

2-乙酰基吡啶缩异烟酰脲镍(II)和铜(II)配合物的合成、晶体结构与性质

陈延民 解庆范* 刘金花 何雪倩 张琼如
(泉州师范学院化学与生命科学学院, 泉州 362000)

摘要: 采用常规溶液法合成了 2-乙酰基吡啶缩异烟酰脲镍配合物 $[\text{NiL}_2]$ (**1**)和铜配合物 $[\text{Cu}(\text{Ac})\text{L}]$ (**2**), 采用元素分析、红外光谱、紫外光谱、荧光光谱和热重分析以及 X-射线单晶衍射分析进行了表征。结果表明, **1** 的晶体属正交晶系, $Aba2$ 空间群, 晶胞参数 $a=1.205\ 9(3)\ \text{nm}$, $b=2.074\ 1(5)\ \text{nm}$, $c=0.911\ 5(2)\ \text{nm}$, $V=2.279\ 8(10)\ \text{nm}^3$, $Z=4$; 中心离子 $\text{Ni}(\text{II})$ 的配位数为 6, 它处于畸变八面体配位环境。**2** 属单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群, 晶胞参数 $a=0.864\ 77(13)\ \text{nm}$, $b=1.338\ 3(2)\ \text{nm}$, $c=1.363\ 1(2)\ \text{nm}$, $\beta=105.650(4)^\circ$, $V=1.519\ 0(4)\ \text{nm}^3$, $Z=4$; 中心离子 $\text{Cu}(\text{II})$ 的配位数为 5, 它处于畸变四方锥配位环境, 吡啶基与金属配位的结果使配合物形成一种 Z 形配位聚合物。配合物有很高的热稳定性, 分解温度分别为 $340\ ^\circ\text{C}$ (**1**)和 $296\ ^\circ\text{C}$ (**2**)。2-乙酰基吡啶缩异烟酰脲没有发光性质, 而配合物 **1** 和 **2** 均可发射紫色荧光。

关键词: 异烟酰脲; 配合物; 晶体结构; 荧光性质

中图分类号: O614.813; O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)01-0074-07

DOI: 10.11862/CJIC.2015.033

Syntheses, Crystal Structures and Properties of Nickel(II) and Copper(II) Complexes with 2-Acetylpyridine Isonicotinoyl Hydrazone Schiff Base

CHEN Yan-Min XIE Qing-Fan* LIU Jin-Hua HE Xue-Qian ZHANG Qiong-Ru
(College of Chemistry & Life Science, Quanzhou Normal University, Quanzhou, Fujian 362000, China)

Abstract: The nickel(II) and copper(II) complexes $[\text{NiL}_2]$ (**1**) and $[\text{Cu}(\text{Ac})\text{L}]$ (**2**) were synthesized by reaction of 2-acetylpyridine isonicotinoyl hydrazone Schiff base (HL) with metal acetate, and characterized by elemental analysis, IR, UV-Vis, FL spectra, TGA and X-ray crystal diffraction. The crystal of **1** belongs to the orthorhombic system, space group $Aba2$ with cell parameters $a=1.205\ 9(3)\ \text{nm}$, $b=2.074\ 1(5)\ \text{nm}$, $c=0.911\ 5(2)\ \text{nm}$, $V=2.279\ 8(10)\ \text{nm}^3$, $Z=4$, $M_r=537.21$, $D_c=1.565\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $F(000)=1\ 113$ and the crystal of **2** belongs to the monoclinic system, space group $P2_1/c$ with cell parameters $a=0.864\ 77(13)\ \text{nm}$, $b=1.338\ 3(2)\ \text{nm}$, $c=1.363\ 1(2)\ \text{nm}$, $\beta=105.650(4)^\circ$, $V=1.519\ 0(4)\ \text{nm}^3$, $Z=4$, $M_r=361.85$, $D_c=1.582\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $F(000)=740$. The tests showed the two complexes displayed good thermal stability below $340\ ^\circ\text{C}$ (**1**) and $296\ ^\circ\text{C}$ (**2**), respectively. The complexes exhibits blue luminescence with emission maximum at 430 and 428 nm at room temperature, respectively. CCDC: 952992, **1**; 993273, **2**.

