

一种水杨醛异烟酰肼及其锌配位聚合物的合成、晶体结构和荧光性质

陈延民¹ 储召华^{*2} 郝桂霞² 解庆范¹

(¹泉州师范学院化学与生命科学学院, 泉州 362000)

(²韩山师范学院化学系, 潮州 521041)

摘要: 合成了一种酰肼类 Schiff 碱 4-(二乙胺基)水杨醛异烟酰肼($\text{H}_2\text{L}\cdot\text{H}_2\text{O}$, **1**)并制备了它的锌配合物 $[\text{Zn}(\text{L})(\text{Phen})]_\infty$ (**2**), 用元素分析、红外光谱、紫外光谱、荧光光谱和 X-射线单晶衍射分析等手段进行了表征。**1** 的晶体属三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, 晶胞参数 $a=0.7105\ 8(4)\ \text{nm}$, $b=1.004\ 5(2)\ \text{nm}$, $c=1.305\ 4(3)\ \text{nm}$, $\alpha=97.383(11)^\circ$, $\beta=102.989(12)^\circ$, $\gamma=104.038(10)^\circ$, $V=8.641(3)\ \text{nm}^3$, $Z=2$; 分子间通过氢键作用形成一维链超分子体系。**2** 的晶体属三方晶系, $P3_1$ 空间群, 晶胞参数 $a=1.686\ 54(12)\ \text{nm}$, $b=1.686\ 54(12)\ \text{nm}$, $c=0.796\ 56(12)\ \text{nm}$, $V=1.962\ 2(5)\ \text{nm}^3$, $Z=3$; 配合物结构基元由 1 个锌离子、1 个菲咯啉和 1 个酰肼组成, 通过吡啶环的桥联作用形成一种双螺旋状配位聚合物。**1** 和 **2** 都能发射绿色荧光, 最大发射波长分别为 524 和 535 nm。

关键词: 锌配合物; 晶体结构; 荧光性质; 水杨醛; 异烟酰肼

中图分类号: O614.24¹ 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2015)02-0317-06

DOI: 10.11862/CJIC.2015.044

Syntheses, Crystal Structures and Fluorescence Properties of a Hydrazone Schiff Base and its Zinc Coordination Polymer

CHEN Yan-Min¹ CHU Zhao-Hua^{*2} HAO Gui-Xia² XIE Qing-Fan¹

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

(²Department of Chemistry, HanShan Normal University, Chaozhou, Guangdong 521041, China)

Abstract: A hydrazone Schiff base monohydrate, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**), was synthesized by reaction of 4-diethylamino-salicylaldehyde and isonicotinoyl hydrazide, and its zinc(II) coordination polymer, $[\text{Zn}(\text{L})(\text{Phen})]_\infty$ (**2**) with double helix structure, was prepared. They have been characterized by elemental analysis, IR, UV-vis spectra and X-ray diffraction single crystal analysis and the fluorescence property of the compounds were investigated, which result showed that the crystal of **1** belongs to the triclinic system, space group $P\bar{1}$ with cell parameters $a=0.710\ 58(4)\ \text{nm}$, $b=1.004\ 5(2)\ \text{nm}$, $c=1.305\ 4(3)\ \text{nm}$, $\alpha=97.383(11)^\circ$, $\beta=102.989(12)^\circ$, $\gamma=104.038(10)^\circ$, $V=8.641(3)\ \text{nm}^3$, $Z=2$, $M_r=330.39$, $D_c=1.270\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ and the crystal of **2** belongs to the trigonal system, space group $P3_2$ with cell parameters $a=1.686\ 54(12)\ \text{nm}$, $b=1.686\ 54(12)\ \text{nm}$, $c=0.796\ 56(12)\ \text{nm}$, $V=1.962\ 2(5)\ \text{nm}^3$, $Z=3$, $M_r=555.93$, $D_c=1.411\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. The compounds **1** and **2** exhibit luminescence with emission maximum at 524 and 535 nm at room temperature, respectively. CCDC: 995121, **1**; 994066, **2**.

