

单核 Zn(II)/Ni(II)含氮配体配合物的合成、晶体结构及性质

宋金浩 顾雅琨 李 夏*
(首都师范大学化学系, 北京 100048)

摘要: 合成了 2 个新的配合物 $[\text{Zn}(\text{BPP})_2(\text{H}_2\text{O})_4](2,6\text{-NDS}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**1**) 和 $[\text{Ni}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{A}-2,5\text{-DSA}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**) (2,6-NDS=2,6-萘二磺酸根, A-2,5-DNA=苯胺-2,5-二磺酸根, BPP=1,3-二(4-吡啶基)丙烷, phen=1,10-邻菲咯啉), 用 X-射线单晶衍射结构分析方法测定了配合物的晶体结构。配合物 **1** 是单核分子, Zn^{2+} 离子与 2 个 1,3-二(4-吡啶基)丙烷的 2 个 N 原子及 4 个水分子配位, 形成单核配位阳离子。相邻配位阳离子通过配位水分子与氮原子的氢键作用联接成一维双螺旋阳离子链。双螺旋阳离子链与未配位的 2,6-萘二磺酸根阴离子通过氢键作用形成二维超分子网。配合物 **2** 是单核分子, Ni^{2+} 离子与 2 个 1,10-邻菲咯啉分子中的 4 个 N 原子及 2 个水分子配位, 形成单核配位阳离子。配位阳离子与游离的水分子及苯胺-2,5-二磺酸根阴离子通过氢键作用构筑成二维超分子网。

关键词: Zn^{2+} 离子; Ni^{2+} 离子; 含氮配体; 配合物; 晶体结构

中图分类号: O614.24⁺; O614.81⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)08-1457-06

Synthesis, Crystal Structure and Properties of Mononuclear Containing N-donor Ligands Zinc(II) and Nickel(II) Complexes

SONG Jin-Hao GU Ya-Kun LI Xia*

(Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100048)

Abstract: Two new complexes $[\text{Zn}(\text{BPP})_2(\text{H}_2\text{O})_4](2,6\text{-NDS}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**1**) and $[\text{Ni}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{A}-2,5\text{-DSA}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**) (2,6-NDS = 2,6-naphthalenedisulfonate, A-2,5-DNA = aniline-2,5-disulfonic acid, BPP = 1,3-bis (4-pyridyl)propane, phen = 1,10-phenanthroline) have been obtained and structurally determined by X-ray single crystal diffraction. Complex **1** is a mononuclear molecule, in which Zn^{2+} ion is coordinated with two nitrogen atoms of two BPP molecules and four water oxygen atoms, forming mononuclear coordinated cation. The molecule is connected into 1D double helical cation chain by hydrogen bonds of coordinated water molecules and nitrogen atoms among coordinated cations. Double helical cation chains by hydrogen bond link the free 2,6-NDS anion to form 2D supramolecular network through hydrogen bonds. Complex **2** is also a mononuclear molecule, in which Ni^{2+} ion is coordinated with four nitrogen atoms of two phen molecules and two water oxygen atoms, forming mononuclear coordinated cation. There are abundant hydrogen bonds between coordinated cation, free water molecules and A-2,5-DNA anion, leading to a 2D supramolecular network. CCDC: 723829, **1**; 740767, **2**.

Key words: zinc(II); nickel(II); containing N-donor ligands; complex; crystal structure

