标题化合物的有关键长和键角^{a)}

键长/nm		键长/nm	
Cu(1)-O(2)	0.1878(7)	Cu(1)-N(1)	0.1902(9)
Cu(1)-N(2)	0.1904(9)	Cu(1)-O(3)	0.1943(6)
Cu(2)-N(4)	0.1867(10)	Cu(2)-O(7)	0.1864(8)
Cu(2)-O(8)	0.1938(7)	Cu(2)-N(3)	0.1883(10)
Zn(1)-O(1)#1	0.1958(8)	Zn(1)-O(1w)	0.1990(10)
Zn(1)-O(4)	0.2014(8)	Zn(1)-O(3)	0.2066(6)
Zn(1)-O(2)	0.2083(7)	Zn(2)-O(6)#2	0.1967(8)
Zn(2)-O(5)	0.1931(8)	Zn(2)-O(8)	0.2050(7)
Zn(2)-O(9)	0.2018(9)	Zn(2)-O(7)	0.2127(7)
键角/(°)		键角/(°)	
O(2)-Cu(1)-N(1)	97.8(3)	O(2)-Cu(1)-N(2)	175.0(4)
N(1)-Cu(1)-N(2)	86.3(4)	O(2)-Cu(1)-O(3)	82.8(3)
N(1)-Cu(1)-O(3)	167.6(4)	N(2)-Cu(1)-O(3)	93.7(3)
O(7)-Cu(2)-N(4)	177.5(4)	O(7)-Cu(2)-N(3)	96.8(4)
N(4)-Cu(2)-N(3)	85.4(4)	O(7)-Cu(2)-O(8)	84.2(3)
N(4)-Cu(2)-O(8)	93.7(4)	N(3)-Cu(2)-O(8)	172.6(3)
O(1)#1-Zn(1)-O(1w)	111.5(4)	O(1)#1-Zn(1)-O(4)	96.9(3)
O(1w)-Zn(1)-O(4)	91.7(4)	O(1)#1-Zn(1)-O(3)	130.7(3)
O(1w)-Zn(1)-O(3)	117.6(3)	O(4)-Zn(1)-O(3)	85.8(3)
O(1)#1-Zn(1)-O(2)	95.3(3)	O(1w)-Zn(1)-O(2)	97.4(4)
O(4)-Zn(1)-O(2)	160.9(3)	O(3)-Zn(1)-O(2)	75.1(3)
O(5)-Zn(2)-O(9)	91.9(4)	O(5)-Zn(2)-O(6)#2	130.6(4)
O(5)-Zn(2)-O(8)	120.0(3)	O(6)#2-Zn(2)-O(9)	95.8(4)
O(9)-Zn(2)-O(8)	86.1(3)	O(6)#2-Zn(2)-O(8)	109.2(3)
O(6)#2-Zn(2)-O(7)	93.3(3)	O(5)-Zn(2)-O(7)	94.7(3)
O(8)-Zn(2)-O(7)	75.2(3)	O(9)-Zn(2)-O(7)	161.0(3)

a) 对称操作: #1 -x+1, -y+3, -z-1; #2 -x+1, -y+2, -z

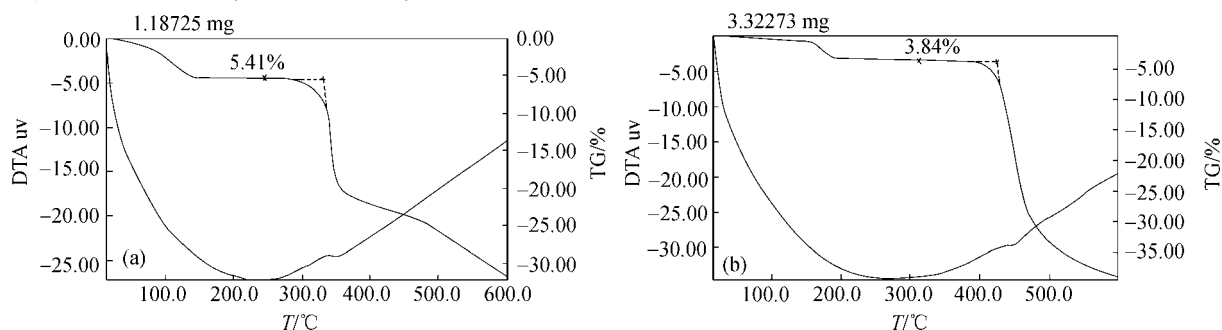


图 2

(a) 铜单核配合物 $\text{K}_2\text{CuL}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 的 DTA, TG 与温度 T 的关系图; (b) 标题化合物的 DTA, TG 与温度 T 的关系图