Key words: isonicotinoyl hydrazone; complexes; crystal structure; fluorescence properties

Schiff 碱是一类具有良好的生物药理活性的重要有机配体^[1-3], 通过对分子的修饰可以形成丰富多样的结构类型, 如水杨醛类、杂环类、含硫类、大环类和酰脲类等 Schiff 碱。与 Schiff 碱相比其金属配合

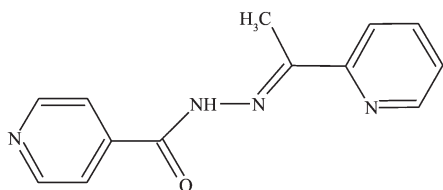
物具有更强的脂溶性和细胞穿透性且不易产生耐药性; 一些 Schiff 碱配合物具有良好的催化活性^[4-5]; 许多 Schiff 碱及其配合物则具有发光性质和非线性光学性质^[6-8]。正是这些诱人的性质和潜在的应用前景

收稿日期: 2014-06-27。收修改稿日期: 2014-09-22。

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(201310399018)资助。

*通讯联系人。E-mail: xqf360@163.com; 会员登记号: S06N5449M1311(解庆范); S06N2113M1304(陈延民)。

成为此类化合物长期以来备受关注的原因。酰肼作为一类特殊的 Schiff 碱,有良好的生物药理活性^[9],有很高的热稳定性和很强的配位能力。由于存在酮式和烯醇式两种构型,因此它与金属的配位形式丰富多彩,如单齿配位、双齿配位、多齿螯合配位,有的酰肼还能形成多核配合物^[10-12]。如果将本身具有生物活性的氮杂环引入酰肼体系,不仅可以丰富酰肼的配位方式,而且赋予此类化合物新的性质,例如,吡啶-2-甲醛缩异烟酰胺作为螯合剂,在铁超载疾病和抗癌方面表现出很好的活性^[13]。由于醛类化合物与胺的反应活性比较高,因此吡啶-2-甲醛常用作合成含吡啶基 Schiff 碱的前驱体^[11,13-19],本文则利用 2-乙酰基吡啶为前驱体合成了一种异烟酰胺 Schiff 碱 HL (Scheme 1),制备了它与镍和铜形成的 2 个金属配合物,进行 IR、UV-Vis 和 FL 光谱表征,测定了它们的热稳定性。X 射线单晶衍射分析表明 HL 以 2 种不同的方式分别与金属配位。



Scheme 1 Ligand HL

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

德国 Elementar Vario EL 元素分析仪;DDS-307A 型电导仪;德国塞驰 STA 409 PC 型综合热分析仪;美国 Nicolet 公司 is10 型 FTIR 红外光谱仪;上海美普达 UV-1800PC 型紫外-可见分光光度计;德国 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪;美国 Varian CARY/Eclipse 型荧光分光光度计。2-乙酰基吡啶(98%),异烟肼(98%),其他均为分析纯试剂。

1.2 合成方法

1.2.1 2-乙酰基吡啶缩异烟酰胺(HL)配体的合成

将 2.742 8 g(20 mmol)异烟肼溶于 50 mL 热乙醇中,在搅拌下向此溶液逐渐滴加入 2.47 mL(22 mmol)2-乙酰基吡啶,并加 1 mL 乙酸,加热搅拌回流 2 h,有白色固体析出,冷却室温,抽滤。用适量无水乙醇进行重结晶,室温下真空干燥 2 d,得到产品 1.762 5 g,收率约 37%,m.p.173.3~175.2 °C。分解温度大于 230 °C。元素分析($C_{13}H_{12}N_4O$),实测值(理论值)(%):65.12 (65.03),23.33 (23.49),5.08 (5.12)。IR

(KBr, cm^{-1}): 3 169, 1 669, 1 622, 1 584, 1 551, 1 457, 1 428, 1 409, 1 383, 1 303, 1 151, 991, 836, 788, 669。