过渡金属-有机配合物因其在气体吸附、催化、光学材料等方面有着潜在的应用, 从而引起化

学工作者的浓厚兴趣^[1-3]。过渡金属与各种有机配体如含氧、含氮以及含氧、氮等混合配体配合物已

收稿日期: 2009-12-16。收修改稿日期: 2010-05-17。

北京市自然科学基金资助项目(No.2073022)。

*通讯联系人。E-mail: xiali@mail.cnu.edu.cn

第一作者: 宋金浩, 男, 26 岁, 硕士研究生; 研究方向: 功能配合物。

有大量报道^[4-15],这些配合物显示了单核、双核、一维链状、二维网状、三维超分子等各种结构。锌是重要的生命元素,对机体代谢有重要的生理作用,是一些重要酶的活性中心^[16-17]。镍是生物中必要的微量元素。近年来,通过羧酸、磷酸、磺酸等配体,以锌、镍为中心的中心离子构筑的配合物显示出各种不同的结构^[7-11]。另外,一系列有机芳香磺酸配体构筑的配合物也得到了广泛的研究,通过辅助配体,它们显示出丰富的结构^[12-15]。我们分别以 Zn^{2+} 为中心,2,6-萘二磺酸(2,6- H_2NDS)、1,3-二(4-吡啶基)丙烷(BPP)为配体和以 Ni^{2+} 为中心,苯氨-2,5-二磺酸(A-2,5- H_2DSA)、1,10-邻菲咯啉(phen)为配体,得到了 2 个新的配合物 $[\text{Zn}(\text{BPP})_2(\text{H}_2\text{O})_4](2,6\text{-NDS})\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**1**)和 $[\text{Ni}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{A-2,5-DSA})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**)。在此我们报道配合物的合成、晶体结构、荧光和热稳定性。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

2,6-萘二磺酸钠,苯氨-2,5-二磺酸单钠盐,1,3-二(4-吡啶基)丙烷,1,10-邻菲咯啉均为分析纯试剂。 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分别由纯度为 99.99% 的 ZnO 与硝酸反应、 NiO 与盐酸反应制得。

德国 Bruker Smart 1000CCD X 射线单晶衍射仪,室温 294(2) K,石墨单色化 $\text{Mo } K\alpha$ 射线($\lambda = 0.071\,073\text{ nm}$)为光源。WCT-1A 型微热-差热天平(北京光学仪器厂),以 Al_2O_3 为参比,空气气氛,升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,由室温至 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 记录配合物的 DTA-TG 曲线;日立 F-4500 型荧光分光光度仪。

1.2 配合物的合成

配合物 **1** 的合成:称取 0.2 mmol 2,6-萘二磺酸钠、0.2 mmol 1,3-二(4-吡啶基)丙烷和 0.2 mmol $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$,加入 10 mL 去离子水。将该混合溶液置于 25 mL 反应釜中,密封,在 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 时加热 3 d,降至室温。过滤,得到浅黄色块状透明晶体。

配合物 **2** 的合成:称取 0.2 mmol 苯氨-2,5-二磺酸单钠盐、0.4 mmol 1,10-邻菲咯啉溶于 20 mL 乙醇中,用 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液调节该混合溶液的 pH 约为 6。然后将 0.2 mmol $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液慢慢加入,加热搅拌约 2 h 后过滤,滤液室温放置。3 周后,得到蓝色单晶体。

1.3 配合物的晶体结构测定

选取尺寸为 $0.18\text{ mm}\times 0.14\text{ mm}\times 0.10\text{ mm}$ (**1**)和 $0.35\text{ mm}\times 0.30\text{ mm}\times 0.18\text{ mm}$ (**2**)的配合物单晶,在 Bruker Smart 1000 CCD X-射线单晶衍射仪上,使用经石墨单色器单色化的 $\text{Mo } K\alpha$ 射线($\lambda = 0.071\,073\text{ nm}$)收集衍射强度数据。配合物 **1** 在 $2.07^\circ < \theta < 27.63^\circ$ 范围内共收集共收集 13 412 个衍射点,其中 4 425 个独立衍射点($R_{\text{int}} = 0.025\,9$),3 461 个可观察衍射点 $[I > 2\sigma(I)]$ 。配合物 **2** 在 $1.41^\circ < \theta < 27.05^\circ$ 范围内共收集共收集 15 688 个衍射点,其中 6 904 个独立衍射点($R_{\text{int}} = 0.017\,2$),5 619 个可观察衍射点 $[I > 2\sigma(I)]$ 。晶体结构采用 SHELX 97 程序由直接法解出^[18],结构精修采用 SHELXL 97^[19]程序,确定氢原子的方法是理论加氢,对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性热参数对结构进行全矩阵最小二乘法修正。配合物的主要晶体数据列于表 1,主要键长和键角列于表 2,氢键的键长和键角列于表 3。

CCDC:723829, **1**; 740767, **2**。

表 1 配合物的晶体数据
Table 1 Crystal data of complexes

Complex	1	2
Empirical formula	$\text{C}_{36}\text{H}_{41}\text{N}_4\text{O}_{10.50}\text{S}_2\text{Zn}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{NiO}_{11}\text{S}_2$
Formula weight	827.22	760.43
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	$C2/c$	$P\bar{1}$
a / nm	1.530 58(2)	0.990 36(2)
b / nm	1.968 43(2)	1.143 60(3)
c / nm	1.445 88(3)	1.444 05(4)
$\alpha / (^\circ)$		91.458 0(10)
$\beta / (^\circ)$	118.59 60(10)	90.388 0(10)
$\gamma / (^\circ)$		102.548 0(10)
Volume / nm^3	3.824 82(10)	1.595 79(7)