A 片段提供的羧氧(O5)和一个由第三个单元 B 片段提供的酰胺氧(O6#2)所构成的变型三角双锥环境中. 这两种不同的四核环通过羧基的桥联作用交替排列构成了 1D 链状配位聚合物(图 1(d)). 此外, 图 1(d)显示链间不存在氢键作用.

2.4 热分析

铜单核配合物与标题配合物的 TG- T 和 DTA- T

曲线分别见图 2(a)和(b). 热重分析(TG)表明, 铜单核配合物在 25~250°C 的温度范围内失重 5.41%, 相应于每个分子失去 1.5 个水分子(理论值: 5.39%). 标题配合物在 25~300°C 的温度范围内失重 3.84%, 相应于标题配合物的每个重复单元失去 2 个水分子(理论值: 3.83%). 另外, TG 曲线在 425°C 显著失重, 且相应的 DTA 曲线出现宽的放热峰, 预示骨架崩溃, 开始分解; 这一温度比单核配合物的相应温度(335.3°C)高. 表

明标题配合物比相应的铜单核配合物稳定.

3 结论

利用酚氧基、酰胺基和羧基是优良的桥联配体的特性, 设计合成了含有这些基团的 Schiff 碱配体 H_4L , 得到了它的铜单核配合物 $K_2CuL \cdot 1.5H_2O$. 通过 $K_2CuL \cdot 1.5H_2O$ 和 $Zn(OAc)_2$ 之间的自组装反应, 得到了具有 1D 链状结构的铜-锌异金属配位聚合物 $\{[CuLZn-CuLZn(H_2O)] \cdot H_2O\}_n$, 并研究了该配位聚合物的热学性质和谱学性质.

致谢 向河南省科技厅(0311020800)和河南省教育厅(2002150003)提供的资金支持表示感谢!

