

基于 5,5'-亚甲基二间苯二甲酸及 1,2-双(咪唑基-1-甲基)苯的 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 配位聚合物的合成及晶体结构

段显英^{*1} 魏梅林² 李非非¹ 韩福娇¹ 王文新¹ 李 继¹ 成 娴³

(¹ 河南省科学院化学研究所, 郑州 450002)

(² 河南师范大学化学化工学院, 新乡 453007)

(³ 南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

摘要: 水热条件下, 合成了 2 个三维配位聚合物 $[\text{Zn}_4(\text{L})_2(o\text{-bix})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ (**1**), $[\text{Co}_4(\text{L})_2(o\text{-bix})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ (**2**) (H_4L =5, 5'-亚甲基二间苯二甲酸, $o\text{-bix}$ =1, 2-双(咪唑基-1-甲基)苯), 并通过红外、热重和 X-射线单晶衍射进行了表征。X-射线衍射结果表明这 2 个化合物具有相似的结构。在 1 个不对称单元中, 化合物包含 2 个不同配位环境的金属离子, 1 个 L^{4-} 配体, 1 个 $o\text{-bix}$ 分子以及 1 个游离的溶剂水分子。中心金属离子分别采用畸变的四面体和四方锥构型, 形成两类双核单元, 然后通过全部脱质子的 L^{4-} 形成 3D 孔洞结构, $o\text{-bix}$ 配体通过连接两类双核金属原子填充于孔洞之中, 形成 3D 紧密堆积结构。对化合物的红外和热重性质进行了表征。

关键词: 锌配合物; 钴配合物; 配位聚合物; 晶体结构

中图分类号: O614.24¹; O614.81²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)09-2013-06

DOI: 10.11862/CJIC.2014.285

Syntheses and Crystal Structures of Zn^{2+} and Co^{2+} Coordination Polymers Based on Methylenediisophthalic Acid and 1,2-Bis(imidazol-1-ylmethyl)benzene Ligands

DUAN Xian-Ying^{*1} WEI Mei-Lin² LI Fei-Fei¹ HAN Fu-Jiao¹ WANG Wen-Xin¹ LI Ji¹ CHENG Xian³

(¹Institute of Chemistry, Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450002, China)

(²School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang, Henan 453007, China)

(³State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Under hydrothermal conditions, two 3D coordination complexes $[\text{Zn}_4(\text{L})_2(o\text{-bix})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ (**1**), $[\text{Co}_4(\text{L})_2(o\text{-bix})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ (**2**) (H_4L =methylenediisophthalic acid, $o\text{-bix}$ =1,2-bis (imidazol-1-ylmethyl)benzene)) have been synthesized and characterized by IR, TG and single crystal X-ray diffraction analysis. The result of X-ray diffraction analysis shows that two complexes share similar structural motifs. There are two crystallographic independent metal ions, one L^{4-} ligand, one $o\text{-bix}$ ligand and one free water molecule in the asymmetric unit. Two kinds of binuclear metal clusters are joined together through deprotonated L^{4-} ligand, giving rise to 3D porous framework, then $o\text{-bix}$ ligands coordinated to two kinds of binuclear metal units to be 3D condensed structure. Moreover, the characterizations of IR spectra and TG properties were carried out. CCDC: 976916, **1**; 976917, **2**.

Key words: auxiliary ligand; coordination polymers; crystal structure

收稿日期: 2013-12-23。收修改稿日期: 2014-03-11。

国家自然科学基金(No.21171050) 资助项目。

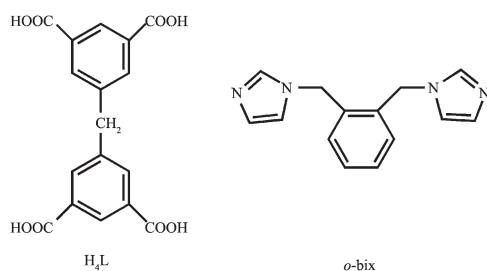
^{*}通讯联系人。E-mail: dxynumber@163.com; 会员登记号: S06N2721M1005。