续表 1

<i>Z</i>	4	2
Calculated density / (g·cm ⁻³)	1.437	1.582
Absorption coefficient / mm ⁻¹	0.814	0.809
<i>F</i> (000)	1724	788
Crystal size / mm	0.18×0.14×0.10	0.35×0.30×0.18
θ range for data collection / (°)	2.07~27.63	1.41~27.05
Limiting indices	$-15 \leq h \leq 9, -25 \leq k \leq 23, -18 \leq l \leq 18$	$-12 \leq h \leq 12, -14 \leq k \leq 14, -18 \leq l \leq 16$
Reflections collected / unique (<i>R</i> _{int})	13 412 / 4 425 (0.025 9)	15 688 / 6 904 (0.017 2)
Data / restraints / parameters	4 425 / 7 / 351	6 904 / 0 / 442
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.034	0.932
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.033 6, <i>wR</i> ₂ =0.080 2	<i>R</i> ₁ =0.039 0, <i>wR</i> ₂ =0.120 5
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ =0.048 9, <i>wR</i> ₂ =0.086 7	<i>R</i> ₁ =0.050 5, <i>wR</i> ₂ =0.132 1

表 2 配合物的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) of complexes

1					
N(1)-Zn(1)	0.212 4(2)	N(1A)-Zn(1)	0.212 4(2)	O(1)-Zn(1)	0.210 5(2)
O(2)-Zn(1)	0.217 11(19)	O(1A)-Zn(1)	0.210 5(2))	O(2A)-Zn(1)	0.217 11(19)
O(2)-Zn(1)-N(1)	89.98(8)	N(1A)-Zn(1)-N(1)	168.30(11)	O(2A)-Zn(1)-O(1)	172.90(8)
O(2)-Zn(1)-O(1)	91.18(8)	N(1A)-Zn(1)-O(1)	84.76(8)	N(1)-Zn(1)-O(1)	87.22(8)
O(2A)-Zn(1)-O(1A)	91.18(8)	O(2)-Zn(1)-O(1A)	172.90(8)	N(1A)-Zn(1)-O(1A)	87.22(8)
N(1)-Zn(1)-O(1A)	84.76(8)	O(1)-Zn(1)-O(1A)	93.32(11)		
2					
N(1)-Ni(1)	0.207 39(18)	N(2)-Ni(1)	0.208 8(2)	N(3)-Ni(1)	0.210 9(2)
N(4)-Ni(1)	0.208 16(18)	O(1w)-Ni(1)	0.208 54(18)	O(2w)-Ni(1)	0.206 31(17)
O(2w)-Ni(1)-N(1)	92.99(8)	O(2w)-Ni(1)-N(4)	94.70(8)	N(1)-Ni(1)-N(4)	167.92(8)
O(2w)-Zn(1)-O(1w)	85.86(8)	N(1)-Ni(1)-O(1w)	92.97(7)	N(4)-Ni(1)-O(1w)	96.86(7)
O(2w)-Ni(1)-N(2)	172.47(7)	N(1)-Ni(1)-N(2)	79.89(8)	N(4)-Ni(1)-N(2)	92.72(8)
O(1w)-Ni(1)-N(2)	92.04(8)	O(2w)-Ni(1)-N(3)	87.67(7)	N(1)-Ni(1)-N(3)	91.72(7)
N(4)-Ni(1)-N(3)	79.31(7)	O(1w)-Ni(1)-N(3)	172.19(8)	N(2)-Ni(1)-N(3)	94.93(8)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: 1: A: $x-1, y, z$.