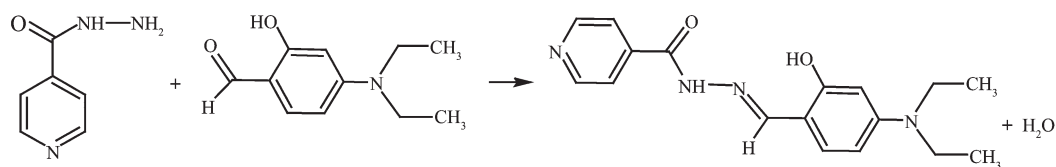
Key words: zinc complex; crystal structure; fluorescence properties; salicylaldehyde; isonicotinoyl hydrazide

配位聚合物由于在气体的吸附与分离、选择性催化、手性识别与分离、发光与非线性光学材料和磁性材料等方面具有潜在的应用而成为学术界广泛关注的热点之一^[1-5]。而有机配体的设计合成和选

收稿日期: 2014-10-08。收修稿日期: 2014-11-13。

福建省教育厅 A 类重点项目(No.JA14261)和广东省科技厅科技项目(No.2011B090400521)资助。

*通讯联系人。E-mail: hszhchu@126.com; 会员登记号: S06N2113M1304。



Scheme 1

择对于配位聚合物的研究起着关键作用^[6]。异烟酰肼类 Schiff 碱由于分子端位含有吡啶杂环, 为构建配位聚合物提供了可能^[7-8]。而且水杨醛类 Schiff 碱及其配合物具有良好的发光性能, 如果将给电子基团引入共轭体系, 其光致发光效率能够得以显著提高^[9-11]。具有 d^{10} 电子构型的金属离子的配合物作为发光材料倍受青睐^[12-17]。本文以 4-(二乙氨基)水杨醛和异烟肼为原料合成了一种新的酰肼类 Schiff 碱, 即 4-(二乙氨基)水杨醛异烟酰肼($\text{H}_2\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$, **1**), 以菲咯啉作为第二配体制备了一种锌配位聚合物, 分析了它们的晶体结构, 并测试了它们的荧光性质。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

德国 Elementar Vario EL 元素分析仪; 美国 Nicolet 公司 is10 型 FT-IR 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。4-(二乙氨基)水杨醛(99%), 异烟肼(98%), 其他均为分析纯试剂。

1.2 合成方法

1.2.1 4-(二乙氨基)水杨醛缩异烟酰肼($\text{H}_2\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$, **1**) 配体的合成

将 10 mmol 异烟肼溶于 50 mL 热的无水乙醇中, 10 mmol 4-(二乙氨基)水杨醛溶于 25 mL 无水乙醇, 在搅拌下将二混合, 并滴入 0.5 mL 冰醋酸, 然后在 80 °C 左右加热搅拌回流 2.5 h, 析出大量黄色固体。冷却, 抽滤, 再用适量无水乙醇进行重结晶。滤液静置数日后析出橙黄色块状晶体, 室温下用浓硫酸干燥, m.p. 189.0~189.8 °C。收率 75%。元素分析

($\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_3$) 实测值 (理论值), %: 61.91(61.79), 6.67(6.71), 16.88(16.96)。IR (KBr, cm^{-1}): 3 448, 3 161, 2 967, 2 926, 2 810, 1 677, 1 630, 1 591, 1 520, 1 409, 1 354, 1 247, 1 130, 814。

1.2.2 配合物 $[\text{Zn}(\text{L})(\text{Phen})]_\infty$ (**2**) 的制备

将 0.3 mmol 菲咯啉和 0.3 mmol 的酰肼配体溶于 15 mL 乙醇和 5 mL 水的混合溶剂中, 0.3 mmol 的 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 10 mL 无水乙醇中, 将上述溶液置于 50 mL 的圆底烧瓶中, 用氢氧化钠溶液稀溶液调 pH 值至 6.5, 60 °C 加热回流 2 h, 冷却至室温, 过滤, 滤液静置 20 d 后析出橙红色块状晶体。元素分析 ($\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_2\text{Zn}$) 实测值 (理论值), %: 62.67(62.65), 5.05(4.71), 15.55(15.11)。IR (KBr, cm^{-1}): 3 447, 2 967, 2 931, 2 881, 1 608, 1 591, 1 507, 1 455, 1 428, 1 394, 1 344, 1 244, 1 135, 850, 828, 728。

1.3 晶体结构测试

选取大小分别为 0.22 mm×0.24 mm×0.28 mm (**1**) 和 0.22 mm×0.24 mm×0.26 mm (**2**) 的单晶置于 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($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)分别在 3.41°~26.00° (**1**) 和 1.39°~28.00° (**2**) 范围内以 $\varphi\sim\omega$ 扫描方式于 291(2) K (**1**) 和 291(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, **1** 和 **2** 的结构解析和精修采用 SHELXTL 程序包^[18]。晶体学数据详见表 1。

