

由异烟酰肼构建的多孔状 Zn(II) 配位聚合物 $\{[\text{Zn}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ 的合成及其晶体结构

陈延民^{*1} 解庆范¹ 魏赞斌² 陈玲兰¹ 刘金花¹

(¹ 泉州师范学院化学与生命科学学院, 泉州 362000)

(² 厦门大学化学化工学院, 厦门 360005)

摘要: 以邻甲酰基苯磺酸钠和异烟肼为原料在乙醇/水溶液中制备了一种酰肼类 Schiff 碱配体(NaL), 采用常规溶液挥发法合成了由该配体构筑的 Zn(II) 配位聚合物 $\{[\text{Zn}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ 。利用元素分析、IR、TGA 和 X-射线单晶衍射分析对配合物进行了表征。配合物晶体属三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, 晶胞参数 $a=0.786\ 98(4)\ \text{nm}$, $b=0.869\ 26(5)\ \text{nm}$, $c=1.180\ 44(7)\ \text{nm}$, $\alpha=103.353(5)^\circ$, $\beta=100.965(4)^\circ$, $\gamma=93.123(4)^\circ$, $Z=1$, $V=0.767\ 24(7)\ \text{nm}^3$, $D_c=1.697\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。每个 Zn(II) 离子被 2 个配体 L⁻ 阴离子双重桥联形成二核环状结构单元, 并通过共用锌离子形成一维链配位聚合物, 链与链之间通过氢键扩展为具有一维开放孔道的三维超分子网络结构。

关键词: 配位聚合物; 锌配合物; 晶体结构; 邻甲酰基苯磺酸钠

中图分类号: O614.24⁺¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)06-1243-07

DOI: 10.11862/CJIC.2014.218

Synthesis and Crystal Structure of Porous Zinc(II) Coordination Polymer $\{[\text{Zn}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ Constructed by Isonicotinoylhydrazone Ligand

CHEN Yan-Min^{*1} XIE Qing-Fan¹ WEI Zan-Bin² CHEN Ling-Lan¹ LIU Jin-Hua¹

(¹ College of Chemistry & Life Science, Quanzhou Normal University, Quanzhou, Fujian 362000, China)

(² College of Chemistry & Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China)

Abstract: An acylhydrazone-type Schiff base ligand (NaL) was synthesized by reaction of sodium 2-formylbenzene sulfonate with isoniazide in a mixture of ethanol and water. A Zn(II) coordination polymer $\{[\text{Zn}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ have been synthesized by employing the solution preparation method at room temperature and characterized by elemental analysis, IR, TGA and X-ray diffraction structural analysis. Crystal data: triclinic system, space group $P\bar{1}$, $a=0.786\ 98(4)\ \text{nm}$, $b=0.869\ 26(5)\ \text{nm}$, $c=1.180\ 44(7)\ \text{nm}$, $\alpha=103.353(5)^\circ$, $\beta=100.965(4)^\circ$, $\gamma=93.123(4)^\circ$, $Z=1$, $V=0.767\ 24\ (7)\ \text{nm}^3$, $D_c=1.697\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Each Zn(II) ion is bridged by two L⁻ ligands in the monodentate-monodentate mode to form a ring-like dimer units, and a one-dimensional chain is built by sharing a Zn(II) ion between the units. The adjacent chains are linked into a 3D supramolecular network structure via hydrogen bonds and π - π interactions with a 1D open channel that are occupied by solvent molecules. CCDC: 934292.

Key words: coordination polymer; Zn(II) complex; crystal structure; sodium 2-formylbenzene sulfonate

Schiff 碱及其配合物因其应用的广泛性和结构的多样性而备受研究者的关注, 一直是非常活跃的

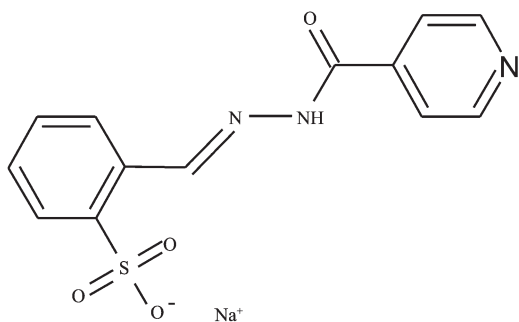
研究领域^[1-9]。酰肼类 Schiff 碱是酰肼与醛或酮在弱酸催化等条件下发生亲核加成反应的产物, 它的酰