0 引言

金属有机骨架化合物(MOFs),是过渡金属离子或金属簇与有机分子通过分子组装和晶体工程的方法得到的一类配位聚合物^[1]。近年来,国际上对于金属与有机配体自组装的研究已经受到了人们广泛的关注。许多化学家、物理学家和材料学家的前期研究表明金属-有机骨架配合物在气体存储、分离、催化及磁性等领域已经显示出强大潜力^[2-4]。近来,对其研究不仅在于其迷人的拓扑结构,更在于它们具有可剪裁性和结构多样性的特点,易于进行设计组装和结构调控。

配体是骨架的重要组成部分,可分为单齿配体和多齿配体。相比于单齿配体,多齿配体的配位情况比较复杂,得到的配合物稳定性较好。芳香羧酸作为多齿配体,其配位结构类型(单齿,多齿,桥联等),被广泛用作次级构筑单元来制备新型的超分子配位聚合物。另外,当在体系中拥有更多组分时,将会使体系具有新的功能和结构^[5]。因此,辅助配体常常对化合物的结构具有调控作用,常见的中性配体为含氮给体的有机分子,如包含三氮唑,咪唑和吡啶的配体等。金属离子在构筑配位聚合物中充当连接配体的节点,不同金属离子具有不同的配位数和配位构型,因而在构筑 MOFs 中起着不同的连接作用。

基于以上的因素,我们选择多元羧酸, H_4L (5,5'-亚甲基二间苯二甲酸), 金属离子 Co^{2+}/Zn^{2+} 和 o -bix (1,2-双(咪唑基-1-甲基)苯), 合成了两个含有混合配体的化合物, $\{[Zn_4(L)_2(o-bix)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ (**1**), $\{[Co_4(L)_2(o-bix)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ (**2**), 并研究了它们的晶体结构和热重性能。



Scheme 1 Structure of H_4L and o -bix

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

四元羧酸 5,5'-亚甲基二间苯二甲酸(H_4L)配体、

1,2-双(咪唑基-1-甲基)苯(o -bix)根据文献^[6-7]制备。其它所用的试剂均为市场所售的分析纯试剂。

1.2 化合物 1-2 的制备

配合物 **1** $\{[Zn_4(L)_2(o-bix)_2] \cdot 2H_2O\}_n$: 将 0.05 mmol (0.017 2 g) 的 H_4L 配体, 0.1 mmol (0.023 8 g) 的 o -bix, 0.1 mmol (0.0297 g) 的 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 以及一滴三乙胺加入到 6 mL 的甲醇与水的混合溶剂中搅拌均匀 ($V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=1:3$)。置于水热反应釜中在 120 °C 加热 3 d, 得到配合物 **1** 的无色棒状晶体, 产率约为 57% (以 Zn 的含量计算)。

配合物 **2** $\{[Co_4(L)_2(o-bix)_2] \cdot 2H_2O\}_n$: 在与配合物 **1** 相同的合成条件下, 用 0.1 mmol (0.029 1 g) 的 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 代替 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 得到配合物 **2** 的棕红色棒状晶体, 产率约为 64% (以 Co 的含量计算)。

配合物 **1** ($C_{62}H_{46}Zn_4N_8O_{17}$) 的元素分析实验值(理论值, %): C, 51.77 (51.83); H, 3.20 (3.23); N, 7.79 (7.80)。化合物 **1** 的主要红外光谱数据 (KBr 压片, cm^{-1}): 3 155 (m), 3 130 (m), 1 625 (s), 1 546 (w), 1 516 (m), 1 358 (s), 1 239 (m), 1 110 (m), 1 086 (m), 999 (m), 932 (w), 834 (m), 765 (w), 741 (w), 725 (m), 654 (w)。

配合物 **2** ($C_{62}H_{46}Co_4N_8O_{17}$) 的元素分析实验值(理论值, %): C, 52.73 (52.78); H, 3.26 (3.29); N, 7.94 (7.94)。化合物 **2** 的主要红外光谱数据 (KBr 压片, cm^{-1}): 3 148 (m), 3 130 (m), 1 647 (s), 1 625 (s), 1 560 (w), 1 520 (m), 1 375 (s), 1 358 (s), 1 239 (m), 1 110 (m), 1 086 (m), 989 (m), 942 (w), 839 (m), 768 (w), 741 (w), 718 (m), 661 (w)。