CCDC: 995121, **1**; 994066, **2**。

表 1 化合物 **1** 和 **2** 的晶体学数据Table 1 Crystallographic data for the compounds **1** and **2**

Compound	1	2
Empirical formula	$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_3$	$\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_2\text{Zn}$
Formula weight	330.39	555.93
Crystal system	Triclinic	Trigonal
Space group	$P\bar{1}$	$P3_1$
a / nm	0.710 58(4)	1.686 5(2)

续表 1

b / nm	1.004 5(2)	1.686 5(2)
c / nm	1.305 4(3)	0.796 56(10)
$\alpha / (^{\circ})$	97.383(11)	
$\beta / (^{\circ})$	102.989(12)	
$\gamma / (^{\circ})$	104.038(10)	
V / nm^3	8.641(3)	1.962 2(4)
Z	2	3
$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.27	1.411
Absorption coefficient / mm^{-1}	0.089	0.977
$F(000)$	352	864
Range of $\theta / (^{\circ})$	3.41 to 26.00	1.39 to 28.00
Limiting indices (h, k, l)	-8~8, -12~12, -16~16	-22~11, 0~22, -10~10
Reflections collected	6 793	14 987
Independent reflections	3 380	6 314
Observed reflections ($I > 2\sigma(I)$)	2 730	5 908
Data / restraints / parameters	3 380 / 0 / 223	6 314 / 0 / 345
Goodness-of-fit on F^2	1.004	1.038
Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	0.046 3, 0.158 7	0.058 5, 0.144 5
R indices (all data)	0.057 9, 0.162 5	0.059 7, 0.145 6
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / (\text{e} \cdot \text{nm}^{-3})$	260, -170	480, -460
Flack x		0.001(15)

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

2.1.1 $\text{H}_2\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1)的晶体结构

1 的分子结构如图 1 所示。主要键长和键角见

表 2。其中,亚胺基 N3C7 键长为 0.128 9(4) nm,比典型 C=N 双键要短, O1-C6 键长为 0.122 8(3) nm,属典型的 C=O 双键,表明酰胺为酮式结构。O1, C6, N2 和 N3 几乎完全共平面,扭转角 N3-N2-C6-O1 为 $1.7(4)^{\circ}$,说明它们存在共轭作用,导致 N2-C6

表 2 化合物 1 的主要键长及键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^{\circ}$) for the 1

O1-C6	0.122 8(3)	N4-C11	0.137 1(4)	C8-C9	0.141 3(4)
O2-C13	0.136 0(3)	N4-C16	0.146 6(4)	C8-C13	0.141 3(3)
N1-C5	0.133 0(4)	C1-C2	0.137 5(4)	C9-C10	0.138 2(4)
N1-C1	0.136 8(3)	C2-C3	0.138 3(4)	C10-C11	0.139 7(4)
N2-C6	0.134 1(4)	C3-C4	0.143 1(4)	C11-C12	0.140 7(4)
N2-N3	0.137 9(3)	C4-C5	0.137 3(4)	C12-C13	0.138 4(4)
N3-C7	0.128 9(4)	C3-C6	0.150 2(3)	C14-C15	0.150 8(4)
N4-C14	0.145 9(4)	C7-C8	0.143 4(4)	C16-C17	0.154 8(4)
O1-C6-C3	122.3(2)	N2-N3-C7	116.8(2)	C11-N4-C14	121.9(2)
O1-C6-N2	124.9(2)	N2-C6-C3	112.9(2)	C11-N4-C16	123.0(2)
N3-N2-C6	120.1(2)	N3-C7-C8	121.7(3)	C14-N4-C16	114.9(2)
N3-N2-C6-O1	1.7(4)	C6-N2-N3-C7	-165.7(2)	N2-N3-C7-C8	179.1(2)
N3-C7-C8-C9	-176.8(2)	C14-N4-C11-C10	4.2(4)	C7-C8-C13-O2	3.0(4)
N3-C7-C8-C13	0.4(4)	C16-N4-C11-C10	-170.3(2)	C14-N4-C11-C12	-175.4(2)
C4-C3-C6-N2	-130.7(3)	C2-C3-C6-O1	-123.4(3)		