收稿日期: 2013-05-13。收修改稿日期: 2014-02-27。

泉州师范学院学科建设资金和国家级大学生创新创业训练计划项目(No.201310399018)资助。

*通讯联系人。E-mail: cym360@sohu.com; 会员登记号: S06N2113M1304。

脞基团包括由次胺基连接的酰基和亚胺基(脞基)。由于次胺基氮原子的孤对电子与酰基和亚胺基双键形成了 $p-\pi$ 共轭体系,所以酰脞类化合物很稳定,不易发生水解。通过对酰脞取代基的修饰,可赋予酰脞化合物更丰富的配位方式(单齿、双齿、三齿、酮式、烯醇式等)^[10-15]。锌是生物体必须的重要微量元素之一,它是六大金属酶的重要成分^[16]。研究发现锌的酰脞配合物不仅具有杀菌、退烧、消炎和除草等多种生物活性^[17],而且也在催化和新材料等领域显示出日益重要的作用^[18]。配位聚合物是以金属离子作为结点,有机配体作为联结体或构件,利用金属离子多变的几何配位结构和有机配体的对称性,在合适的反应条件下进行组装得到的一维、二维和三维有趣的拓扑结构,由于在非线性光学材料、分子磁性材料、主客体化学和多相催化等方面的潜在应用价值,引起了人们极大的兴趣。迄今为止,制备的配位聚合物所用的配体多为羧酸类和氮杂环类,而磺酸类配体桥联形成的配位聚合物比较少见^[19-20],这是因为磺酸基与过渡金属的配位能力较弱。而近年研究发现,氮杂配体的引入或在有机磺酸分子中引入其它官能团可辅助磺酸基与过渡金属有效地配位。我们以异烟肼和邻甲酰基苯磺酸钠为初始物,合成了一种一端带磺酸取代基另一端带氮杂取代基的“7”形多功能配体(Scheme 1),这种结构的配体为设计合成新型配位聚合物提供了可能。本文报道了一种具有多孔结构的锌配位聚合物 $\{[\text{Zn}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$,测定了其晶体结构并用元素分析、红外光谱、紫外光谱和热重分析进行了表征。



Scheme 1 Molecular structure of NaL

1 实验部分

1.1 仪器与药品

美国 Nicolet avatar 360 型 FTIR 红外光谱仪(KBr 压片,摄谱范围 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$);日本岛津 UV-

260 型紫外-可见分光光度计(以二甲亚砜 DMSO 为溶剂);德国 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪;德国塞驰 STA 409 PC 型综合热分析仪;德国 Elmentar Vario EL 元素分析仪;苏州江东 DDS-307A 型电导仪。所用药品均为分析纯试剂。

1.2 化合物的合成

1.2.1 邻甲酰基苯磺酸钠缩异烟酰脞配体(NaL)的合成

30 mL 含 2.742 8 g(约 20 mmol)异烟肼的乙醇(80%,V/V)溶液与 30mL 含 4.576 0 g(约 22 mmol)邻甲酰基苯磺酸钠的乙醇(80%,V/V)溶液混合,加入 0.5 mL 冰醋酸,在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下加热搅拌回流 2 h,有淡黄色固体析出,冷却至室温,抽滤,固体粉末用适量乙醇/水溶液(1:1,V/V)进行重结晶,过滤,用无水乙醇洗涤,于真空硅胶干燥器中干燥 2 d,产率 73%。元素分析结果 $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{NaO}_4\text{S}$ (实验值(理论值),%):C 47.69(47.71),H 3.05(3.08),N 12.88(12.84)。

1.2.2 配合物 $\{[\text{Zn}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ 的合成

分别将 0.32714 g(1 mmol)的配体和 0.219 5 g(1 mmol) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 15 mL 的乙醇-水(2:1,V/V)混合溶剂,然后在搅拌条件下将二者混和,搅拌 1 h 后在 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下保温 2 h,冷却,得到淡黄色粉末,产率 31.6%。产物用 DMF 重结晶,滤液于室温下静置 3 周后得到适于测试的立方块状单晶。元素分析结果 $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_{14}\text{S}_2\text{Zn}$ (实验值(理论值),%):C 39.88(39.93),H 4.10(4.12),N 10.69(10.75)。摩尔电导 $6.9\text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