1.3 晶体结构测定

晶体数据在 Bruker SMART APEX CCD 上, 采用石墨单色化的 Mo $K\alpha$ 射线 ($\lambda=0.071\ 073\ nm$), 并运用 ω 扫描技术收集。收集的数据通过 SAINT 程序还原, SADABS 做吸收校正。晶体结构运用 SHELXTL 程序^[8-9]采用直接法解出并用全矩阵最小二乘法进行精修。对所有非氢原子做了各向异性精修。晶体学数据见表 1, 部分键长和键角数据见表 2。

CCDC: 976916, **1**; 976917, **2**。

2 结果与讨论

2.1 $\{[Zn_4(L)_2(o-bix)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ (**1**) 和 $\{[Co_4(L)_2(o-bix)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ (**2**) 的晶体结构

X-射线单晶衍射结构分析结果表明配合物 **1** 结晶于三斜晶系 $P\bar{1}$ 空间群。每个最小不对称单元包

表 1 配合物 1 和 2 的晶胞参数
Table 1 Crystallographic data of complexes 1 and 2

	1	2
Formula	$\text{C}_{62}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{O}_{17}\text{Zn}_4$	$\text{C}_{62}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{O}_{17}\text{Co}_4$
Formula weight	1 436.55	1 410.79
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a / nm	0.868 59(14)	0.875 34(14)
b / nm	1.280 0(2)	1.272 6(2)
c / nm	1.395 9(2)	1.407 2(2)
$\alpha / (^\circ)$	93.811(2)	93.644(2)
$\beta / (^\circ)$	98.695(3)	98.100(3)
$\gamma / (^\circ)$	107.667(2)	108.383(2)
V / nm^3	1.451 4(4)	1.463 0(4)
Z	1	1
T / K	291(2)	291(2)
$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.644	1.601
$F(000)$	730	718
GOF on F^2	1.09	1.089
μ / mm^{-1}	1.715	1.196
Total reflections	5 573	5 600
R_{int}	0.026 5	0.027 7
$R_1, wR_2(I > 2\sigma(I))$	0.053 4, 0.116 4	0.062 3, 0.121 6
$(\Delta\rho)_{\text{max}}, (\Delta\rho)_{\text{min}} / (\text{e} \cdot \text{nm}^{-3})$	451, -833	648, -828

表 2 配合物 1 和 2 的部分键长、键角数据
Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) of complexes 1 and 2