表 3 化合物 1 晶体中的氢键

Table 3 Hydrogen bonds in the crystal of 1

D-H...A	<i>d</i> (D-H) / nm	<i>d</i> (H...A) / nm	<i>d</i> (D...A) / nm	∠(DHA) / (°)
O1W-H1X...O1#1	0.085 0	0.203 0	0.286 2(3)	167.0
O1W-H1Y...N1#2	0.085 0	0.209 0	0.277 1(3)	137.0
O2-H2A...N3	0.082 0	0.191 0	0.263 0(3)	146.0
N2#3-H2B#3...O1W	0.086 0	0.194 0	0.278 8(3)	167.0

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

(0.134 1(4) nm)和 N2-N3(0.137 9(3) nm)呈现双键特征。由于 N3 原子与酚羟基 O2 之间的分子内氢键作用,致使亚胺基与苯环完全共平面(扭转角 N3-C7-C8-C13 为 0.4(4)°)。而扭转角 C16-N4-C11-C10 和 C14-N4-C11-C12 分别为-170.3(2)°和-175.4(2)°,键角 C11-N4-C16、C11-N4-C14 和 C14-N4-C16 分别为 123.0(2)°、121.9(2)°和 114.9(2)°,表明 N4 采用 sp^2 杂化轨道成键并与苯环发生共轭作用,从而使 N4-C11 呈现双键特征,键长 0.137 1(4) nm 比一般的 C-N 单键(0.147~0.150 nm)短得多,在经典 C=N 键长(0.134~0.138 nm)范围。亚胺基与水杨基片段的共轭和二乙胺基与苯环的共轭作用,正是该化合物呈现荧光性质的原因。而吡啶杂环未与酰胺基团发生共轭,扭转角 C2-C3-C6-O1 和 C2-C3-C6-N2 分别为-123.4(3)°和 55.6(4)°。

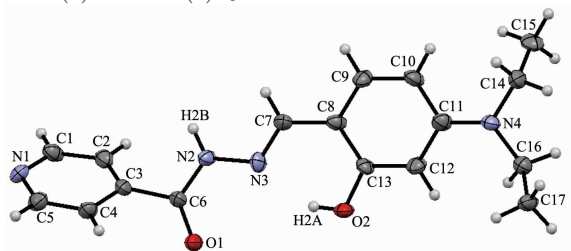
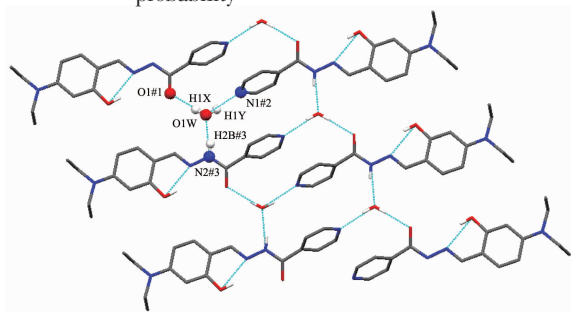
图 1 $H_2L \cdot H_2O$ 的分子结构(椭球率 30%)Fig.1 Molecular structure of $H_2L \cdot H_2O$ at 30% probabilitySymmetry code: #1: $x, -1+y, z$; #2: $1-x, 2-y, 1-z$; #3: $1+x, 1+y, z$

图 2 晶体 1 中由氢键构筑的一维超分子链

Fig.2 1D supramolecular chain via Hydrogen bonds in crystal of 1

1 的晶体中存在着丰富的氢键(图 2),其中包括羟基与亚胺基 N 原子之间的分子内氢键 O2-H2A...N3 (0.263 0 nm) 以及结晶水分子与吡啶环的 N 原子(O1W-H1Y...N1)、结晶水与羰基 O 原子(O1W-H1X...O1)和酰胺基与结晶水分子之间(N2-H2B...O1W)的分子间氢键,氢键键长在 0.263 0(3)~0.286 2(3) nm,均属典型的氢键,键角在 137.0°~167.0°。分子间的氢键将化合物连接形成一维的超分子链(图 2)。