1.3 X-射线单晶结构测定

选取 $0.28\text{ mm}\times 0.24\text{ mm}\times 0.24\text{ mm}$ 单晶置于 Agilent SuperNova 单晶衍射仪上,用经石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$)在 $3.36^{\circ}<\theta<25.00^{\circ}$ 范围内以 ω 扫描方式于 293(2) K 下收集到 5 080 个衍射点,其中独立衍射点 2 711 个($R_{\text{int}}=0.018\,8$), $I>2\sigma(I)$ 的可观察点 2 504 个。全部强度数据均经 L_p 因子校正,并进行了经验吸收校正,晶体结构由直接法解出,对全部非氢原子坐标及其各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正,有机氢原子由理论加氢法得到,无机氢原子由差值傅立叶图中找出,所有结构计算工作均用 SHELX-97^[21]程序包进行。最终偏差因子 $R_1=0.026\,5$, $wR_2=0.062\,0$ [$I>2\sigma(I)$]; $R_1=0.029\,4$, $wR_2=0.063\,8$ (all data),GOF=1.011。晶体学数据详见表 1。

CCDC:934292。

表 1 标题配合物的晶体学数据
Table 1 Crystallographic data for the title complex

Formula	$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_{14}\text{S}_2\text{Zn}$	$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.697
Formula weight\	782.11	$\mu(\text{Mo } K\alpha) / (\text{mm}^{-1})$	1.019
T / K	293(2)	$F(000)$	404
λ / nm	0.071 073	Crystal size / mm	0.28×0.24×0.24
Crystal system	Triclinic	Range of $\theta / (^\circ)$	3.36 to 25.00
Space group	$P\bar{1}$	Limiting indices	$-9 \leq h \leq 9, -10 \leq k \leq 10, -14 \leq l \leq 14$
a / nm	0.786 98(4)	Reflections collected	5 080
b / nm	0.869 26(5)	Independent reflections	2 711($R_{\text{int}}=0.018\ 4$)
c / nm	1.180 44(7)	Max. and min. transmission	0.783 and 0.752
$\alpha / (^\circ)$	103.353(5)	Data/restraints/parameters	2 711 / 0 / 232
$\beta / (^\circ)$	100.965(4)	Goodness-of-fit on F^2	1.011
$\gamma / (^\circ)$	93.123(4)	$R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.026 5, 0.062 0
V / nm^3	0.767 24(7)	R_1, wR_2 (all data)	0.029 4, 0.063 8
Z	1	$(\Delta\rho)_{\text{max}} (\Delta\rho)_{\text{min}} / (\text{e} \cdot \text{nm}^{-3})$	322, -425

2 结果与讨论

2.1 红外光谱特征

在异烟酰胺的 IR 中, 3 112 和 3 303 cm^{-1} 处 1 对尖锐的强吸收峰归属于伯氨基($-\text{NH}_2$)和酰胺基- $\text{CO}(\text{NH})$ -的 N-H 伸缩振动, 在形成酰胺后变为 1 个吸收峰(3 231 cm^{-1}), 在配合物中酰胺基- $\text{CO}(\text{NH})$ -的 N-H 伸缩振动(3 210 cm^{-1})与游离的配体相比红移了 21 cm^{-1} , 是因为- NH -与晶格水之间形成氢键的结果。而与异烟酰胺相比配体中酰胺片段的 $\nu_{\text{C-N}}$ (1 385 cm^{-1})蓝移了 51 cm^{-1} , 其原因是次胺基氮原子的孤对电子与酰基和亚胺基双键形成了 p - π 共轭体系, 增强了 C-N 键的稳定性。也正是由于这种 p - π 共轭体系的形成导致配体的 $\nu_{\text{C=O}}$ (1 683 cm^{-1})与异烟酰胺相比(1 667 cm^{-1})蓝移了 15 cm^{-1} 。形成配合物后由于羰基

