第 33 卷第 8 期
2017 年 8 月

无 机 化 学 学 报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY

Vol.33 No.8
1443-1449

基于[1,2,4]-三唑衍生物的两个镉(Ⅱ)配合物的结构与光谱学表征

王大伟[1,2] 王 滔[1] 闫 桐[1] 杜 琳[1] 赵琦华*,[1]
([1]云南大学化学科学与工程学院,昆明 650091)
([2]西南林业大学教务处,昆明 650224)

摘要：合成了 2 个新的镉(Ⅱ)配合物 $\{[Cd(Htta)_2(H_2O)_2]\cdot 2H_2O\}_n$ (**1**)和 $[Cd(tba)_2(H_2O)_4]$ (**2**)(H_2tta=2-[1,2,4]-三唑对苯二甲酸,Htba=3-[1,2,4]-三唑苯甲酸),配合物分子结构经 X 射线单晶衍射分析确认。对配合物 **1** 和 **2** 进行了 X 射线粉末衍射、红外光谱、紫外光谱和固体荧光光谱表征。X 射线单晶衍射测试表明,配合物 **1** 为一维双链高分子聚合物,**2** 为单核零维配合物,中心镉(Ⅱ)离子均采取六配位八面体配位构型。配合物 **1** 通过分子间丰富的氢键作用进一步组装成三维超分子结构,配合物 **2** 则通过分子间氢键和 π-π 堆积作用组装成三维超分子结构。固体荧光光谱显示,配合物 **1** 和 **2** 分别在 437 和 357 nm 处有强的荧光发射峰。

关键词：镉(Ⅱ)配合物；三唑；单晶结构；光谱
中图分类号：O614.24+2 **文献标识码**：A **文章编号**：1001-4861(2017)08-1443-07
DOI：10.11862/CJIC.2017.185

Crystal Structures and Spectroscopic Characterizations of Two Cd(Ⅱ) Complexes Based on [1,2,4]-triazole Derivatives

WANG Da-Wei[1,2] WANG Tao[1] YAN Tong[1] DU Lin[1] ZHAO Qi-Hua*,[1]
([1]*School of Chemical Science and Technology, Yunnan University, Kunming* 650091, *China*)
([2]*Office of Academic Affairs, Southwest Forestry University, Kunming* 650224, *China*)

Abstract: Two new complexes $\{[Cd(Htta)_2(H_2O)_2]\cdot 2H_2O\}_n$ (**1**) and $[Cd(tba)_2(H_2O)_4]$ (**2**) (H_2tta=2-[1,2,4]-Triazol-1-yl-terephthalic acid, Htba=3-[1,2,4]-triazol-1-yl-benzoic acid) have been synthesized and structurally characterized by single-crystal X-ray diffraction. Powder X-ray diffraction, IR, UV and luminescence properties of complexes **1** and **2** were also determined. Single crystal X-ray diffraction shows that complex **1** is a 1D double chain coordination polymer with a six coordinated central Cd(Ⅱ) ion in octahedral coordination geometry, while **2** is a six coordinated mononuclear complex. For complex **1**, 3D supramolecular framework is constructed by intermolecular hydrogen bonds between different chains, while complex **2** is further extended into 3D framework via intermolecular hydrogen bonds and π-π stacking interactions. The solid state luminescence spectra of **1** and **2** show strong emission bands centered at 437 and 357 nm, respectively. CCDC: 1537384, **1**; 1537385, **2**.

Keywords: Cd(Ⅱ) complex; triazole; single-crystal structure; spectrum

金属-有机配位聚合物(CPs)因具有多样化的拓扑结构和良好的理化性能,在众多领域得到广泛应用，也成为近 10 多年来研究的热点。例如，在磁性材料[1]、气体存储与分离[2]、非线性发光[3]、均相催化[4-5]等方面展现出重要的应用前景。非共价键相互作用(non-covalent interaction)对晶体在空间内的堆积产生深远的影响,因而在一定程度上决定了晶体的结构,并影响着晶体的物理性能和化学性质。非

收稿日期:2017-03-15。收修改稿日期:2017-05-22。
国家自然科学基金(No.21371151,21461029,21561033)和云南省重点实验室开放基金(No.ZK150007)资助项目。
*通信联系人。E-mail:qhzhao@ynu.edu.cn

共价键相互作用在配位化合物分子构筑成更高维度的超分子过程中具有重要的作用,其中研究最多的是分子间氢键和 π-π 堆积作用[6-8]。然而,作为另一类非共价键相互作用,晶体中带电正负离子之间的相互作用也会对晶体的空间堆积产生重要的影响[9-10]。三氮唑类有机分子及其带有不同配位取代基的衍生物具有多种配位模式,适合于构筑结构新颖的配位聚合物[11-12]。其中,刚性的[1,2,4]-三氮唑苯甲酸类配体因灵活多变的配位方式而越来越受到研究者的重视,该类配合物在 CO_2 气体选择性吸附和非线性发光等领域性质卓越[13-14]。