2.1.2 配合物 2 的晶体结构

配合物 2 的主要键长和键角列于表 4。2 的结构基元(图 3)由 1 个 Zn^{2+} 、1 个邻菲咯啉、1 酰脲配体和 1 个结晶水分子组成,中心金属 Zn^{2+} 离子的配位数为 6,与配位原子构成畸变的八面体环境 ZnN_4O_2 ,其中 1 个 O 原子来自脱除质子的酚羟基,另 1 个 O 原子来自羰基,羰基重排以烯醇式参与配位并脱除质子;2 个 N 原子来自邻菲咯啉、另 2 个来自酰脲配体,其中 1 个 N 原子来自亚胺基,另 1 个 N 原子来自另一单元结构中酰脲的吡啶环。正是因为吡啶环参与配位,将配位结构基元构筑成一种左旋的双螺旋结构的配位聚合物(图 4),链与链之间

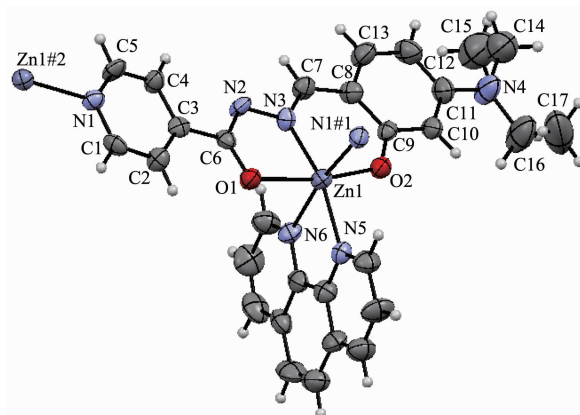
Symmetry code: #1: $1-x+y, 1-x, 2/3+z$; #2: $1-y, x-y, -2/3+z$

图 3 2 中 Zn(II) 的配位方式(椭球率 30%)

Fig.3 Coordination mode of Zn(II) in the 2 at 30% probability

表 4 2 的主要键长及键角

Table 4 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) for the 2

Zn1-N3	0.202 3(3)	Zn1-N5	0.214 7(3)	Zn1-N1#1	0.223 9(3)
Zn1-O2	0.202 1(3)	Zn1-O1	0.217 3(3)	Zn1-N6	0.227 9(4)
N3-Zn1-O2	91.32(12)	N5-Zn1-O1	94.38(13)	N3-Zn1-N6	94.05(14)
N3-Zn1-N5	165.13(14)	N3-Zn1-N1#1	94.87(13)	O2-Zn1-N6	88.24(13)
O2-Zn1-N5	98.03(12)	O2-Zn1-N1#1	91.01(13)	N5-Zn1-N6	74.80(14)
N3-Zn1-O1	75.50(13)	N5-Zn1-N1#1	96.50(13)	O1-Zn1-N6	90.04(13)
O2-Zn1-O1	166.56(12)	O1-Zn1-N1#1	92.71(12)	N1#1-Zn1-N6	171.06(13)