表 3 配合物的氢键键长和键角

Table 3 Hydrogen bond lengths and bond angles of complexes

D-H...A	<i>d</i> (D-H) / nm	<i>d</i> (H...A) / nm	<i>d</i> (D...A) / nm	∠(DHA) / (°)
1				
O(1)-H(1a)...N(2A)	0.082	0.196 9	0.276 0	161.96
O(1)-H(1b)...O(7B)	0.084	0.191 3	0.275 0	174.92
O(2)-H(2a)...O(5C)	0.082	0.185 6	0.264 3	160.28
O(2)-H(2b)...O(6D)	0.082	0.201 4	0.282 7	171.88
2				
O(3W)-H(3Wa)...O(4WE)	0.0886	0.186 6	0.274 8	173.29
O(4W)-H(4Wa)...O(5WF)	0.0906	0.186 2	0.276 8	177.83
O(1W)-H(1Wa)...O(6G)	0.09	0.186 1	0.275 9	174.98

续表 3

O(1W)-H(1Wb)···O(4H)	0.0887	0.195 7	0.278 7	155.12
O(5W)-H(5Wa)···O(3)	0.089	0.193 9	0.280 9	165.50
O(2W)-H(2Wa)···O(1)	0.0903	0.201 7	0.288 3	160.49

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: **1**: A: $x-1, y, z$; B: $-x+1, y, -z+1/2$; C: $x-1, y, z-1$;

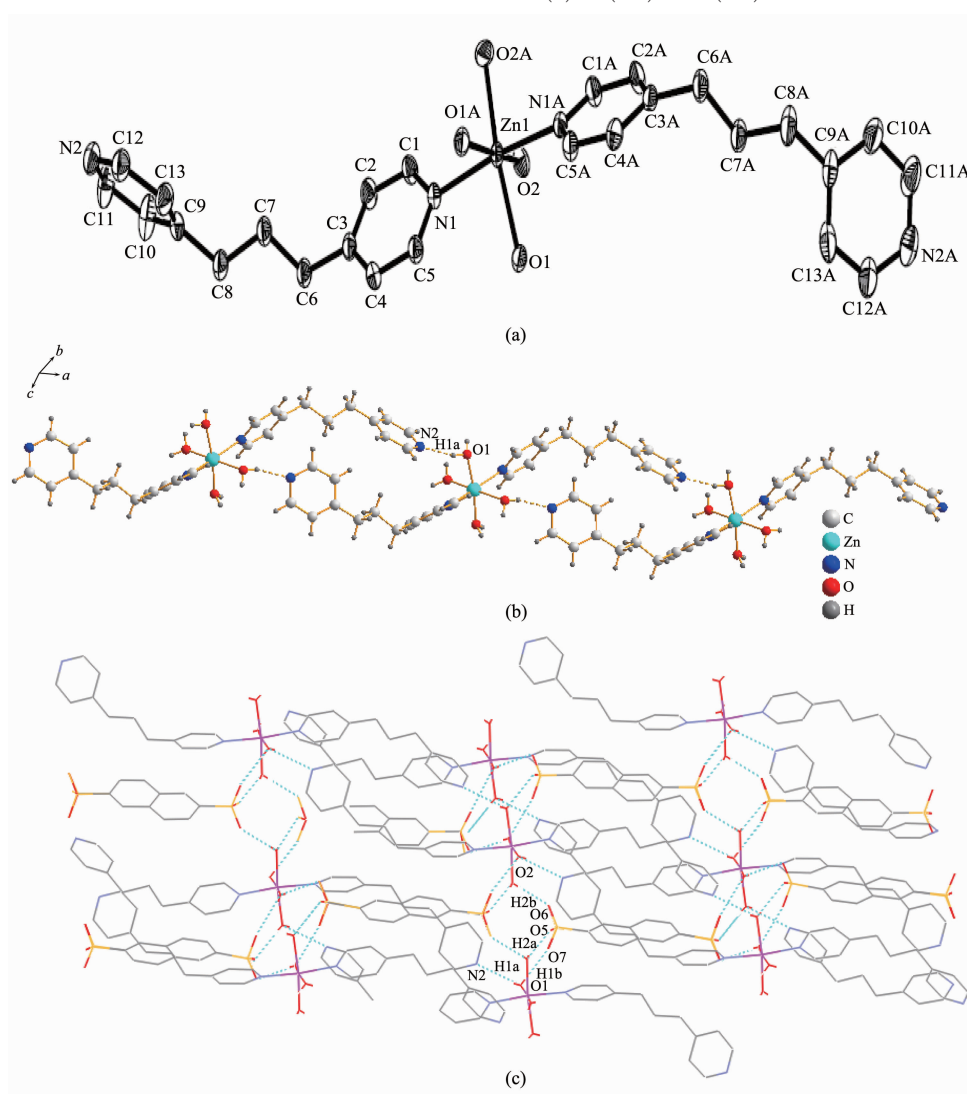
D: $x-3/2, -y+3/2, z-1/2$; **2**: E: $-x-1, -y, -z$; F: $-x, -y, -z$; G: $x, y-1, z$; H: $-x-1, -y, -z+1$.