1.2.2 配合物 $[NiL_2](1)$ 的合成

将 0.096 g(0.4 mmol)HL, 0.031 6 g(0.2 mmol)4,4'-联吡啶, 0.099 g(0.4 mmol) $Ni(Ac)_2 \cdot 4H_2O$ 溶解在 20 mL 乙醇-水(1:1, 体积比)的混合溶剂中,加热回流 2 h,溶液变为棕色,冷却至室温,静置 3 d 后,析出褐色片状晶体,用无水乙醇洗涤,于室温下用浓硫酸干燥。元素分析($C_{26}H_{22}N_8O_2 Ni$) 实测值(理论值)(%): 58.08(58.12), 4.09(4.12), 21.15(21.08)。IR (KBr, cm^{-1}): 1 603, 1 590, 1 567, 1 496, 1 456, 1 363, 1 306, 1 158, 1 001, 841, 780, 755, 698。

1.2.3 配合物 $[Cu(Ac)L](2)$ 的合成

以 0.080 g(0.4 mmol) $Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$ 代替乙酸镍, 0.016 g(0.2 mmol)吡嗪,其他同上,一周后析出绿色块状晶体。元素分析($C_{15}H_{14}N_4O_3 Cu$)实测值(理论值)(%): 49.73(49.78), 3.82(3.90), 15.42(15.47)。IR (KBr, cm^{-1}): 1 616vs, 1 596, 1 559, 1 497, 1 457, 1 375vs, 1 320, 1 160, 1 007, 843, 784, 755, 699。

1.3 晶体结构测试

选取 1 的 0.50×0.28×0.15 mm 和 2 的 0.48×0.45×0.33 mm 单晶置于 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪上,用经石墨单色器单色化的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ nm$)分别在 $2.59^\circ<\theta<25.00^\circ$ (1)和 $3.04^\circ<\theta<27.48^\circ$ (2)范围内以 $\varphi\sim\omega$ 扫描方式于 273(2) K(1)和 293(2) K(2)下收集单晶衍射数据。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,氢原子由理论加氢法得到,结构解析采用 SHELXS-97 程序包,结构精修采用 OLEX2 程序包。晶体学数据详见表 1。

CCDC: 952992, 1; 993273, 2。

2 结果与讨论

2.2 晶体结构描述

配合物 1 和 2 分子结构如图 1 和 2,主要键长和键角见表 2 和 3。酰肼是以酮式配位还是以烯醇式配位,影响因素有很多,如组成金属盐的阴离子和溶液的酸碱度等。通常碱性条件有利于烯醇式配位,所以尽管 4,4'-联吡啶和吡嗪没有成为配合物组成,但它们对于调节酸碱度有重要作用,而且对于配合物单晶的形成可能起到模板剂的作用,因为在合成过程中未加 4,4'-联吡啶和吡嗪的情况下未能获得

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for the complexes 1 and 2

Complex	1	2
Empirical formula	C ₂₆ H ₂₂ N ₈ O ₂ Ni	C ₁₅ H ₁₄ N ₄ O ₃ Cu
Formula weight	537.21	361.85
Temperature / K	273(2)	293(2)
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic
Space group	<i>Ab</i> a2	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / nm	1.205 9(3)	0.864 77(13)
<i>b</i> / nm	2.074 1(5)	1.338 2(2)
<i>c</i> / nm	0.911 5(2)	1.363 1(2)
β / (°)		105.65(4)
<i>V</i> / nm ³	2.279 8(10)	1.519 0(4)
<i>Z</i>	4	4
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.565	1.582
Absorption coefficient / mm ⁻¹	0.895	1.458
<i>F</i> (000)	1 113	740
Range of θ / (°)	2.59~25.00	3.04~27.48
Limiting indices (<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>)	−14~14, −24~24, −10~10	−11~10, −17~17, −17~17
Reflections collected	6 815	14 366
Independent reflections	2 013	3 460
Observed reflections (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	1 878	2 530
Data / restraints / parameters	2 013/1/169	3 460/0/210
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.046	1.006
Final <i>R</i> indices (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	0.052 9, 0.131 1	0.074 5, 0.193 9
<i>R</i> indices (all data)	0.054 4, 0.132 3	0.093 4, 0.238 6
($\Delta\rho$) _{max} , ($\Delta\rho$) _{min} / (e·nm ⁻³)	300, −287	1 169, −1 755