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

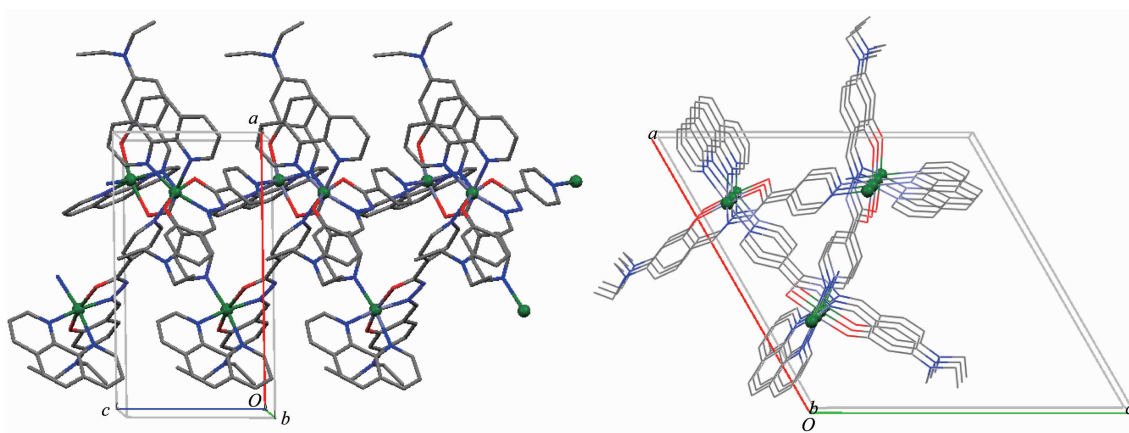


图 4 晶体 2 中的一维双螺旋链结构

Fig.4 1D double helix structure in the crystal of 2 along the c axis

借助分子间相互作用进一步扩展为三维超分子体系。Zn-O 和 Zn-N 键长分别在 0.202 1(3)~0.217 3(3) nm 和 0.202 3(3)~0.223 9(3) nm, 因为 N 与 O 原子半径相似, 所以二者与 Zn 的配位键键长比较接近。形成配合物后, 整个酰肼分子的共平面性增强。原来扭转的吡啶杂环配位后几乎完全与酰肼基团共平面, O1-C6-C3-C4 和 N2-C6-C3-C2 扭转角为 $-169.9(4)^\circ$ 和 $-176.3(3)^\circ$, 吡啶环与酰肼基团共轭作用导致 N2-C6 由 0.134 1(3) nm 缩短至 0.127 1(5) nm。

2.3 红外光谱特征

4-(二乙氨基)水杨醛异烟酰肼的 IR 中 1 677 和 1 630 cm^{-1} 处的强吸收峰分别归属于羰基和亚胺基的伸缩振动 ($\nu_{\text{C=O}}$ 和 $\nu_{\text{C=N}}$), 3 161 cm^{-1} 的吸收峰来自酰胺基团 N-H 的伸缩振动 (ν_{NH}), 形成锌配合物后 $\nu_{\text{C=O}}$ 和 ν_{NH} 消失, 说明酰肼以烯醇式配位, 而亚胺基配位导致 $\nu_{\text{C=N}}$ 红移至 1 591 cm^{-1} ; 酚羟基的 Ar-O 伸缩振动由 1 247 cm^{-1} 红移至 1 244 cm^{-1} ; 在配合物的 IR 中有一组新的吸收峰: 1 428、850 和 728 cm^{-1} , 证明邻菲咯啉参与配位。

2.4 紫外光谱特征

在 4-(二乙氨基)水杨醛异烟酰肼(1)的 UV 光谱(图 5) 中, 268 nm 的吸收带为配体中苯环和吡啶环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁, 375 nm 属 $n \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁; 形成锌配合物(2)后(图 6), $n \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁红移至 406 nm, 而 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁增强的原因归结于邻菲咯啉与金属配位。

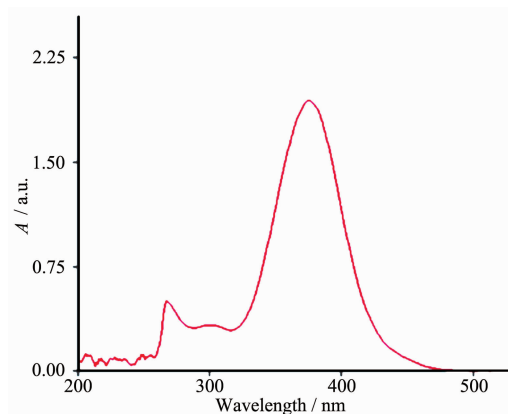


图 5 1 的紫外可见光谱(268, 300, 375 nm)

Fig.5 UV-Vis spectrum of the 1

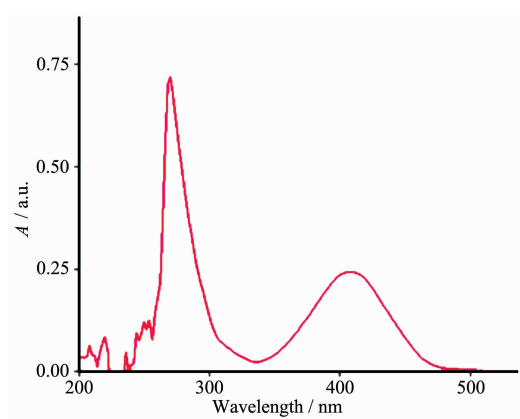


图 6 2 的紫外可见光谱(270, 406 nm)

Fig.6 UV-Vis spectrum of the 2

2.5 荧光光谱特征

荧光分析(图 7 和 8)表明, 酞腈及其锌配合物都具有较强的荧光性质。酞腈配体在 448 nm 波长光的激发下, 荧光最大发射波长为 524 nm, 属绿色光, 荧光来自 $\pi^* \rightarrow n$ 电子跃迁。锌配合物的荧光光谱与