镉(Ⅱ)离子为 d^{10} 电子结构, 它与具有共轭体系的有机配体形成的配合物通常具有良好的荧光特性[15-17]。本文以刚性的 2-[1,2,4]-三唑对苯二甲酸(H_2tta)和 3-[1,2,4]-三唑苯甲酸(Htba)为配体与镉(Ⅱ)离子成功构筑出 2 个配合物 $\{[Cd(Htta)_2(H_2O)_2]\cdot 2H_2O\}_n$ (**1**)和 $[Cd(tba)_2(H_2O)_4]$ (**2**),配合物 **1** 和 **2** 通过分子间非共价键弱作用力进一步堆积成三维超分子结构。另外,还对配合物 **1** 和 **2** 进行了红外光谱、紫外光谱和固体荧光光谱表征。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所用试剂均为市售分析纯。单晶结构采用 Bruker SMART APEX II CCD 型 X 射线单晶衍射仪测定(Mo $K\alpha$,λ=0.071 073 nm);X 射线粉末衍射使用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪测定(Cu $K\alpha$, λ=0.154 056 nm),在 2θ 为 5°~50°范围内收集数据,扫描电压 35 kV, 电流 50 mA; 元素分析使用 Elementar Vario EL Ⅲ型有机元素分析仪测试。红外光谱用 KBr 压片法,在 FTS-400 型傅立叶变换光谱仪上测试,波长范围 4 000~400 cm^{-1};紫外光谱用北京普析 TU-1901 型双光束紫外可见分光光度计扫描; 固体荧光光谱在室温下使用 Hitachi F-4500 型荧光分光光度计测定。

1.2 配合物的合成

1.2.1 $\{[Cd(Htta)_2(H_2O)_2]\cdot 2H_2O\}_n$ (**1**)的合成

在 25 mL 圆底烧瓶中分别加入 42 mg $Cd(ClO_4)_2\cdot 6H_2O$(0.1 mmol)和 22 mg 配体 H_2tta(0.1 mmol),以 1 mL 去离子水和 10 mL CH_3OH 为溶剂, 在 100 ℃加热回流 2 h。过滤, 滤液常温下静置挥发,3 d 后有无色块状晶体析出,产率 49%(基于配体)。元素分析按 $C_{20}H_{20}CdN_6O_{12}$ 计算理论值(%):C 37.02,H 3.11,N 12.95;实测值(%):C 36.96,H 3.15,N 12.92;IR(KBr, cm^{-1}):3 312(br),3 150(m),1 630(s),1 589(s),1 553(s),1 410(s),1 340(s),1 155(m),989(m),771(s)。

1.2.2 $[Cd(tba)_2(H_2O)_4]$ (**2**)的合成

在 15 mL 耐压玻璃反应瓶中分别加入 31 mg $Cd(NO_3)_2\cdot 4H_2O$ (0.1 mmol) 和 19 mg 配体 Htba (0.1 mmol), 以 2 mL DMF 和 3 mL 去离子水为溶剂,在室温下搅拌 15 min 后,将反应瓶放入 120 ℃烘箱反应 48 h,缓慢降温至室温,有大量无色粗针状晶体析出, 产率 79%(基于配体)。元素分析按 $C_{18}H_{20}CdN_6O_8$ 计算理论值(%):C 38.55,H 3.59,N 14.99;实测值(%):C 38.53,H 3.62,N 14.92;IR (KBr,cm^{-1}):3 277(br),3 117(m),1 558(s),1 364(s),987(m),768(s)。

1.3 晶体结构测定与解析

选取尺寸为 0.26 mm×0.24 mm×0.20 mm (**1**)和 0.30 mm×0.25 mm×0.18 mm (**2**)的配合物单晶,采用 Bruker SMART APEX Ⅱ CCD 单晶衍射仪, 分别在 293(2)和 296(2) K 下以石墨单色化的 Mo $K\alpha$ 射线(λ=0.071 073 nm)作为入射光源,以 φ-ω 扫描方式收集衍射数据。利用 SAINT(Bruker 2007)软件对所收集的数据进行还原和原始晶胞参数校正[18]。使用 SHELXS-97 和 SHELXL-2014/7 软件进行单晶数据的解析和结构精修[19-20],化合物初始结构模型的非氢原子由直接法得到,并采用全矩阵最小二乘法对化合物结构的原子坐标和各向异性参数进行精修,所有氢原子由理论加氢得到。配合物 **1** 和 **2** 的晶体学和精修参数见表 1,部分键长和键角参数见表 2。