O 与水分子之间存在氢键作用, 导致 $\nu_{\text{C=O}}$ 分裂为 2 个吸收峰(1 680 和 1 659 cm^{-1})。

尽管邻甲酰基苯磺酸钠也存在 $\nu_{\text{C=O}}$ 吸收 (1 692 cm^{-1}), 但是酰胺的 $\nu_{\text{C=O}}$ 与芳香醛相比总处于低波数处, 因此配体的 IR 数据可以证实醛基与氨基发生了缩合, 而形成的亚胺基- $\text{C}=\text{N}$ -的 $\nu_{\text{C=N}}$ 与吡啶环内的 $\nu_{\text{C=N}}$ 具有相似的特征。在邻甲酰基苯磺酸钠、配体 NaL 和配合物的 IR 中 1 308~1 017 cm^{-1} 处的 1 组吸收峰归属于磺酸基的对称和反对称伸缩振动($\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-), \nu_{\text{s}}(\text{SO}_3^-)$), 与配位前相比配合物的这组吸收峰发生了明显的位移, 证明磺酸基配位。此外, IR 中 1 610~1 400 cm^{-1} 和 900~700 cm^{-1} 处的 2 组吸收分别是芳环骨架伸缩振动和 C-H 面外弯曲振动产生的吸收峰。3 400 cm^{-1} 附近的宽吸收峰则由水分子产生。

表 2 化合物的主要 IR 数据(cm^{-1})
Table 2 Selected data of the compounds(cm^{-1})

Compound	$\nu(\text{NH}), \nu(\text{NH}_2)$	$\nu_{\text{C-N}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-), \nu_{\text{s}}(\text{SO}_3^-)$	$\gamma_{\text{C-H}}$
Isonicotinic hydrazide	3 112s, 3 300s	1 334s	1 667vs	1 636s	—	845s
Sodium <i>o</i> -Formylphenylboronic	—	—	1 692vs	—	1 305m, 1 196vs, 1 141s, 1 091s, 1 029s	767m, 736s
NaL	—, 3 231s	1 385m	1 683vs	1 639s	1 300s, 1 196vs, 1 134s, 1 092s, 1 020s	846m 750s, 732s
Complex	—, 3 210w	1 381m	1 680vs 1 659vs	1 635s	1 308s, 1 234vs, 1 216vs 1 168vs, 1 088s, 1 017s	855m 775m, 739m

2.2 配合物的晶体结构

标题配合物的主要键长和键角见表 3, 分子结构如图 1 所示。

晶体结构分析结果表明, 配合物基本结构单元由 1 个 Zn(II)离子、2 个酞腈阴离子 L⁻、2 个配位水和 4 个晶格水组成。Zn(II)处于畸变的八面体配位环境 ZnN₂O₄, N 原子分别来自 2 个配体 L 的吡啶环, 而 O

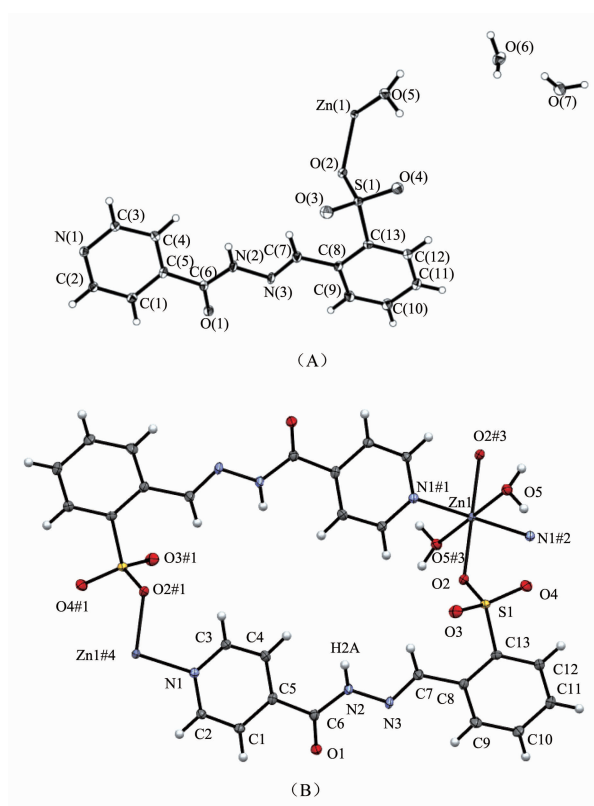
原子来自 2 个配位水和另外 2 个配体 L 的磺酸基, N1、N2、O2 和 O2#3 处于赤道共平面, 键角 89.36(6)°~180.0°, Zn-N 键长 (0.211 71(15) nm) 与 Zn-O 键长 (0.2121 2(14) nm) 相近, Zn-N 键长与异烟酰胺锌配合物[Zn(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₄](C₇H₅O₃)₂·4H₂O^[22]的键长几乎相等, 比吡啶-2-甲醛缩水杨酰腈配合物[Zn(C₁₃H₁₀N₃O₂)₂]·H₂O^[14]中的 Zn-N (py)键长(0.223 0~