2 结果与讨论

2.1 配合物 1 的结构

配合物 **1** 是单核分子, 由 $[\text{Zn}(\text{BPP})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 阳离子和游离的 2,6-萘二磺酸阴离子, 及结晶水分子组

成(图 1a)。游离的 2,6-萘二磺酸根是位置无序的, 其占有率比值是 0.50/0.50。中心锌离子与 2 个 1,3-二(4-吡啶基)丙烷分子中的 2 个 N 原子及 4 个水分子配位, ZnN_2O_4 形成扭曲的八面体结构, 其中 O(1)、O(2)、O(1A)和 O(2A)处于赤道位置, N(1)和 N(1A)处



(a, b): Symmetry code: A: $x-1, y, z$

图 1 (a) 配合物 **1** 的分子结构(去掉了游离的 2,6-萘二磺酸根、水分子和氢原子), (b) 配合物 **1** 的一维双螺旋链(沿 b 轴, 去掉了游离的 2,6-萘二磺酸根和水分子), (c) 配合物 **1** 的堆积图显示了二维网状结构(沿 b 轴, 去掉了游离的水分子)

Fig.1 (a) Molecular structure of complex **1** (free 2,6-NDS, water molecules and hydrogen atoms are omitted for clarity), (b) 1D double helical chain of complex **1** (along b axis, free 2,6-NDS and water molecules are omitted for clarity), (c) Packing diagram of complex **1** showing 2D structure (along b axis, free water molecules are omitted for clarity)

于轴向位置。原子偏离赤道平面的平均距离是 0.010 61 nm。键角 N(1)-Zn(1)-N(1A)、N(1)-Zn(1)-O(1)、N(1)-Zn(1)-O(2) 分别为 $168.30(11)^\circ$ 、 $87.22(8)^\circ$ 、 $89.98(8)^\circ$, 说明各配位原子与锌离子之间形成了一个以锌为中心的扭曲八面体。Zn(1)-O 的键长范围为 0.210 5(2)~0.217 1(19) nm, 平均键长为 0.213 8 nm, Zn(1)-N 的键长为 0.212 4(2) nm。O-Zn-O 键角范围为 $84.76(8)^\circ$ ~ $172.90(8)^\circ$, N(1)-Zn-N(2) 的键角为 $168.30(11)^\circ$ 。有意思的是, 1,3-二(4-吡啶基)丙烷采取顺式-顺式的方式以 N(1) 原子与锌离子配位, 而 N(2) 原子没有参与配位。分子中未配位的 N(2) 分子与另一分子中的配位水分子形成了氢键, 从而把配合物分子联接成一维双股螺旋阳离子链(图 1b)。配合物中的配位水分子(O1, O2)与游离的 2,6-萘二磺酸根之间形成了丰富的氢键(表 3 所示), 这些氢键作用将双螺旋链进一步联接成二维网状结构(图 1c)。

2.2 配合物 2 的结构

配合物 2 是单核分子, 由 $[\text{Ni}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ 阳离子、游离的苯基-2,5-二磺酸阴离子和 3 结晶个水分子组成(图 2a)。中心镍离子与 2 个 1,10-邻菲咯啉分

子中的 4 个 N 原子及 2 个水分子配位, NiN_4O_2 形成扭曲的八面体结构, 其中 N(1)、N(2)、N(4) 和 O(2w) 处于赤道位置, N(3) 和 O(1w) 处于轴向位置。原子偏离赤道平面的平均距离是 0.010 15 nm。键角 N(3)-Ni(1)-O(1w)、N(3)-Ni(1)-O(2w)、N(3)-Ni(1)-N(1) 分别为 $172.19(8)^\circ$ 、 $87.67(7)^\circ$ 、 $91.72(7)^\circ$, 接近理想八面体的角度, 说明各配位原子与镍离子之间形成了 1 个以镍为中心的变形八面体。2 个 1,10-邻菲咯啉分子以双齿螯合方式与镍离子配位, 形成了 2 个五元螯合环。1,10-邻菲咯啉分子几乎是互相垂直的, 其二面角是 93.6° 。Ni(1)-N 的键长范围为 0.207 4(18)~0.210 9(2) nm, 平均键长为 0.208 1 nm, Ni(1)-O 的键长为 0.206 3(17) 和 0.208 5(18) nm, 平均键长为 0.207 4 nm。

