第 48 卷第 6 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 6
2020 年 6 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　June，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20190530

铁镍双金属配合物$[Fe(2,2'–bpy)_2Ni(CN)_4]_n$的合成、晶体结构及磁性

崔术新[1]，张文文[1]，沈金铭[1]，茹莉莹[1]，赵　宇[1]，徐　宝[2]，左明辉[1]
(1. 牡丹江师范学院化学化工学院，黑龙江 牡丹江 157011；2. 吉林师范大学数学学院，吉林 四平 136000)

摘　要：使用$K_3[Fe(CN)_6]$提供氰基阴离子和Fe^{2+}阳离子，与$Ni(Ac)_2·4H_2O$和2,2'–联吡啶(2,2'–bpy)在水热条件下反应制备了氰基桥连的双金属铁镍配合物$[Fe(2,2'–bpy)_2Ni(CN)_4]_n$(**1**)，用红外光谱、热重分析和X射线衍射对其进行表征。结果表明：在配合物 **1** 中，$[Fe(2,2'–bpy)_2]^{2+}$阳离子和$[Ni(CN)_4]^{2-}$阴离子通过氰基桥联形成 Fe^{2+}、Ni^{2+}离子交替存在的一维锯齿链$[Fe(2,2'–bpy)_2Ni(CN)_4]_n$，热重分析显示，双金属配合物$[Fe(2,2'–bpy)_2Ni(CN)_4]_n$有较好的热稳定性，磁性测量表明，配合物$[Fe(2,2'–bpy)_2Ni(CN)_4]_n$中金属铁镍离子间存在强的反铁磁相互作用。

关键词：双金属配合物；铁离子；镍离子；氰基；磁性
中图分类号：　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)06–0919–06
网络出版时间：2020–03–24



Syntheses, Crystal Structures, and Magnetic Properties of Bimetallic Complex $[Fe(2,2'–bpy)_2Ni(CN)_4]_n$

CUI Shuxin[1], *ZHANG Wenwen*[1], *SHEN Jinming*[1], *RU Liying*[1], *ZHAO Yu*[1], *XU Bao*[2], *ZUO Minghui*[1]
(1. College of Chenical Engineering, Mudanjiang Normal University, Mudanjiang 157011, Heilongjiang, China;
2. College of Mathematics, Jilin Normal University, Siping 136000, Jilin, China)

Abstract: A complex $[Fe(2,2'–bpy)_2Ni(CN)_4]_n$ (**1**) was synthesized with $K_3[Fe(CN)_6]$ as a source of cyanide anions and Fe^{2+} cations, 2,2'–bipyridine (2,2'–bpy) and $Ni(Ac)_2·4H_2O$ under hydrothermal condition. Based on the X-ray crystallographic studies, two cations Fe^{2+} and Ni^{2+} are alternately bridged by some cyanide ligands to form a 1D zigzag chain with 2,2'–bpy terminal ligands in complex **1**. The thermogravimetric analysis shows that a bimetallic complex $[Fe(2,2'–bpy)_2Ni(CN)_4]_n$ has a good thermal stability. The magnetic measurement reveals an intense antiferromagnetic interaction between iron and nickel ions in complex **1**.

Keywords: bimetallic complex; iron ion; nickel ion; cyanide; magnetism

金属配合物因在手性、非线性光学、催化、磁性等方面具有优良性能，使其在功能材料领域具有较大的应用价值而受到当今科学家的广泛关注[1–4]。制备这类材料最成功的方法是利用过渡金属离子和有机配体进行自组装反应，有机配体根据其在形成配合物时所起作用不同这可分为终端配体和桥联配体。研究表明：合成金属配合物的桥联配体调控着磁中心的距离、轨道中电子云的重叠等，这就要求配体要有良好的配位能力和较短的原子间距离，目前较为常用的桥联配体有氰基CN^-、羧酸根离子COO^-、草酸根离子$C_2O_4^{2-}$、叠氮离子N^{3-}等，其中氰基的C、N都具有良好的配位能力，是目前自身距离最短的双原子桥，作为2个金属中心之间磁相互作用的有效线性桥，与过渡金属连接能形成结构多样、性能优良配合物。最古老的氰基配合物是普鲁士蓝体系$Fe_4[Fe(CN)_6]_3·14H_2O$[5]，以及由六氰基金属离子$[M(CN)_6]^{n-}$和简单过渡金属离子组装而形成的单金属普鲁士蓝衍生物[6–11]。