理想的单晶。

配合物 **1** 由 1 个 Ni(II) 离子和 2 个以烯醇式脱质子的 2-乙酰基吡啶缩异烟酰胺配体 L 组成。Ni(II) 的配位数为 6, 2 个配体的亚胺基的 N、与亚胺基相邻的吡啶杂环的 N 和羟基氧与中心离子配位, 构成一个畸变的八面体配位环境, 键角 76.49°~173.1(3)°。Ni(1)-N(1)(C=N) 和 Ni(1)-N(2)(py) 键长分别为 0.197 0 和 0.207 5 nm, Ni(1)-O(1) 键长为 0.208 4 nm, 均比具有相似配位结构单元的吡啶-2-甲醛缩水杨酰脲镍(II) 配合物^[15,19]中相应的配位键略短。O(1)-C(8) 键长为 0.125 0(6) nm 介于 C-O 单键(0.143 nm) 和 C=O 双键(0.122 nm) 之间, C(8)-N(4) 键长 0.132 5(6) nm 与吡啶环中的 C=N 键长(0.131 1(7)~0.135 4(6) nm) 一致, 说明配体以烯醇式配位。亚胺基、酰胺基、Ni(II) 与配位的吡啶环几乎完全共平面, 扭转角 $\angle$ O1-C8-N4-N1、 $\angle$ N4-N1-C2-C3、 $\angle$ N1-C2-C3-N2、 $\angle$ O1-Ni1-N1-C2 和 $\angle$ N4-N1-Ni1-N2 分别为 −3.54°、178.63°、1.27°、

−175.09° 和 −178.00°。而异烟肼片段的吡啶环与酰胺基团未共平面, 吡啶平面与酰胺基团平面的夹角约 25.53°。

配合物 **2** 不对称基本结构单元由 1 个 Cu(II) 离子、1 个乙酸根和 1 个配体 L 组成, 其中 Cu(II) 离子的配位数为 5, 处于畸变的四方锥配位环境 CuN₃O₂, 键角为 79.74°~159.54(13)°。锥底的 2 个 O 原子分别来自单齿配位的乙酸根 O2 和以烯醇式配位的 L 的酰基 O1, 锥底的 2 个 N 原子分别来自亚胺基 N2 和与亚胺基相邻的吡啶 N1, 锥顶的 N 原子来自另一配位单元的异烟肼片段的吡啶 N3#1。四方锥锥底 Cu-O 键长为 0.194 0~0.199 9 nm, 比文献^[12,20] (0.191 4(4)~0.192 2(2) nm) 略长; 亚胺基 N 与中心离子的配位键 Cu1-N2 键长为 0.1937 nm, 比文献^[12,20] (0.195 2(5)~0.208 7(3) nm) 短, 比四配位的铜酰脲配合物^[21] 中相应的键长(0.1910(3) nm) 略长, 而 Cu1-N1 键长为 0.202 6 nm, 与文献^[12] 相近。轴向 Cu1-N3#1 键长为

0.225 9 nm,比文献^[20]略短。乙酸根单齿配位,C14-O3键长为 0.122 0(6) nm 属典型 C=O 双键,而 C14-O2键长为 0.128 6(6) nm;烯醇式配位的酰胺基的 C13-O1 键长为 0.127 6(5) nm,C13-N4 键长 (0.133 2(5)

nm)与吡啶环中 C=N 键长相似。与配合物 **1** 相似,酰胺基团、亚胺基与螯合配位的吡啶环几乎完全共平面,而酰胺基团与异烟酰胺片段的吡啶环平面间夹角为 23.61°。