参 考 文 献

- Osa S, Sunatsuki Y, Yamamoto Y, et al. Synthesis and magnetic properties of heterometal cyclic tetranuclear complexes $[Cu^{II}L-M^{II}(hfac)]_2$ ($M^{II} = Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn$; $H_3L = 1-(2-hydroxybenzamido)-2-((2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)amino)ethane$; $Hhfac = hexafluoroacetylacetone$). *Inorg Chem*, 2003, 42(18): 5507~5512 [DOI]
- Kido T, Ikuta Y, Sunatsuki Y, et al. Nature of copper(II)-lanthanide(III) magnetic interactions and generation of a large magnetic moment with magnetic anisotropy of 3d-4f cyclic cylindrical tetranuclear complexes $[Cu^{II}Ln^{III}(hfac)_2]_2$, ($H_3L = 1-(2-hydroxybenzamido)-2-(2-hydroxy-3-methoxybenzylideneamino)ethane$ and $hfac = hexafluoroacetylacetone$, $Ln^{III} = Eu, Gd, Tb, Dy$). *Inorg Chem*, 2003, 42(2): 398~408 [DOI]
- Kido T, Nagasato S, Sunatsuki Y, et al. A cyclic tetranuclear Cu_2Gd_2 complex with an $S = 8$ ground state derived from ferromagnetic spin-coupling between copper(II) and gadolinium(III) ions arrayed alternately. *Chem Commun*, 2000, (21): 2113~2114
- Osa S, Kido T, Matsumoto N, et al. A tetranuclear 3d-4f single molecule magnet: $[Cu^{II}LTb^{III}(hfac)_2]_2$. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(2): 420~421 [DOI]
- Gatteschi D, Kahn O, Miller J S, et al. *Research Frontiers in Magnetochemistry*. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1991. 343~417
- Kahn O. *Magnetic Properties of Organic Materials*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996. 657~729
- Journaux Y, Kahn O, Zarembowitch J, et al. Symmetry of the magnetic orbitals and exchange interaction in copper iron ($Cu^{II}Fe^{III}$) and copper chromium ($Cu^{II}Cr^{III}$) heterobinuclear complexes. Crystal structure of $CuFe[(fsa)_2en]Cl(H_2O)(CH_3OH) \cdot CH_3OH$. *J Am Chem Soc*, 1983, 105(26): 7585~7591 [DOI]
- Kahn O, Galy J, Journaux Y, et al. Synthesis, crystal structure and molecular conformations, and magnetic properties of a copper-vanadyl ($Cu^{II}-VO^{II}$) heterobinuclear complex: interaction between orthogonal magnetic orbitals. *J Am Chem Soc*, 1982, 104(8): 2165~2176 [DOI]
- Moregenstern-Badarau I, Rerat M, Kahn O, et al. Oxalate-bridged dinuclear chromium(III)-M(II) ($M = copper, nickel, cobalt, iron, manganese$) complexes: synthesis, structure, and magnetism. *Inorg Chem*, 1993, 32(23): 5385~5390 [DOI]
- Zang S Q, Tao R J, Wang Q L, et al. Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of $\{[Cu(oxbe)]Mn(H_2O)[Cu(oxbe)(DMF)]\}_n \cdot nDMF \cdot nH_2O$: From dissymmetrical mononuclear entities to a 3D heterometallic supramolecular coordination polymer. *Inorg Chem*, 2003, 42(3): 761~766 [DOI]
- Tao R J, Zang S Q, Wang Q L, et al. From dissymmetrical mononuclear entities to centrosymmetrical heterotrinuclear complex with 2D supramolecular structure: Synthesis, characterization, crystal structure, and magnetic properties. *Inorg Chim Acta*, 2003, 353: 325~331 [DOI]
- Costes J P, Dahan F, Donnadieu B, et al. Synthesis, structures, and magnetic properties of novel mononuclear, tetranuclear, and 1D chain Mn^{III} complexes involving three related asymmetrical trianionic ligands. *Inorg Chem*, 2004, 43(8): 2736~2744 [DOI]
- Costes J P, Clemente-Juan J M, Dahan F, et al. Unprecedented $(Cu_2Ln)_n$ complexes ($Ln = Gd^{3+}, Tb^{3+}$): A new "single chain magnet". *Inorg Chem*, 2004, 43(26): 8200~8202 [DOI]
- Liu W L, Yang Z, Lu C S, et al. Self-assembly of a $Cu(II)$ - $Ba(II)$ 2D coordination polymer containing decanuclear 28-membered metallocycles. *Inorg Chem Comm*, 2004, 7(3): 434~436 [DOI]
- Ye B H, Tong M L, Chen X M. Metal-organic molecular architectures with 2,2'-bipyridyl-like and carboxylate ligands. *Coord Chem Rev*, 2005, 249(5): 545~565 [DOI]
- Xu Y, Han L, Lin Z Z, et al. Oxidation-state and coordination-site specificity influencing dimensional extension and properties of two iron complexes with similar helical chains. *Eur J Inorg Chem*, 2004, 22: 4457~4462 [DOI]
- Buehler C A, Bass B C, Darling R B, et al. Proof of structure of 6-chloro-8-chloromethyl-1,3-benzodioxane by oxidation. *J Am Chem Soc*, 1940, 62(4): 890~894
- Sheldrick G M, SHELXS-97. Program for Crystal Structure Solution. Göttingen: University of Göttingen, 1990
- Yao K M, Zhou W, Lu G. Synthesis, mechanism and NMR spectra of lanthanide complexes with a novel unsymmetrical Schiff base. *Science in China, Ser B*, 1999, 42(2): 164~169
- Nakamoto K. *Infraed and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th ed. New York: John Wiley, 1986
- Akhiff Y, Server-Carrió J, Garcí-Lozano J, et al. Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of oxalato-copper(II) complexes with 3,3-bis(2-imidazolyl)propionic acid, an imidazole-carboxylate polyfunctional ligand: From mononuclear entities to ladder-like chains. *Inorg Chem*, 1999, 38(6): 1174~1185 [DOI]