收稿日期：2019–07–24。　修订日期：2019–10–11。
基金项目：黑龙江省省属高等学校基本科研业务费科研项目(1353ZD001，1353MSYQN003)、牡丹江师范学院国家级课题培育项目(GP2018002)、黑龙江省青年科学基金(QC2014C009)、国家大学生创新创业项目(201910233002)资助。
第一作者：崔术新(1978—)，女，博士，教授。

Received date: 2019–07–24.　**Revised date:** 2019–10–11.
First author: CUI Shuxin (1978–), female, Ph.D., Professor.
E-mail: cuisx981@163.com

近年来，研究者发现，由 $K_3[Fe(CN)_6]$作为氰根离子、金属离子以及芳香族含氮配体可以得到氰基桥联双金属配合物，而且这些配合物表现出优于单金属配合物的磁性或其他性能，这些性能可以通过合理选择构筑元件来调节[12–20]。设计合成磁性双金属配合物时，通过金属离子或配体的晶体工程来调节其磁性。使用 $K_3[Fe(CN)_6]$作为氰根阴离子，Fe^{2+}和 Ni^{2+}作为金属阳离子与 2,2'–联吡啶(2,2'–bpy)在水热条件下反应得到一种氰基桥连的双金属铁镍配合物$[Fe(2,2'–bpy)_2Ni(CN)_4]_n$(**1**)，磁性测量显示配合物 **1** 中金属铁镍离子间存在强的反铁磁相互作用。

1 实验

1.1 配合物的制备

$Ni(Ac)_2·4H_2O$ (0.159 g，0.64 mmol)溶解在 2 mL 水中得到绿色溶液，2,2'–联吡啶(0.047 g，0.3 mmol)和 $K_3[Fe(CN)_6]$ (0.42 g，0.128 mmol)分别在搅拌条件下溶解在 2 mL 1mmol/L NaCl 溶液中，然后将 3 种溶液混合装入 15 mL 反应釜中，在 433 K 保持 72 h，然后在 24 h 内冷却到室温。在釜衬上收集到沉积的$[Fe(2,2'–bpy)_2Ni(CN)_4]_n$ 的红色块状晶体。产率约为 50% (基于铁元素)；$C_{28}H_{16}FeNiN_8$ 元素分析：C，54.29%；H，3.04%；N，21.10%。实验值：C，54.39%；H，2.98%；N，21.20%。所用药品 $Ni(Ac)_2·4H_2O$、$K_3[Fe(CN)_6]$和 2,2'–联吡啶均为分析纯。

1.2 样品表征

用 Nicolet–Magana–560 型光谱仪分析配合物$[Fe(2,2'–bpy)_2Ni(CN)_4]_n$ 的红外光谱。用 Vario EL III 型元素分析仪分析配合物的 C、H、N 元素组成。用 Perkin–Elmer TGA7 分析配合物的热稳定性能，测试条件：氮气氛下以每分钟 10 K 升温速率。用 D/max–2200/PC 型 X 射线衍射仪析配合物物相组成，测试条件：Cu 靶，管电压 40 kV，管电流 30 mA。用超导量子干涉仪(SQUID)分析配合物的磁性能，测试条件：温度 2~300 K，场强 0.1 T 或温度 2 K，场强 0~7 T。

选择红色块状 **1** 的晶体进行结构测试(见图 1)。晶体尺寸为 0.26 mm×0.21 mm×0.17 mm。晶体衍射数据温度 296 K 时在 Bruker SMART APEX CCD 型衍射仪上收集得到，且以 w 扫描方式，采用石墨单色化的 Mo K_α 射线(λ=0.071 073 nm)进行[21]。由直接法解出晶体结构，通过全矩阵最小二乘法对结构进行精修，全部解析均由 SHELXS–2014 结构解析程序包完成[22]。配合物$[Fe(2,2'–bpy)_2Ni(CN)_4]_n$ 中所有非氢原子均采用各向异性因子精修，氢原子通过骑士模型理论计算(C−H=0.093 nm，$U_{iso}(H)=1.2U_{eq}(C)$)找到，没有进行精修。配合物 **1** 属于正交晶系，空间群为 *Pbcn*，晶胞参数为：a=1.414 37(12) nm，b=1.015 78(8) nm，c=1.581 19(13) nm，V=2.271 7(3) nm^3，Z=4，D=1.570 Mg m^{-3}，μ=1.500 mm^{-1}，F(000)=1 096。配合物的主要键长和键角见表 **1** [配合物 **1** 的 CCDC 号为 1405444]。