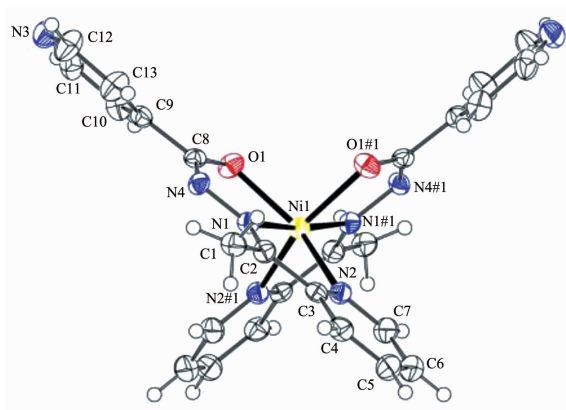
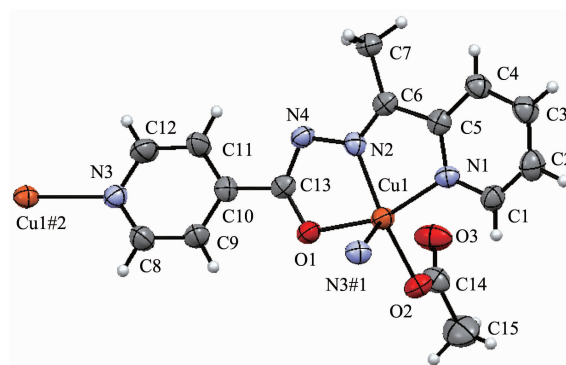


图 1 配合物 **1** 分子结构图

Fig.1 Molecular structure of complex **1** with 50% probability ellipsoids



Symmetry code: #1: $-x, 0.5+y, 1.5-z$; #2: $-x, -0.5+y, 1.5-z$

图 2 配合物 **2** 的不对称单元结构图

Fig.2 Asymmetric unit of complex **2** with 30% probability ellipsoids

表 2 配合物 **1** 的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths(nm) and bond angles(°) for the complex **1**

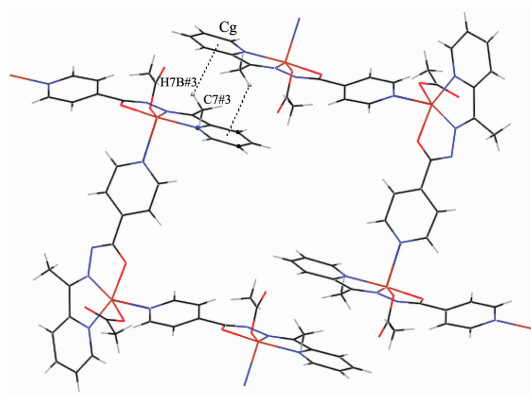
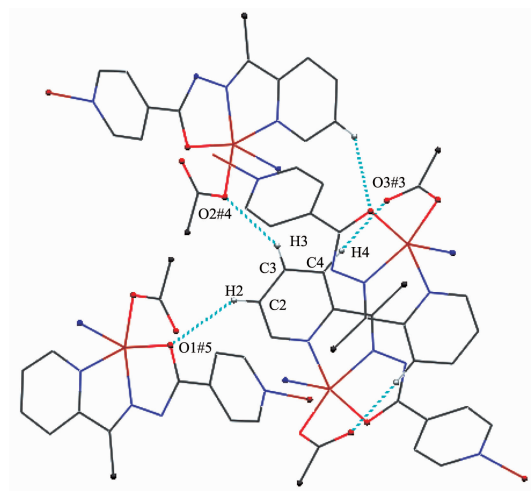
Ni1-N1	0.197 0(3)	Ni1-N2#1	0.207 5(4)	Ni1-O3#1	0.208 4(4)
Ni1-N1#1	0.197 0(3)	Ni1-N2	0.207 5(4)	Ni1-O3	0.208 4(4)
O1-C8	0.125 0(6)	C8-N4	0.132 5(6)		
N1-Ni1-N1#1	173.1(3)	N2#1-Ni1-N2	94.6(2)	N1-Ni1-O3	76.49(15)
N1-Ni1-N2#1	106.54(17)	N1-Ni1-O3#1	98.89(15)	N1#1-Ni1-O3	98.89(15)
N1#1-Ni1-N2#1	78.28(16)	N1#1-Ni1-O3#1	76.49(15)	N2#1-Ni1-O3	89.32(16)
N1-Ni1-N2	78.28(16)	N2#1-Ni1-O3#1	154.54(13)	N2-Ni1-O3	154.54(13)
N1#1-Ni1-N2	106.54(17)	N2-Ni1-O(3)#1	89.32(16)	O3#1-Ni1-O3	97.9(2)