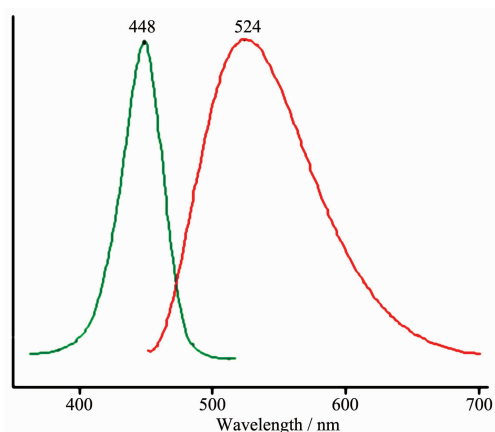


图 7 1 的激发光谱(448 nm)和发射光谱(524 nm)

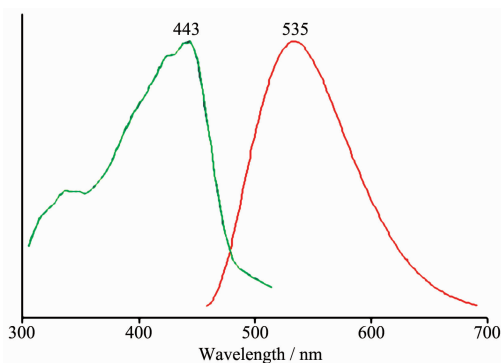
Fig.7 Excitation (λ_{ex} =448 nm) and emission (λ_{em} =524 nm) spectra of 1

图 8 2 的激发光谱(443 nm)和发射光谱(535 nm)

Fig.8 Excitation (λ_{ex} =443 nm) and emission (λ_{em} =535 nm) spectra of 2

酞腈配体的峰形相似, 激发波长和发射波长也相似, 最大发射波长位于 535 nm (λ_{ex} =443 nm), 因此配合物的发光行为来自配体的发光。与配体相比, 最大发射波长红移了 11 nm, 这是因为锌离子的配位作用增加了配体的刚性和共平面程度增加。

参考文献:

- [1] HU Zong-Zhi(胡宗志), ZHAO-Jun(赵君), KE Xi-Jun(柯希俊), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**, **27**(1):184-188
- [2] ZHOU Xian-Li(周先礼), ZHANG Bing-Jun(张秉君), WANG Cui-Juan(王萃娟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**, **27**(8):1736-1742
- [3] Zhai Q G, Li S N, Gao X, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2010**, **13**:211-214
- [4] Zaworotko M J. *Nat. Chem.*, **2009**, **1**:267-268
- [5] Ma S, Sun D, Yuan D, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131**: 6445-6451
- [6] HU Yun-Xia(胡云霞), ZHANG Wen-Wei(章文伟), LI Yi-Zhi(李一志), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**, **30**(4):717-724
- [7] CHEN Yan-Min(陈延民), XIE Qing-Fan(解庆范), WEI Zan-Bin(魏赞斌), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**, **30**(6):1243-1249
- [8] LI Rong(李蓉). *Thesis for the Master of Tianjin University* (天津大学硕士论文). **2007**.
- [9] Xu H, Wang X, Zhang C, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2013**, **34**:8-11
- [10] Sutradha M, Barman T R, Rentschler E. *Inorg. Chem. Commun.*, **2014**, **39**:140-143
- [11] ZHANG Fu-Xing(张复兴), WANG Jian-Qiu(王剑秋), KUANG Dai-Zhi(邝代治), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**, **29**(7):1442-1446
- [12] 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
- [13] CHI Yu-Xian(迟玉贤), NIU Shu-Yun(牛淑云), JIN Jing(金晶), et al. *Spectrosc. Spectra. Anal.*(光谱学与光谱分析), **2008**, **28**(10):2258-2262
- [14] LI Xin-Wei(李欣玮), WANG Peng(王鹏), ZHAO Ying(赵莹), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**, **30**(6):1361-1366
- [15] Roy P, Manassero M, Dhara K, et al. *Polyhedron*, **2009**, **28**: 1133-1137
- [16] JIANG Zheng-Jing(蒋正静), WU Ya-Mei(吴亚梅), LU Lu-De(陆路德), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**, **30**(9):2119-2126
- [17] GU Ya-Kun(顾雅琨), QIU Xiao(邱晓), SONG Jin-Hao(宋金浩), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**, **27**(6):1143-1149
- [18] Sheldrick G M. *SHELXTL, Program for X-ray Crystal Structure Solution and Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.