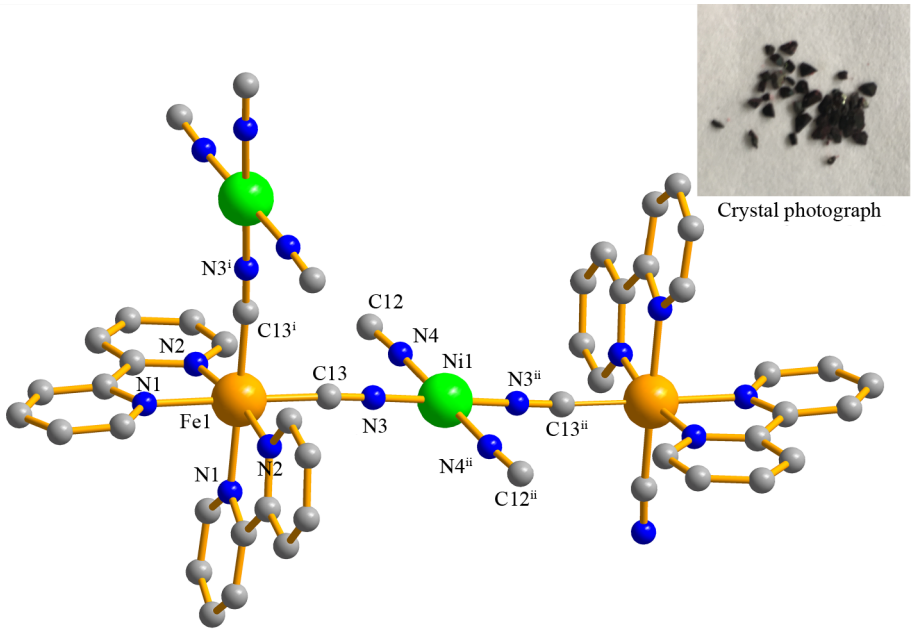


图 1 配合物$[Fe(2,2'–bpy)_2Ni(CN)_4]_n$ 的不对称单元图

Fig. 1 Perspective views of the asymmetric structure for $[Fe(2,2'–bpy)_2Ni(CN)_4]_n$

表 1　配合物[Fe(2,2’–bpy)$_2$Ni(CN)$_4$]$_n$ 的键长键角表

Table 1　Bond lengths and angles for complex [Fe(2,2’-bpy)$_2$Ni(CN)$_4$]$_n$

Chemical bonds	Bond lengths/nm	Angle/(°)
Fe1—N2	0.206 7	
Fe1—C13	0.207 2	
Fe1—N1^{i}	0.211 0	
Ni1—N3^{ii}	0.189 4	
Ni1—N4	0.189 6	
N3—C13—Fe1		170.3
C13—N3—Ni1		175.6
C12—N4—Ni1		175.2
N2—Fe1—N2		169.7
C13—Fe1—N1		173.8

Symmetry codes for complex **1**: (i) –*x*, *y*, 0.5–*z*; (ii) –*x*, –*y*, –*z*.