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

表 3 配合物 2 的主要键长和键角

Table 3 Selected bond lengths(nm) and bond angles($^{\circ}$) for the complex 2

Cu1-O2	0.194 0(3)	Cu1-O1	0.199 9(3)	C14-O3	0.122 0(6)
C6-N2	0.128 1(5)	N1-C1	0.134 0(5)	Cu1-N1	0.202 6(3)
Cu1-N3#1	0.225 9(3)	C14-O2	0.128 6(6)	N3-C12	0.133 1(6)
N1-C5	0.134 4(5)	Cu1-N2	0.193 7(4)	C13-O1	0.127 6(5)
C13-N4	0.133 2(5)	N3-C8	0.132 9(6)		
O1-Cu1-O2	98.32(13)	N1-Cu1-O2	100.95(14)	N1-Cu1-O)	159.54(13)
N3#1-Cu1-O2	94.24(13)	N3#1-Cu1-O1	92.65(13)	N3#1-Cu1-N1	92.71(13)
N2-Cu1-O2	158.67(14)	N2-Cu1-O1	79.74(13)	N2-Cu1-N1	79.80(14)
N2-Cu1-N3#1	107.04(14)				

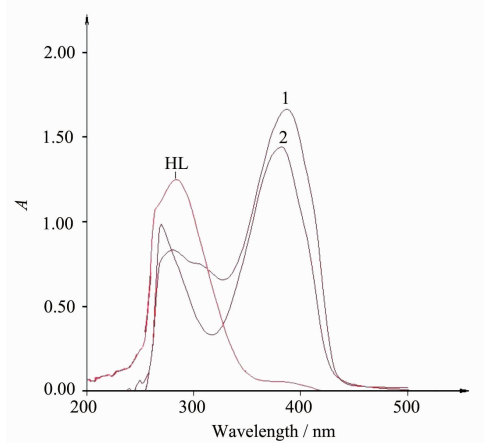
Symmetry code: #1: $-x, 0.5+y, 0.5-z$ Symmetry code: #3: $1-x, 1-y, 1-z$; Cg is the centroid of plane C1-C2-C3-C4-C5-N1图 3 配合物 2 通过 C-H $\cdots\pi$ 相互作用形成的二维网络Fig.3 2D network of complex 2 formed by C-H $\cdots\pi$ interactionsSymmetry code: #3: $1-x, 1-y, 1-z$; #4: $x, 1.5-y, -0.5+z$; #5: $1-x, 0.5+y, 1.5-z$ 图 4 配合物 2 中的 C-H $\cdots$ O 氢键Fig.4 C-H $\cdots$ O Hydrogen bonds of 2

正是由于异烟肼片段的吡啶 N 原子参与配位,结果将各配位单元联接成一种 Z 形配位聚合物(图 3),相邻的 Z 链之间通过乙基 C7#3-H7B#3 与 N1 所在吡啶环间的 C-H $\cdots\pi$ 相互作用,进一步扩展为二维超分子网络,C7#3-H7B#3 $\cdots$ Cg 间距 0.302 3 nm (Cg 是 π 平面 C1-C2-C3-C4-C5-N1 的质心)。N1 吡啶杂环的 H2、H3 和 H4 分别与 3 个 Z 链配位单元的酰基 O1、乙酸根的 O2 和乙酸根的 O3 形成 C-H $\cdots$ O 类型弱的氢键($d(\text{C}\cdots\text{O})$ 和 $d(\text{H}\cdots\text{O})$ 距离分别为 C2-H2 $\cdots$ O1#5:0.345 1,0.266 8 nm;C3-H3 $\cdots$ O2#4:0.315 5,0.236 3 nm;C4-H4 $\cdots$ O3#3:0.326 3,0.237 1 nm),从而将配合物扩展为三维的超分子。