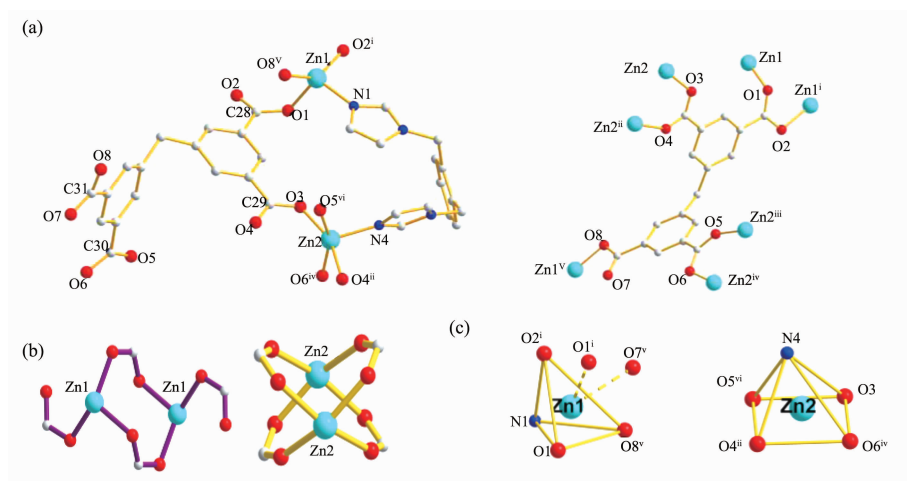
1					
N(1)-Zn(1)	0.197 6(3)	Zn(1)-O(8) ^v	0.192 7(3)	Zn(1)-O(2) ⁱ	0.196 5(3)
O(1)-Zn(1)	0.203 8(3)	Zn(2)-O(6) ^{iv}	0.201 5(3)	Zn(2)-O(5) ^{vi}	0.204 4(3)
O(3)-Zn(2)	0.202 9(3)	Zn(2)-O(4) ⁱⁱ	0.207 4(3)	N(4)-Zn(2)	0.200 1(3)
O(5)-Zn(2) ⁱⁱⁱ	0.204 4(3)				
O(8) ^v -Zn(1)-O(2) ⁱ	142.27(13)	O(8) ^v -Zn(1)-N(1)	102.91(14)	O(2) ⁱ -Zn(1)-O(1)	106.29(12)
O(2) ⁱ -Zn(1)-N(1)	99.51(13)	O(8) ^v -Zn(1)-O(1)	96.03(11)	N(1)-Zn(1)-O(1)	106.35(14)
N(4)-Zn(2)-O(3)	111.38(13)	O(6) ^{iv} -Zn(2)-O(5) ^{vi}	157.33(12)	N(4)-Zn(2)-O(6) ^{iv}	109.10(13)
N(4)-Zn(2)-Zn(2) ⁱⁱ	152.77(10)	O(3)-Zn(2)-O(4) ⁱⁱ	157.63(13)		
2					
Co(1)-O(1)	0.201 9(3)	Co(1)-N(1)	0.202 8(3)	Co(1)-O(8) ⁱⁱⁱ	0.2071(3)
Co(1)-O(7) ⁱ	0.203 1(3)	Co(1)-O(2) ⁱⁱ	0.205 5(3)	Co(1)-Co(1) ⁱⁱ	0.285 97(10)
Co(2)-O(4) ^v	0.199 6(3)	Co(2)-N(4)	0.200 5(4)	Co(2)-O(6) ^{iv}	0.197 1(3)
Co(2)-O(3)	0.206 7(3)				
O(7) ⁱ -Co(1)-O(8) ⁱⁱⁱ	161.74(14)	O(1)-Co(1)-O(2) ⁱⁱ	161.67(12)	N(1)-Co(1)-Co(1) ⁱⁱ	150.86(10)
O(6) ^{iv} -Co(2)-N(4)	99.88(14)	O(6) ^{iv} -Co(2)-O(4) ^v	149.13(13)	O(4) ^v -Co(2)-O(3)	107.46(12)
O(6) ^{iv} -Co(2)-O(3)	92.99(11)	O(4) ^v -Co(2)-N(4)	96.54(13)	N(4)-Co(2)-O(3)	105.80(13)

Symmetry codes: ⁱ $-x+1, -y+1, -z+2$; ⁱⁱ $-x, -y, -z+1$; ⁱⁱⁱ $x+1, y, z$; ^{iv} $-x+1, -y, -z+1$; ^v $-x+1, -y+1, -z+1$; ^{vi} $x-1, y, z$ for **1**; ⁱ $-x+1, -y, -z$; ⁱⁱ $-x, -y, -z$; ⁱⁱⁱ $x-1, y, z$; ^{iv} $-x+1, -y+1, -z$; ^v $-x+1, -y+1, -z+1$; ^{vi} $x+1, y, z$ for **2**

含 2 个 Zn^{2+} 离子, 1 个 L^4 离子, 1 个 *o*-bix 分子以及 1 个游离的溶剂水分子(图 1)。这 2 个晶体学独立的 Zn 原子具有不同的配位环境。Zn1 位于畸变的四面体的中心, 分别与 1 个单齿配位的羧基氧原子($\text{O}8^v$), 2 个桥联单齿配位的羧基氧原子($\text{O}1$, $\text{O}2^i$)以及 1 个来自 *o*-bix 上的氮原子($\text{N}1$)进行配位。Zn2 原子采用变形的四方锥构型, 其中 1 个来自 *o*-bix 上的氮原子 $\text{N}4$ 占据着四方锥的顶点位置, 四方锥的底面分别是由 4 个来自不同的单齿配位的羧基氧原子($\text{O}3$, $\text{O}4^{\text{ii}}$, $\text{O}5^{\text{vi}}$, $\text{O}6^{\text{iv}}$)。Zn-O 键长在 0.192 7(3)~0.207 4(3) nm 之间, Zn-N 键长在 0.197 6(3)~0.200 1(3) nm 之间。需要注意的是, 虽然氧原子 ($\text{O}1^i$, $\text{O}7^v$) 没有直接参与 Zn1 原子的配位, 但是相关的键长 $\text{Zn}\cdots\text{O}$ (0.267