2　结果与讨论

2.1　晶体结构分析

配合物 **1** 的非对称单元由一个[Fe(2,2’–bpy)$_2$]$^{2+}$阳离子和一个[Ni(CN)$_4$]$^{2-}$阴离子组成，其中[Ni(CN)$_4$]$^{2-}$作为双齿配体与 2 个[Fe(2,2’–bpy)$_2$]$^{2+}$单元配位，形成 2 个轴向端基氰基基团(图 1)。通过氰基桥，每个[Fe(2,2’–bpy)$_2$]$^{2+}$与 2 个[Ni(CN)$_4$]$^{2-}$配位，形成由铁、镍离子交替存在的[Fe(2,2’–bpy)$_2$Ni(CN)$_4$]一维锯齿链(图 2)。[Fe(2,2’–bpy)$_2$]$^{2+}$阳离子中，2 个垂直方向上的 2,2’–联吡啶配体提供 4 个 N 原子与 Fe 离子配位，其余 2 个配位点与氰基基团中的 2 个 C 原子进行配位。配合物 **1** 中，Fe—$C_{cyanide}$ 的键长为 0.207 2 nm，比 Fe—$N_{2,2'\text{-bpy}}$ 的平均键长值 0.206 7 nm 略小一些。[Ni(CN)$_4$]$^{2-}$中，镍离子的配位环境可看作是由来自氰基基团中的 4 个 N 原子所组成的正方形。Ni—$C_{cyanide}$ 的键长很接近，范围在[0.189 4~0.189 6 nm]。在配合物 **1** 中，Ni—N—$C_{cyanide}$ 的键角(175.0°~176.4°)接近于线性而 Fe—N—$C_{cyanide}$ 键角(170°)明显偏离线性(表 1)。配合物 **1** 中通过氰基桥联的 Ni—Fe 分子内距离为 0.505 6 nm。分子间通过显著的 π–π 堆积(质心距离：0.332 8 nm)，使链延伸为一个二维超分子层。

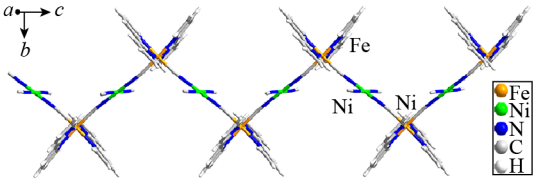


图 2　配合物[Fe(2,2’–bpy)$_2$Ni(CN)$_4$]$_n$ 的一维链结构

Fig. 2　1-D zigzag chain structure for [Fe(2,2’–bpy)$_2$Ni(CN)$_4$]$_n$

2.2　配合物红外光谱、热重分析及 XRD 谱

图 3 为配合物 **1** 的红外光谱，2 080 cm^{-1} 上有中等强度的吸收峰，说明配合物中存在 C≡N 键，在 679，768，942 和 1 440 cm^{-1} 处存在芳香烃 C—C 和 C—N 的振动峰，红外光谱测量可以初步说明配合物中含有吡啶类物质。

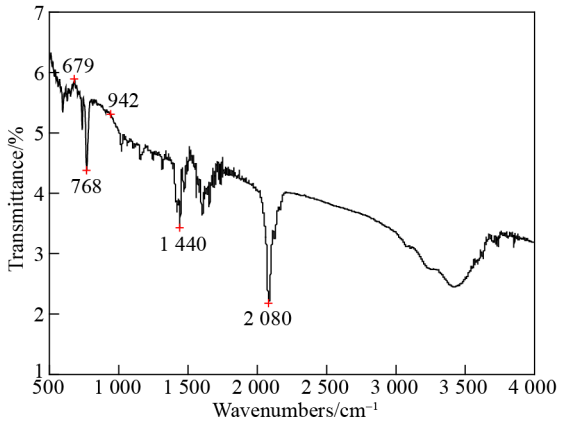


图 3　配合物[Fe(2,2’–bpy)$_2$Ni(CN)$_4$]$_n$ 的红外光谱

Fig. 3　IR spectra of complex [Fe(2,2’–bpy)$_2$Ni(CN)$_4$]$_n$

8.769 0 mg 的配合物 **1** 的热重分析曲线(TGA)表明，在配合物加热到 645 K 时才开始分解(图 4)，比单一金属镍配合物[10]的分解温度高 100 K，445~710 K 对应着第 1 个 2,2’–联吡啶配体的失去，质量损失率为 28.1%(理论值~29.4%)，710~766 K 温度范围内则对应着第 2 个 2,2’–联吡啶配体的质量损失(实验观测值 29.4%)，得到[FeNi(CN)$_4$]$_n$ (实验值 42.8%，理论值为 41.6%)。样品继续加热，在 1 273 K 时分解失去 4 个氰基配体(实验值 18.8%，理论值 19.6%)，最终产物为 Fe 和 Ni，(实验值 24.9%，理论值 21.6%)，Fe 和 Ni 质量的实验值高于理论值，表明有部分配合物未完全分解，可见配合物[Fe(2,2’–bpy)$_2$Ni(CN)$_4$]$_n$ 有良好的热稳定性能。相应的 DTG 曲线(图 4)呈现出 3 个吸收峰，表明 676 K 为 2,2’–联吡啶配体分解的温度，而 729 和 762 K 为第 2 个 2,2’–联吡啶配体中 2 个吡啶环的分解温度，配合物[Fe(2,2’–bpy)$_2$Ni(CN)$_4$]$_n$ 的分解过程可表示为：