表 3 配合物的主要键长(nm)和键角(°)

Table 3 Selected bond lengths (nm) and angles (°) of title complex

Zn(1)-N(1)#1	0.211 72(16)	Zn(1)-N(1)#2	0.211 72(16)	Zn(1)-O(2)#3	0.212 15(14)
Zn(1)-O(2)	0.212 15(14)	Zn(1)-O(5)#3	0.215 36(13)	Zn(1)-O(5)	0.215 36(13)
N(1)-Zn(1)#4	0.211 72(16)				
N(1)#1-Zn(1)-N(1)#2	180.00(6)	N(1)#1-Zn(1)-O(2)#3	90.67(6)	N(1)#2-Zn(1)-O(2)#3	89.33(6)
N(1)#1-Zn(1)-O(2)	89.33(6)	N(1)#2-Zn(1)-O(2)	90.67(6)	O(2)#3-Zn(1)-O(2)	180.0
N(1)#1-Zn(1)-O(5)#3	90.51(5)	N(1)#2-Zn(1)-O(5)#3	89.49(5)	O(2)#3-Zn(1)-O(5)#3	97.31(5)
O(2)-Zn(1)-O(5)#3	82.69(5)	N(1)#1-Zn(1)-O(5)	89.49(5)	N(1)#2-Zn(1)-O(5)	90.51(5)
O(2)#3-Zn(1)-O(5)	82.69(5)	O(2)-Zn(1)-O(5)	97.31(5)	O(5)#3-Zn(1)-O(5)	180.00(7)

Symmetry code: #1: -x+1, -y+2, -z; #2: x, y, z+1; #3: -x+1, -y+2, -z+1; #4: x, y, z-1

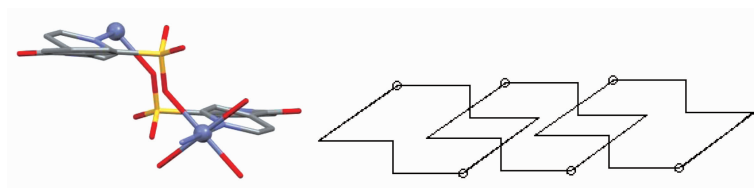


(A) the asymmetric unit of title complex; (B) the coordination environment of the Zn(II)

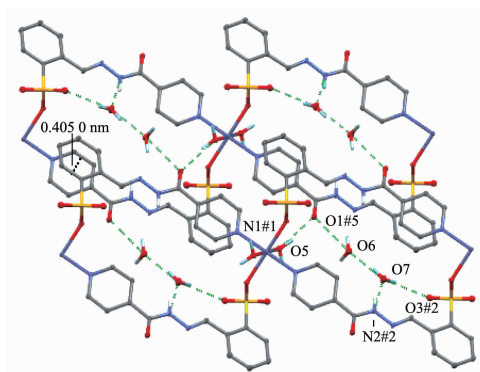
Symmetry code: #1: -x+1, -y+2, -z; #2: x, y, z+1; #3: -x+1, -y+2, -z+1; #4: x, y, z-1

图 1 配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of title complex at the 30% probability level