8, 0.268 8 nm) 比起范德华半径的总和 (0.29~0.30 nm) 稍短, 这表明是一种弱的二级键^[10]。这种现象对 Zn 原子的四面体构型和四方锥构型的畸变起了重要作用。

从图 2a、图 2b 可以看出配合物 **1** 中含有 2 种不同的双核单元, 双核锌之间的距离分别为 0.366, 0.298 nm。其中 Zn1 双核单元的 2 个金属原子通过 2 个羧基桥连在一起, Zn2 双核单元结构由 4 个羧基桥连。Zn1 核与 Zn2 核作为结构的次级构筑单元 $\text{Zn}_2(\text{COO})_4$, 它们之间通过 L^4 配体中的 1 个间苯二甲酸相互连接在一起。每 2 个 Zn1 双核单元之间通过 1 个 L^4 配体相连接并在 *c* 方向上无限延伸, Zn2 双核单元之间也是通过 1 个 L^4 配体相连接



Hydrogen atoms are omitted for clarity; Symmetry codes: ⁱ $-x+1, -y+1, -z+2$; ⁱⁱ $-x, -y, -z+1$; ⁱⁱⁱ $x+1, y, z$; ^{iv} $-x+1, -y, -z+1$; ^v $-x+1, -y+1, -z+1$; ^{vi} $x-1, y, z$

图 1 (a)配合物 **1** 中 Zn 原子和 L^4 的配位环境;(b)配合物 **1** 中的 2 个双核单元结构;(c) Zn1 和 Zn2 的配位构型

Fig.1 (a) Representation of the coordination environments of Zn^{2+} and L^4 ligand (b) Representation of two kinds of binuclear units. (c) Representation of coordination geometries of Zn atoms

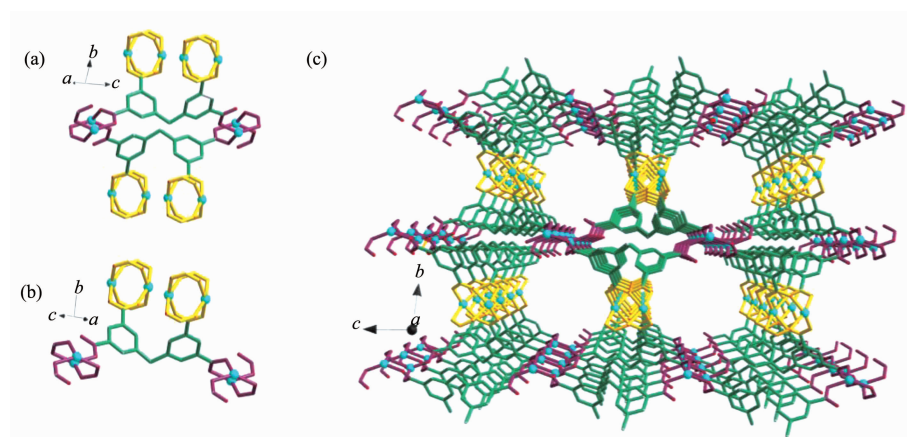


图 2 (a)(b)配合物 **1** 中双核周围的配位环境;(c)双核单元与 L^4 配体构成的三维孔洞结构示意图

Fig.2 (a) (b) Coordination environment of binuclear units in complex **1**; (c) Representation of the 3D porous structure formed by binuclear units and L^4 ligand

并且在 a 方向上无限延伸,这样就形成了由双核单元与 L^+ 配体形成的如图 2c 所示的三维的孔洞结构(其尺寸大小为 $1.396 \text{ nm} \times 1.280 \text{ nm}$)。每 1 个 L^+ 配体周围分别连接着 2 个 Zn1 双核和 2 个 Zn2 双核单元(如图 2b 所示)。

o -bix 配体在 b 方向上以双齿配位的模式连接相邻的 2 个不同的双核单元,形成了如图所示的螺旋 S 型构型(图 3a),2 个金属核之间的距离为 0.705 nm 。由于 o -bix 及游离水分子的引入,上面所述(图