$$[Fe(2,2'\text{–bpy})_2Ni(CN)_4]_n \underset{-Fe(2,2'\text{–bpy})}{\overset{645\text{–}710\ K}{\rightleftharpoons}}$$

$$[Fe(2,2'\text{–bpy})Ni(CN)_4]_n \underset{-Fe(2,2'\text{–bpy})}{\overset{710\text{–}766\ K}{\rightleftharpoons}}$$

$$[FeNi(CN)_4]_n \underset{-CN}{\overset{766\text{–}1\,273\ K}{\rightleftharpoons}} FeNi$$

图 5 为配合物[Fe(2,2’–bpy)$_2$Ni(CN)$_4$]$_n$ 的 XRD

谱。由图 5 可以看出，采用多晶样品实验测得的 XRD 谱和根据单晶结构模拟的谱线基本一致，说明所合成的多晶样品是纯相，含有杂质量较少。

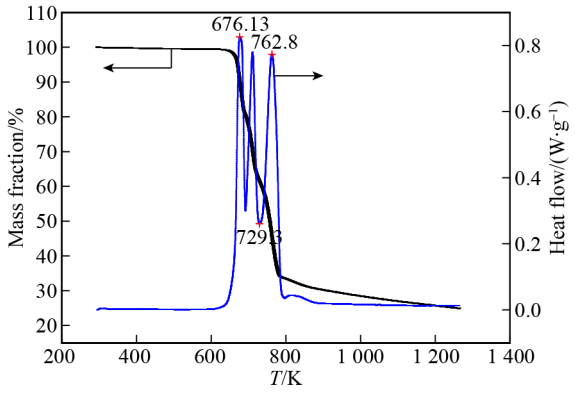


图 4 配合物$[Fe(2,2'–bpy)_2Ni(CN)_4]_n$的 TGA 和 DTG 曲线

Fig. 4 TGA and DTG curves of complex $[Fe(2,2'–bpy)_2Ni(CN)_4]_n$

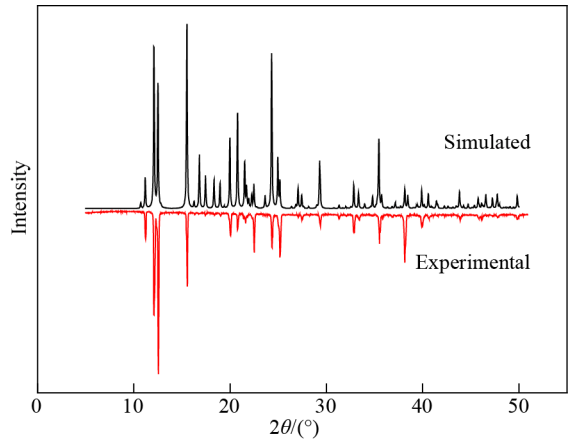


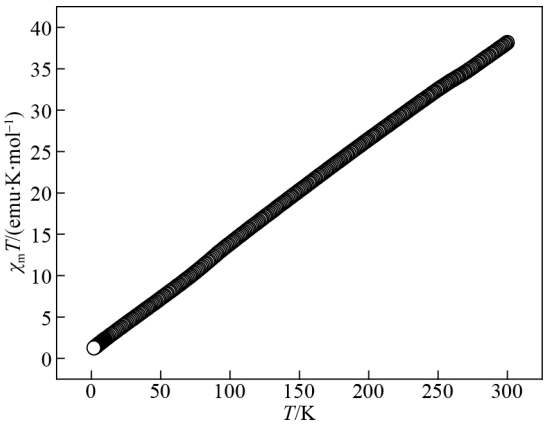
图 5 配合物$[Fe(2,2'–bpy)_2Ni(CN)_4]_n$的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of complex $[Fe(2,2'–bpy)_2Ni(CN)_4]_n$