2.2 红外光谱和电子吸收光谱

2-乙酰基吡啶缩异烟酰胺配体 HL 在 1667 cm^{-1} 处的强吸收峰属酰胺的 C=O 伸缩振动,在 1 622 cm^{-1} 吸收峰归属亚胺基 C=N 的伸缩振动,3 189 cm^{-1} 来自酰胺基团 CO(NH)的 N-H 伸缩振动。形成配合物 **1** 和 **2** 后 N-H 和 C=O 的吸收峰均消失了,从而表明酰胺基团以烯醇式结构与金属离子配位的。**1** 和 **2** 中 C=N 伸缩振动分别红移到 1 590 和 1 595 cm^{-1} ,红移了 32 和 27 cm^{-1} ,表明了亚胺基的氮原子参与了配位。在配合物 **2** 中 1 616 和 1 375 cm^{-1} 一对极强的吸收峰分别归属羧基 COO $^{-}$ 的反对称和对称伸缩振动,二者的差值大于 200 cm^{-1} 说明乙酸根以单齿方式与铜配位,这与晶体结构的解析结果是一致的。

HL 及配合物 **1** 和 **2** 的电子光谱见图 5。配体在 288 nm 处的吸收带可以归属为吡啶环的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 电



λ_{max} : HL:288 nm; **1**: 280 nm, 386 nm; **2**: 270 nm, 382 nm

图 5 配体 HL 及配合物 **1** 和 **2** 的紫外可见光谱

Fig.5 UV-Vis spectra of the ligand HL and complexes **1** and **2**

子跃迁和 C=N 的 $n\rightarrow\pi^*$ 电子跃迁叠加的结果,形成配合物 **1** 和 **2** 后,由于吡啶配位导致此类吸收带发生蓝移;**1** 和 **2** 中 386 和 382 nm 处出现的新的强吸收带归属配体到金属的荷移跃迁(LMCT)^[12,21]。而 C=N 的 $n\rightarrow\pi^*$ 电子跃迁比较弱而被掩盖。

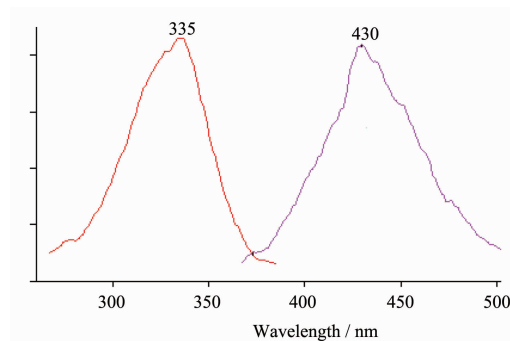


图 6 配合物 **1** 的荧光光谱

Fig.6 FL spectra of **1**

2.3 荧光光谱

采用 Varian CARY/ Eclipse 型荧光分光光度计对配体及其配合物的 DMF 溶液进行扫描分析。结果表明,配体不具有发光性质,而配合物 **1** 和 **2** 均表现出发光性质。可能是因为酰肼基团有很大的柔性,分子转动和分子振动均会消耗很多能量,导致游离配体的荧光量子化率太低。而形成配合物后配体的刚性增强,提高了荧光效率。配合物 **1** 和 **2** 分别在 335 和 310 nm 波长光激发下,于 430 和 428 nm 附近产生紫色荧光发射光谱,不同金属配合物发射光谱最大波长没有明显差别,说明荧光来自配体的 $\pi^*\rightarrow\pi$ 电子跃迁。

2.4 配合物的热稳定性

以 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率,在 N_2 气氛下于室温~800 $^{\circ}\text{C}$ 范围测试了配合物的热稳定性(图 7)。结果表明配合物 **1** 和 **2** 具有很高的热稳定性,分解温度分别为 340 $^{\circ}\text{C}$ 和 296 $^{\circ}\text{C}$,明显高于其配体的分解温度 230 $^{\circ}\text{C}$ 。配合物 **1** 在 340~360 $^{\circ}\text{C}$ 快速失重