Scheme 2 Chair type structure units and stacking model of title complex



Symmetry code: #1: $-x+1, -y+2, -z$; #2: $x, y, z+1$; #5: $x, y+1, z+1$

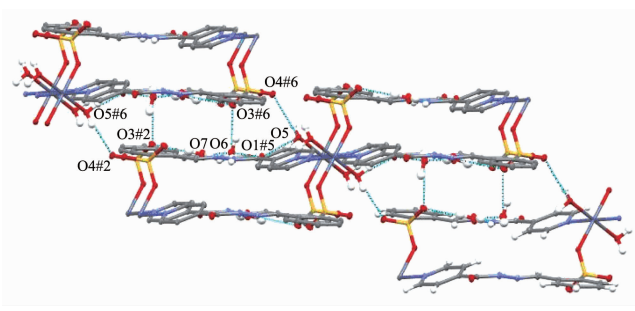
图 2 标题配合物中平行于 bc 面的单层内分子间氢键和芳环堆积作用

Fig.2 A view of hydrogen bonding and π - π aromatic stacking interactions in the monolayers of title complex parallel to bc plane

0.227 9 nm)要短得多,基本上在常见的吡啶基 N 与锌的配位键键长范围^[15,23-26],而比咪唑配合物^[27-30]中 Zn-N(imdz)键长则要长得多。因为磺酸基过渡金属的配位能力与羧基相比相对较弱,所以 Zn-O(sulfo)键长比羧基单齿配位的锌配合物^[29-32]中的 Zn-O(carboxyl)键长要长。而配位水 O5 和 O5#3 则位于赤道平面两侧,Zn-O(5)键长 0.215 66(12)略大于 Zn-O(2)键长,键角 O(5)#3-Zn(1)-O(5)为 180°。

Zn(II)离子被配体 L-双重桥联,每个 L-分别以吡啶基 N 和磺酸基 O 与 Zn(II)配位,从而形成 1 个双核大环结构单元,并沿 c 轴方向伸展形成一维链配位聚合物。大环结构单元呈现椅式构型,一维链之间

通过 π - π 相互作用沿 b 轴方向伸展形成平行于 bc 面的二维超分子层,相邻分子的吡啶环与苯环质心间距为 0.405 0 nm,堆积模型见 Scheme 2。配合物进一步借助层内分子间氢键(图 2)和层间分子间氢键(图 3)形成三维超分子体系,并沿 a 轴方向形成 0.911 6 nm $\times$ 0.331 2 nm 大小的无限孔道(图 4)。结晶水分布于孔道中,在层内观察到二聚水分子,其中结晶水分子 O7 同时与同一配体的磺酸基 O3 和酰胺基团的次胺基 N2 形成氢键,而另 1 个结晶水 O6 则与相邻一维链的酰基 O1 形成氢键。磺酸基 O3 与同层结晶水 O7 存在氢键的同时还与另一分子层的结晶水 O6 形成氢键,从而构成一种氢键六元环(图 3)。



Symmetry code: #2: $x, y, z+1$; #5: $x, y+1, z+1$; #6: $-x, -y+2, -z+1$

图 3 标题配合物的层间分子间氢键沿 b 方向的透视图

Fig.3 A view of interlayer hydrogen bonds of title complex viewed along b axis

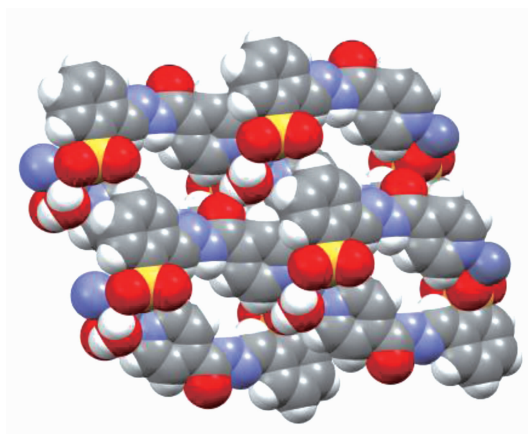
图 4 标题配合物中沿 a 轴方向一维孔道透视图Fig.4 A perspective view of 1D channel(0.911 6 nm×0.331 2 nm)in title complex viewed along a axis