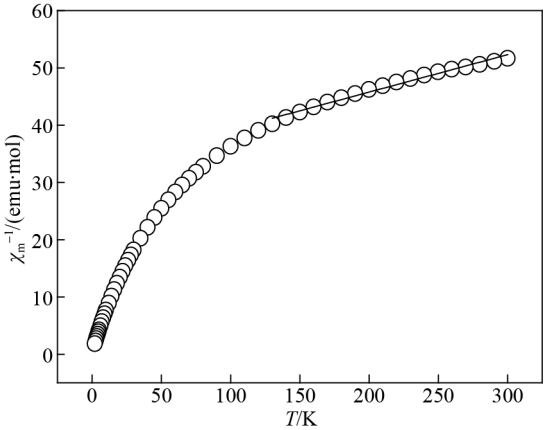
2.3 配合物磁性

13.980 mg 多晶样品 **1** 测得磁性质如图 6a 所示。在 300 K 时的配合物$[Fe(2,2'–bpy)_2Ni(CN)_4]_n$的摩尔磁化率乘温度($\chi_mT$)值(每个 $Fe^{2+}Ni^{2+}$单元)为 5.81 $cm^3·mol^{-1}·K$，该值高于 1 个高自旋态 Ni^{2+} (1 $cm^3·mol^{-1}·K$，g=2)和 Fe^{2+} (3.5 $cm^3·mol^{-1}·K$，g=2)的仅自旋值之和 4.50 $cm^3·mol^{-1}·K$[7]，这表明金属离子间存在磁学各向异性。配合物 **1** 从室温冷却，χ_mT 值逐渐下降，在较低的温度时下降得更为迅速，在 2 K 时配合物 **1** 的 χ_mT 值 1.07 $cm^3·mol^{-1}·K$。样品 **1** 的磁化率数据符合 Curie–Weiss[23–25]，$\chi_m=\dfrac{C}{T-\theta}$，其中：$\chi_m$ 为摩尔磁化率(molar magnetic susceptibility)；C 为 Curie 常数；θ称为 Weiss 常数；T 为温度(temperature)。当θ为正值时，称为铁磁相互作用；当θ为负值时，称为反铁磁相互作用。拟合得到 C=15.3 $cm^3·mol^{-1}·K$、θ=−109.5 K。−109.5 K 的 Weiss 常数表明，配合物$[Fe(2,2'–bpy)_2Ni(CN)_4]_n$的分子内存在强的反铁磁相互作用(图 6b)，对比发现：双金属铁镍配合物$[Fe(2,2'–bpy)_2Ni(CN)_4]_n$中，金属间磁相互作用明显强于单金属镍配合物$[Ni_2(CN)_4(2,2'–bpy)]_n$[11]中的金属相互作用。

2 K 时磁化强度(magnetization)M 对磁场强度(magnetic field intensity)H 曲线表明，在磁场强度为 70 kOe 时，配合物$[Fe(2,2'–bpy)_2Ni(CN)_4]_n$的磁化强度达到饱和，为 2.14 Nß，同时改变磁场的方向，发现样品的 M–H 曲线没有明显的磁滞现象(图 7)。



(a) χ_mT *vs.* T

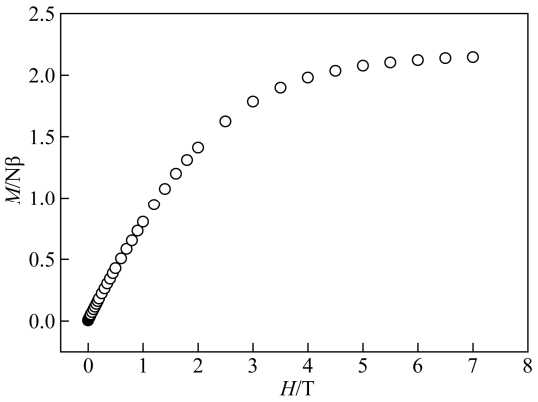


(b) χ_m^{-1} *vs.* T

χ_mT—Molar magnetic susceptibility times temperature.