另外, 配合物中游离的水分子之间形成了氢键, 游离的水分子与未配位的磺酸氧原子之间形成了氢键, 配位水分子与未配位的磺酸氧原子和游离的水分子分别形成了氢键(表 3 所示), 这样单核配位阳离子与游离的水分子及苯基-2,5-二磺酸根阴离子通过氢键作用构筑成二维超分子网状结构(图 2b)。

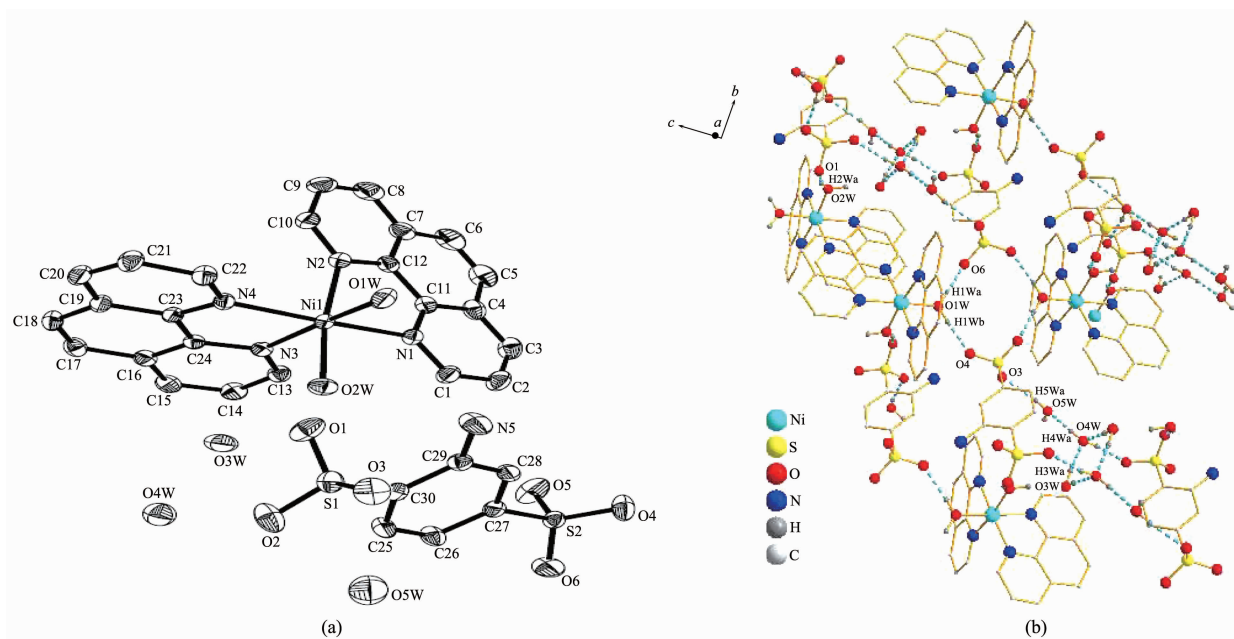


图 2 (a) 配合物 2 的分子结构(去掉了氢原子), (b) 配合物 2 的堆积图(沿 a 轴)

Fig.2 (a) Molecular structure of complex 2 (hydrogen atoms are omitted for clarity),
(b) Packing diagram of complex 2 along a axis

2.3 荧光光谱

室温下, 在荧光分光光度仪上记录了配合物的固态发射光谱(图 3)。以 340 nm 为激发波长, 测配合

物 1 在 300~500 nm 的发射光谱。配合物 1 在 378 和 396 nm 处出现 2 个发射峰, 2,6-萘二磺酸在 378 和 396 nm 处同时存在 2 个发射峰, 可认为配合物 1

的荧光来自 2,6-萘二磺酸的荧光发射。以 276 nm 为激发波长,测配合物 **2** 在 300~500 nm 的发射光谱。配合物 **2** 在 380 nm 处有明显的发射峰,可认为配合物 **2** 的荧光是来自于配体 1,10-邻菲咯啉。