2c) 的孔洞被 o -bix 和水分子填充,因此整个的结构显示出如图 3b 所示的三维网状构型。

拓扑作为 1 个有效的手段,可对化合物的结构进行简化。虽然在结构中,两类双核单元周围的配位环境不同,但是进行拓扑简化作为节点的时候,均可被看作 2 个六节点。配体 L^+ 连接 4 个双核单元,可被看做四节点。因此,这个化合物的拓扑可简化为 $(4,6,6)$ 连接的拓扑(图 3c),Schläfli 符号为 $(3 \cdot 4^2 \cdot 6^2 \cdot 8)_2(3^2 \cdot 4^2 \cdot 5^2 \cdot 6^4 \cdot 7^3 \cdot 9^2)(3^2 \cdot 4^2 \cdot 5^4 \cdot 6^2 \cdot 7^4 \cdot 8)$ 。

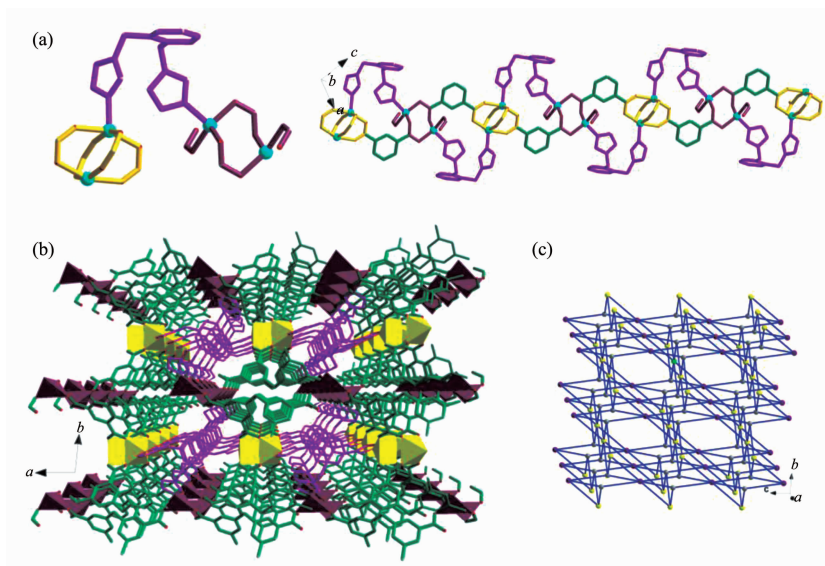


图 3 (a) 配合物 1 中 o -bix 周围的配位环境; (b) 配合物 1 的整个三维网状结构; (c) 配合物 1 的 3D 拓扑结构图

Fig.3 (a) Representation of the coordination environment of o -bix; (b) Representation of the 3D framework; (c) Representation of the 3D topology of complex 1

当金属离子为 Co^{2+} 时,所得的化合物 $[\text{Co}_4(\text{L})_2(o\text{-bix})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) 与化合物 1 是同构的。如表 2 所示,结构中,相关的 Co-O/N 键长范围为 $0.197 \text{ 1(3)} \sim 0.207 \text{ 1(3)} \text{ nm}$ 。这些键长在正常的范围之内。

在化合物 1、2 中,多元羧酸 H_4L 的 4 个羧基都是脱质子的,并且每 1 个 L^+ 配体与 7 个金属中心原子($\text{Zn}^{2+}/\text{Co}^{2+}$)配位。在化合物 1 中, L^+ 上 4 个苯环的二面角为 77.37° 。对于配位的 o -bix,咪唑基相对于苯环平面的夹角分别为 87.62° 、 69.43° ,2 个咪唑环之间的夹角为 62.00° 。在化合物 2 中, L^+ 上 2 个苯环的二面角为 78.82° 。对于配位的 o -bix,咪唑基相对于苯环平面的夹角分别为 87.94° 、 69.58° ,2 个咪唑环之间的夹角为 64.17° 。