图 6 配合物$[Fe(2,2'–bpy)_2Ni(CN)_4]_n$的$\chi_mT$–$T$和$\chi_m^{-1}$–$T$曲线

Fig. 6 Plots of χ_mT and χ_m^{-1} *vs.* T for the complex $[Fe(2,2'–bpy)_2Ni(CN)_4]_n$



M—Magnetization; *H*—Magnetic field intensity.

图 7　配合物$[Fe(2,2'–bpy)_2Ni(CN)_4]_n$的 *M–H* 曲线

Fig. 7　*M–H* curve of the complex $[Fe(2,2'–bpy)_2Ni(CN)_4]_n$

3　结论

以 $K_3[Fe(CN)_6]$提供氰基阴离子和 Fe^{2+}阳离子，与 $Ni(Ac)_2·4H_2O$ 和 2,2'-联吡啶(2,2'–bpy)配体在水热条件下反应合成了一种氰基桥连的双金属铁镍配合物 $[Fe(2,2'–bpy)_2Ni(CN)_4]_n$(**1**)。在配合物 **1** 中 $[Fe(2,2'–bpy)_2]^{2+}$阳离子和$[Ni(CN)_4]^{2–}$阴离子通过氰基桥联形成 Fe^{2+}、Ni^{2+}离子交替存在的 $[Fe(2,2'–bpy)_2Ni(CN)_4]$一维锯齿链。热重分析显示双金属配合物 **1** 在 1 273 K 时未完全分解，表明配合物有良好的热稳定性。Weiss 常数为−109.5 K，说明配合物$[Fe(2,2'–bpy)_2Ni(CN)_4]$中金属铁镍离子间存在强的反铁磁相互作用。

参考文献:

[1] ZHANG G, LUO W, QIN Q, et al. Ionic liquid bifunctionally modulated aggregation-coalescence mechanism to synthesize SnSe single-crystal nanorod/nanoparticle core shell nanostructures and single-crystal nanorods for optoelectronics[J]. Cryst Eng Comm, 2018, 20: 1141–1150.

[2] JANIAK C. Engineering coordination polymers towards applications[J]. Dalton Trans, 2003, 2781–2804.

[3] JAMES S L. Metal–organic frameworks[J]. Chem Soc Rev, 2003, 32: 276–288.

[4] BOUDALIS A, ROGEZ G, HEINRICH B, et al. Towards ionic liquids with tailored magnetic properties: bmim salts of ferro- and antiferromagnetic Cu^{II}_3 triangles[J]. Dalton Trans, 2017, 46: 12263–12273.

[5] ENTLEY W R, GIROLAMI G S. High-temperature molecular magnets based on cyanovanadate building blocks: Spontaneous magnetization at 230 K[J]. Science, 1995, 268: 397–400.

[6] BATTEN S R, MURRAY K S. Structure and magnetism of coordination polymers containing dicyanamide and tricyanomethanide[J]. Coord Chem Rev, 2003, 246: 103–130.

[7] LÓPEZ-CABRELLES J, GIMÉNEZ-MARQUÉS M, ESPALLARGAS G M, et al. Solvent-free synthesis of a pillared three-dimensional coordination polymer with magnetic ordering[J]. Inorg Chem, 2015, 54: 10490–10496.

[8] SESTO R E, MCCLESKEY T M, BURRELL ANTHONY K, et al. Structure and magnetic behavior of transition metal based ionic liquids[J]. Chem Commun, 2008: 447–449.

[9] DING C, LI Y, WANG Y, et al. Highly selective adsorption of hydroquinone by hydroxyethyl cellulose functionalized with magnetic/ionic liquid[J]. Inter J Biol Macromol, 2018, 107: 957–964.

[10] CUI S, ZUO M, WANG H, et al. Structure and properties of one-dimensional homometallic complexes $[Cu_5(CN)_5(5\text{-ph-}2,2'\text{-bpy})_3]_n$ and $[Cu(SCN)(5\text{-ph-}2,2'\text{-bpy})]_n$ (5-ph-2,2'-bpy=5-Phenyl-2,2'-bipyridine)[J]. Z Anorg Allg Chem, 2015, 641: 1540–1544.