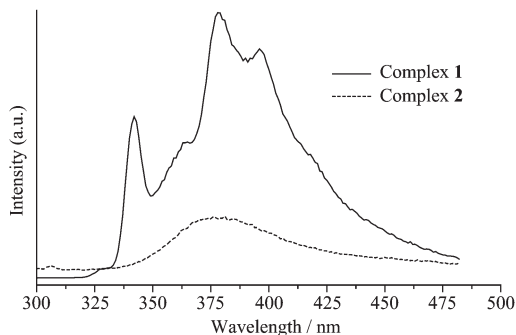


图 3 配合物的发射光谱

Fig.3 Fluorescence emission spectrum of complexes

2.4 差热-热重分析

以 Al_2O_3 为参比,空气气氛,升温速度为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,由室温到 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 记录配合物的 DTA-TG 曲线。对于配合物 **1**,DTA 曲线的 107 和 $251\text{ }^\circ\text{C}$ 出现 2 个小的吸热峰,对应的 TG 曲线失重率为 33.93% ,相当于失去了游离的 2,6-萘二磺酸根和游离的水分子(理论失重率为 31.79%)。在 $571\text{ }^\circ\text{C}$ 出现一个大的放热峰,TG 曲线趋于平滑,总失重率为 93.41% ,说明配合物的氧化分解完毕。最终残余物为 ZnO (理论总失重率为 90.16%)。对于配合物 **2**,DTA 曲线的 109 和 $399\text{ }^\circ\text{C}$ 出现 2 个小的吸热峰,对应的 TG 曲线失重率为 38.15% ,相当于失去了游离的水分子和游离的苯基-2,5-苯二磺酸阴离子(理论失重率为 40.14%),在 $527\text{ }^\circ\text{C}$ 出现一个大的放热峰,对应配合物的氧化分解完毕。总失重率为 94.84% ,最终残余物为 NiO (理论总失重率为 90.18%)。

参考文献:

- [1] Rowsell J L C, Yaghi O M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2005**,**44**(30):4670-4679
- [2] Han H, Zhang S, Hou H W, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, **8**:1594-1600
- [3] Wang S, Hou Y, Wang E, et al. *New J. Chem.*, **2003**,**27**(7): 1144-1147
- [4] Tanak H, Tokito S, Taga Y. et al. *J. Mater. Chem.*, **1998**,**8** (9):1999-2003
- [5] Kimura E, Koike T. *Chemical Society Reviews*, **1998**,**27**:179-184
- [6] Poojary D M, Zhang B, Bellinghausen P, et al. *Inorg. Chem.*, **1996**,**35**(17):4942-4949
- [7] Santillan G A, Carrano C J. *Inorg. Chem.*, **2008**,**47**(3):930-939
- [8] Bauer E M, Bellitto C, Righini G, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**, **47**(23):10945-10952
- [9] Poojary D M, Zhang B, Clearfield A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**,**119**:12550-12559
- [10] CAI Ji-Wen(蔡继文), CHEN Cai-Hong(陈彩虹), ZHOU Jin-Sen (周金森). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**,**19**(1):81-85
- [11] CHEN Cai-Hong(陈彩虹), CAI Ji-Wen(蔡继文), FENG Xiao-Long(冯小龙), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**,**18**(7):659-664
- [12] Gandara F, Fortes-Revilla C, Snejko N, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**(24):9680-9687
- [13] Cai J W, Chen C H, Liao C Z, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**,**7**:1137-1142
- [14] Cai J W, Chen C H, Liao C Z, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**,**16**:2370-2375
- [15] Cai J W, Chen C H, Liao C Z, et al. *Inorg. Chem.*, **2002**,**41** (19):4967-4974
- [16] Naumann C F, Prijs B, Sigel H. *Eur. J. Biochem.*, **1974**,**41**: 209-216
- [17] Burley S K, David P R, Sweet R M, et al. *J. Mol. Biol.*, **1992**,**224**:113-140
- [18] Sheldrick G M. *SHELXS 97, Program for X-ray Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, **1997**.
- [19] Sheldrick G M. *SHELXL 97, Program for X-ray Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, **1997**.

[1] Rowsell J L C, Yaghi O M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*,