与我们以前所报道的 $\text{Zn}/\text{H}_4\text{L}/p\text{-bix}^{[11]}$, $\text{Co}/\text{H}_4\text{L}/m\text{-bix}$, $\text{Ni}/\text{H}_4\text{L}/o\text{-bix}^{[12]}$ 二维结构化合物相比,这 2 个化合物的三维结构充分表明了,在 $\text{M}/\text{H}_4\text{L}/\text{bix}$ 体系中, o -bix 对于整个结构的调控作用,而金属离子 $\text{Zn}^{2+}/\text{Co}^{2+}$

的作用没有起到主导因素。三维结构的形成可能与 o -bix 相对较大的刚性扭曲作用有关。

2.2 红外光谱

化合物 1、2 的红外光谱在 $1\ 350$ 到 $1\ 630 \text{ cm}^{-1}$ 之间有 1 个强吸收,这归属于羧基基团的配位^[13]。在 $3\ 350 \sim 3\ 500 \text{ cm}^{-1}$ 之间,宽而强的吸收,对应于化合物中水分子的存在。在大约 $1\ 700 \text{ cm}^{-1}$ 附近吸收峰的缺失,表明 H_4L 是完全脱质子的。这些结果与 X-射线单晶衍射的结果相一致。

2.3 配合物的热稳定性

配合物 1、2 的 TGA 于氮气气氛中,升温速率为 $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,室温 $\sim 750 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内进行。从图 4 中的热重分析图中可以看出,配合物 1 和 2 的结构都非常稳定,是在 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 之前失重 2.34% ,刚好对应于失去 2 个溶剂水分子的理论值 2.51% ,紧跟其后在 $250 \sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间出现一个平台,此后其结构开始分解。

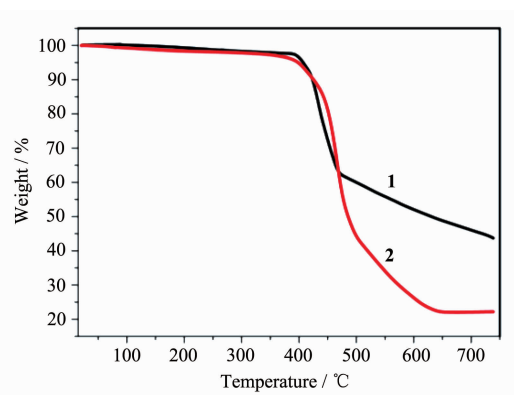


图 4 配合物 1、2 的热重分析图

Fig.4 TG curves of complexes 1 and 2

3 结 论

利用四元羧酸配体和柔性的邻位咪唑类化合物在水热条件下,合成得到了 2 个三维的配位聚合物。同构的配合物 1 和 2 的结构里面包含 2 个不同的双核。它们的类似结构,说明金属离子的大小对于结构的影响不大。所形成的三维结构,表明了辅助配体 *o*-bix 对于结构的调控作用,有助于高维结构的形成。

参考文献:

- [1] Ye B H, Tong M L, Chen X M. *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, **249**:545-565
- [2] O'Keeffe M, Yaghi O M. *Chem. Rev.*, **2012**, **112**:675-702
- [3] Eubank J F, Wojtas L, Hight M R, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, **133**:17532-17535
- [4] Wang J L, Wang C, Lin W. *Catalysis*, **2012**, **2**:2630-2640
- [5] Cai S L, Zheng S R, Wen Z Z, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2012**, **12**:5737-5745
- [6] Blanc Le, Sharp D B. *J. Org. Chem.*, **1961**, **26**:4731-4733
- [7] Hoskins B F, Robson R, Slizys D A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, **119**:2952-2953
- [8] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [9] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for X-ray Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [10] Strasdeit H, Büsching I, Behrends S, et al. *Chem. Eur. J.*, **2001**, **7**:1133-1142
- [11] Duan X Y, Li Y Z, Su Y, et al. *CrystEngComm*, **2007**, **9**:758-766
- [12] Duan X Y, Zhao J H, Wei M L. *J. Mol. Struct.*, **2014**, **6**:333-338
- [13] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordinated Compounds*. 5th Ed. New York: Wiley & Sons, **1997**.