[11] 左明辉, 沈金铭, 尹乾柱, 等. 氰基桥联金属镍配合物晶体的制备及其磁性[J]. 人工晶体学报, 2018, 9: 1839–1842.
ZUO M H, SHEN J M, YIN Q Z, et al. J Syn Cryst (in Chinese), 2018, 9: 1839–1842.

[12] SATO O, IYODA T, FUJISHIMA A, et al. Electrochemically tunable magnetic phase transition in a high-t_c chromium cyanide[J]. Thin Film Sci, 1996, 271: 49–51

[13] HU J X, ZHANG Y J, XU Y, et al. From tetranuclear cluster with single-molecule magnet behavior to 1D alternating spin-canting chain in a Fe(III)–Mn(III) bimetallic system[J]. Inorg Chem Commun, 2014, 47: 155–158.

[14] KOPOTKOV V A, YAGUBSKII E B, SIMONOV S V, et al. Heterometallic complexes combining $[Mn^{III}(salpn)]^+$ and $[Fe(CN)_6]^{4–}$ units as the products of reactions between $[Mn^{III}(salpn)(H_2O)C(CN)_3]$ and $[Fe(CN)_6]^{3–/4–}$[J]. New J Chem, 2014, 38: 4167–4176.

[15] LI S T, ZHAO C C, CUI A L, et al. Cyanide-bridged one-dimensional bimetallic complexes based on a tridentate copper(II) building block: synthesis, crystal structures and magnetic properties[J]. Trans Met Chem, 2014, 39: 387–392.

[16] ZHANG D P, SI W J, WANG P, et al. 1D to 3D heterobimetallic complexes tuned by cyanide precursors: synthesis, crystal structures, and magnetic properties[J]. Inorg Chem, 2014, 53: 3494–3502.

[17] SHEN X P, ZHOU H B, YAN J H, et al. Syntheses, crystal structures, and magnetic properties of four new cyano-bridged bimetallic complexes based on the mer-$[Fe^{III}(qcq)(CN)_3]^–$ building block[J]. Inorg Chem, 2014, 53: 116–127.

[18] LI J Y, NI Z P, YAN Z, et al. Cyanide-bridged bimetallic 3D hoffman-like coordination polymers with tunable magnetic behaviour[J]. Cryst Engcomm, 2014, 16: 6444–6449.

[19] GOR K, KURKCUOGLU G S, YESILEL O Z, et al. One-dimensional bimetallic cyano complexes with nicotinamide and isonicotinamide ligands[J]. J Mol Struct, 2014, 1060: 166–175.

[20] WANG Y, ZHOU H, SHEN X, et al. Structures and magnetic studies of two new bimetallic chain complexes constructed by manganese(III)–(Schiff-base) and mer-tricyanidoferrate building block[J]. Inorg Chim Acta, 2014, 414: 53–58.

[21] 吴永康, 傅儒生, 刘兆平, 等. 锂离子电池硅氧化物负极材料的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(11): 1645–1652.
WU Yongkang, FU Rusheng, LIU Zhaoping, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(11): 1645–1652.

[22] 罗雨涵, 江向平, 陈超, 等. Nd^{3+}掺 $Na_{0.25}K_{0.25}Bi_{2.5}Nb_2O_9$压电陶瓷的结构与性能[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(3): 346–353.
LUO Yuhan, JIANG Xiangping, CHEN Chao, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(3): 346–353.

[23] STARYNOWICZ P. COSABS99, Program for Absorprtion Correction[P]. University of Wroclaw, Wroclaw, Poland, 1999.

[24] SHELDRICK G M. Crystal structure refinement with SHELXL[J]. Acta Crystallogr, 2015, C71: 3–8.

[25] 游效曾. 分子材料–光电功能化合物[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2001: 123–127.

[26] CUI S, ZHAO Y, ZHANG J, et al. Structural and magnetic properties of metal complexes with pyridine-2,6-dicarboxylate and 5-(4-bromophenyl)-2,4’-bipyridine[J]. Polyhedron, 2009, 28: 980–986.

[27] 高恩庆, 廖代正. 分子磁学–一个新兴的前沿研究领域[J]. 物理, 2000, 29: 202–206.
GAO E Q, LIAO D Z. Physics (in Chinese), 2000, 29: 202–206.