表 4 配合物的氢键键长和键角

Table 4 Hydrogen bond lengths and angles for title complex

D-H...A	$d(\text{D-H}) / \text{nm}$	$d(\text{H...A}) / \text{nm}$	$d(\text{D...A}) / \text{nm}$	$\angle(\text{DHA}) / (^\circ)$
O(5)-H(5B)...O(4) #6	0.085	0.226	0.289 4(2)	131.2
O(7)-H(7B)...O(6)	0.085	0.187	0.269 9(2)	163.1
N(2)-H(2A)...O(7)#4	0.086	0.205	0.285 5(2)	155.8
O(5)-H(5A)...O(1)#5	0.085	0.210	0.287 2(2)	150.2
O(5)-H(5B)...O(4)#6	0.085	0.226	0.289 44(18)	131.2
O(6)-H(6A)...O(1)#5	0.085	0.229	0.290 5(2)	129.4
O(6)-H(6B)...O(3)#6	0.085	0.197	0.277 5(2)	156.9
O(7)-H(7A)...O(3)#2	0.085	0.224	0.303 1(2)	154.0

Symmetry code: #1: $-x+1, -y+2, -z$; #2: $x, y, z+1$; #3: $-x+1, -y+2, -z+1$; #4: $x, y, z-1$; #5: $x, y+1, z+1$; #6: $-x, -y+2, -z+1$

而配位水分子 O5 除了与同层的酰基 O1 形成氢键,还与邻层磺酸基的另 1 个氧 O4 存在氢键,于是磺酸基 O3 及 O4、配位水 O5、酰基 O1 和结晶水 O6 又形成与六元环共边的 2 个氢键五元环。氢键键长 0.269 9(2)~0.303 1(2)nm,键角 129.4°~163.1°(表 4)。

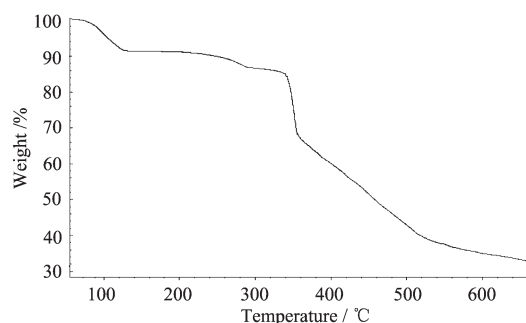


图 5 标题配合物的热重分析图

Fig.5 TGA curve of title complex

C1-C5-C6-O1 扭转角为 20.9(3)°,说明羰基与吡啶基未能形成新的共轭体系;而 C9-C8-C7-N3 扭转角为 5.4(3)°,说明亚胺基与苯环之间发生共轭作用。因此在配合物紫外光谱中 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁区域可以观察到两个相互重叠的吸收峰 (269 和 281 nm),与配体的紫外光谱(270 和 281 nm)相比基本未发生变化。配体和配合物均不具荧光性。

2.3 配合物的热重分析

在 N_2 气氛中,以 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率分析了标题配合物的热稳定性。配合物失重主要分三阶段。第一阶段 56~121 $^\circ\text{C}$ 失去 4 个结晶水,失重 8.96%(理论值 9.21%);210~288 $^\circ\text{C}$ 缓慢失去 2 个配位水,失重 4.82%(理论值 4.61%),脱水后配合物骨架并未立即分解,说明配合物具有良好的热稳定性。338~355 $^\circ\text{C}$ 配合物骨架崩塌并快速失重 16.5%,失重与脱除 N_2 和 CO 有关(理论失重 14.3%),之后缓慢失

重,至 700 °C 残重 33.4%。

参考文献:

- [1] Singh B K, Adhikari D. *Int. J. Basic Appl. Chem. Sci.*, **2012**,**2**(1):84-107
- [2] WANG Juan-Gang(王卷刚), SHANG Li(尚丽). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**:409-412
- [3] ZHOU Xiao-Shuang(周晓霜), CHENG Xiao-Shan(程小珊), LI Ying-Nan(李英楠), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**:397-402
- [4] Jena H S, Manivannan V. *Inorg. Chim. Acta*, **2013**,**394**:210-219
- [5] Räisänen M T, Korpi H, Sundberg M R, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2013**,**394**:203-209
- [6] WEI Tai-Bao(魏太保), LEN Yan-Li(冷艳丽), WANG Yong-Cheng(王永成), et al. *Chinese J. Org. Chem.*(有机化学), **2009**,**29**(2):216-221
- [7] YI De-Shuai(尹德帅), XU Xing-You(许兴友), CHEN Zhi-Dong(陈智栋), et al. *J. Synthetic Crystals*(人工晶体学报), **2009**,**38**(4):1037-1041
- [8] JIN Li-Xia(金黎霞), LIU Zheng(刘峥), XIA Ji-Hong(夏金虹). *J. Synthetic Crystals*(人工晶体学报), **2007**,**36**(3):705-710
- [9] Yu T, Su W, Li W, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2006**,**359**:2246-2251
- [10] ZHANG Ying-Xue(张莹雪), TIAN Yu-Ping(田玉平), LI Yan(李琰) et al. *Chem. Res.*(化学研究), **2011**,**22**(6):13-16
- [11] Pouralimardan O, Chamayou A-C, Janiak C, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2006**,**360**:1599-1608
- [12] CAI Tie-Jun(蔡铁军), PENG Zhen-Shan(彭振山), DENG Qian(邓谦), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2004**,**20**:731-733
- [13] WU Wen-Shi(吴文士), FENG Yun-Long(冯云龙), LAN Xin-Ren(蓝心仁), et al. *Chinese J. Appl. Chem.*(应用化学), **2004**,**21**(2):135-139
- [14] HUANG Zhi-Wei(黄志伟), LIU Xing(刘星), LI Zhong-Liang(黎中良). *Chem. Res. and Appl.*(化学研究与应用), **2011**,**23**(4):457-461
- [15] Chaur M N. *Acta Cryst.*, **2013**,E69,m27
- [16] Lippard S J, Berg J M. *Principles of Bioinorganic chemistry*, California: University Science Books, **1994**:1-30
- [17] Ketcham K A, Swearingen J K, Castifheiras A. *Polyhedron*, **2001**,**20**(28):3256-3273
- [18] Chen C T, Suslick K S. *Coord. Chem. Rev.*, **1993**,**128**(1/2):293-322
- [19] FANG Xiang-Qian(方向倩), CHEN Peng-Gang(陈鹏刚), ZHU Zhi-Biao(朱志彪), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**,**27**:1733-1737
- [20] CHU Zhao-Hua(储召华), XIE Qing-Fan(解庆范), CHEN Yan-Min(陈延民). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**:1893-1896
- [21] Sheldrick G M. *SHELX-97, Program for X-ray Crystal Structure Solution and Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [22] Zaman G, Delibas N C, Necefoglu H, et al. *Acta Cryst.*, **2013**,E69:m198-m199
- [23] HUO Yong-Qian(霍涌前), WANG Sheng-Wen(王升文), CUI Hua-Li(崔华莉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2010**,**26**:1274-1478
- [24] Wang P F, Wu G Z, Wang X, et al. *Chin. J. Struct. Chem.*, **2011**,**30**:1775-1781
- [25] SONG Jing-Hao(宋金浩), GU Ya-Kun(顾雅琨), LI Xia(李夏). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2010**,**26**:1457-1462
- [26] HU Jing-Shong(胡劲松), LIU Xi-Hui(刘希慧), SHI Jian-Jun(石建军), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**:444-448
- [27] DENG Yue-Yi(邓月义), WU Hong-Zhi(吴鸿志), JIN Yan-Ling(金燕玲), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**,**28**:2463-2467
- [28] CHEN Man-Sheng(陈满生), HUANG Miao-Lin(黄妙龄), DENG Yi-Fang(邓奕芳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**,**27**:561-564
- [29] ZHANG Zhen-Ming(张珍明), GAO Jian(高健), WEI Kai-Ju(魏开举), et al. *J. Synthetic Crystals*(人工晶体学报), **2008**,**37**:1499-1504
- [30] Cai H, Guo Y, Li J G, et al. *Chin. J. Struct. Chem.*, **2011**,**30**:1563-1568
- [31] LIN Yan-Yong(林蓉勇), CHEN Zi-Yun(陈梓云), YU Xiao-Lan(余小岚), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2006**,**22**:1467-1472
- [32] Li X M, Wang Q W, Liu B. *Chinese J. Struct. Chem.*, **2011**,**30**(11):1646-1649