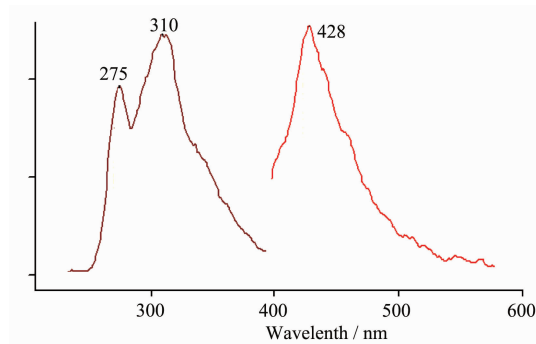


图 7 配合物 **2** 的荧光光谱

Fig.7 FL spectra of **2**

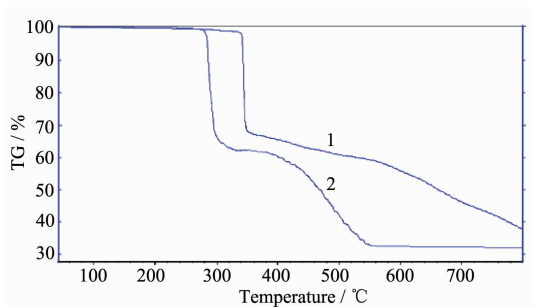


图 8 配合物 1 和 2 的热重分析图

Fig.8 TGA curves of complexes 1 and 2

40.0%, 随后缓慢失重, 至 800 °C 仍在失重。而配合物 2 在 296~305 °C 快速失重 36%, 380~540 °C 失重 30%, 560 °C 之后达到恒重, 残重 32.1%。

参考文献:

- [1] LONG Yun-Fei(龙云飞), CAI Tie-Jun(蔡铁军), CHENG Meng-Qi(程孟奇), et al. *Chinese J. Appl. Chem.* (应用化学), **2003**, **7**(1):125-127
- [2] JIANG Yi-Min(蒋毅民), ZHANG Shu-Hua(张淑华), XU Qing(徐庆), et al. *Acta Chim. Sinica* (化学学报), **2003**, **61**(4):573-577
- [3] WANG Ming-Ming(王明明), XIE A-Gui(谢阿贵), WANG Hui(王慧), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2009**, **25**(5):942-945
- [4] Bazzicalupi C, Bencini A, Bianchi A, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, **252**:1052-1068
- [5] Pouralimardan O, Chamayou A C, Janiak C, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, **360**:1599-1608
- [6] Yu T Z, Su W M, Li W L, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, **359**:2246-2251
- [7] 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**(7):1274-1278
- [8] WANG Yan(王彦), LIU Guang-Xiang(刘光祥). *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2009**, **25**(4):713-719
- [9] Ainscough E W, Brodie A M, Dobbs A J, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, **267**:27-38
- [10] HU Zong-Qiu(胡宗球), DING Yu(丁瑜), JIA Bing(加兵), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2006**, **22**(5):925-929
- [11] DAI Mei-Bi(戴美碧), ZHANG Qi-Long(张奇龙), ZHU Bi-Xue(朱必学), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2008**, **24**(9):1381-1386
- [12] WU Qiong-Jie(吴琼洁), CHEN Xiao-Hua(陈小华), CAI Bi-Qiong(蔡碧琼), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2012**, **28**(1):201-206
- [13] Richardson D R, Becker E, Bernhardt P V. *Acta Crystallogr.*, **1999**, **C55**:2102-2105
- [14] LI Geng(李庚), YAN Wen-Bo(阎文波), HE Cheng(何成), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2008**, **24**(11):1767-1771
- [15] HUANG Zhi-Wei(黄志伟), LIU Xing(刘星), LI Zhong-Liang(黎中良). *Chem. Res. Appl.* (化学研究与应用), **2011**, **23**(4):457-461
- [16] WANG Jing-Lin(王景琳), JIAO Yong(焦勇), YANG Bin-Sheng(杨斌盛). *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2014**, **30**(2):411-418
- [17] Chaur M N. *Acta Crystallogr.*, **2013**, **E69**:m27
- [18] Sy A, Dieng M, Thiam I E, et al. *Acta Crystallogr.*, **2013**, **E69**:m108
- [19] DENG Ji-Hua(邓记华), YU Qing(于青), BIAN He-Dong(边贺东), et al. *J. Guangxi Normal University: Natural Science Edition* (广西师范大学学报:自然科学版), **2006**, **24**(1):60-63
- [20] ZHENG Chang-Zheng(郑长征), WANG Yan-Yan(王燕燕), WANG Liang(王亮). *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2014**, **30**(7):1474-1480
- [21] WANG Hui(王慧), GAN Guo-Qing(甘国庆), QU Yang(瞿阳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2012**, **28**(6):1217-1221