CCDC:1537384,**1**;1537385,**2**。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构解析

2.1.1 $\{[Cd(Htta)_2(H_2O)_2]\cdot 2H_2O\}_n$ (**1**)的晶体结构

X 射线单晶衍射分析表明,配合物 **1** 的中心 Cd(Ⅱ)离子处于 6 配位的畸变八面体配位环境 CdN_2O_4 (图 1),2 个 N 原子来自 2 个不同 $Htta^-$配体的三氮唑基团,Cd1-N3 键长为 0.230 5 nm;2 个 O 原子来自另外 2 个 $Htta^-$配体的羧基 O 原子,Cd1-O2 键长为 0.227 9 nm; 另外 2 个 O 原子来自配位的水分子,Cd1-O5 键长为 0.236 7 nm。另外,每个不对称单元中还有 1 个游离水分子。每个 $Htta^-$配体都以[1,2,4]-三氮唑 4 号位的 N3 原子与 1 个 Cd(Ⅱ)离子配位,苯环上处于三氮唑邻位的羧基以其中 1 个 O 原子与第 2 个 Cd(Ⅱ)离子配位, 而苯环上处于三氮

表 1　配合物 1 和 2 的晶体学和精修参数

Table 1　Crystallographic and structure refinement data for 1 and 2

	1	2
Empirical formula	$C_{20}H_{20}CdN_6O_{12}$	$C_{18}H_{20}CdN_6O_8$
Formula weight	648.8	560.80
Crystal system	Triclinic	Orthorhombic
Space group	$P\bar{1}$	*Pbca*
a / nm	0.668 88	0.685 64
b / nm	0.724 79	1.328 46
c / nm	1.238 27	2.247 8
α / (°)	79.141	90
β / (°)	88.279	90
γ / (°)	83.734	90
Volume / nm^3	0.586 01	2.047 4
Z	1	4
D_c / ($g\cdot cm^{-3}$)	1.839	1.819
F(000)	326	1 128
Unique data (R_{int})	1 968 (0.017 4)	2 549 (0.036 3)
Restraint, parameter	0, 182	0, 167
Final *R* indices [$I>2\sigma(I)$]	R_1=0.020 9, wR_2=0.049 9	R_1=0.021 7, wR_2=0.054 1
Goodness-of-fit on F^2	1.057	1.128
Largest diff. peak and hole / ($e\cdot nm^{-3}$)	350, −300	570, −660

表 2　配合物 1 和 2 的部分键长(nm)和键角(°)

Table 2　Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) for complexes 1 and 2

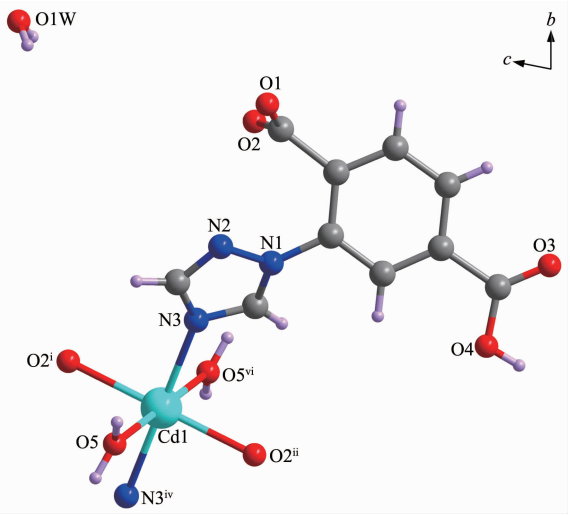
1					
Cd(1)-O(2)^{i}	0.227 9(13)	Cd(1)-O(5)	0.236 7(17)	Cd(1)-N(3)	0.230 5(17)
O(2)^{i}-Cd(1)-O(5)	84.30(6)	O(2)^{ii}-Cd(1)-N(3)	90.23(6)	N(3)-Cd(1)-O(5)	91.09(6)
O(2)^{ii}-Cd(1)-O(5)	95.70(6)	O(2)^{i}-Cd(1)-N(3)	89.77(6)	N(3)^{iii}-Cd(1)-O(5)	88.91(6)
2					
Cd(1)-O(3)	0.233 3(11)	Cd(1)-O(4)	0.228 5(11)	Cd(1)-N(3)	0.228 5(13)
O(4)-Cd(1)-N(3)	89.75(4)	O(4)-Cd(1)-O(3)	87.91(4)	N(3)-Cd(1)-O(3)	91.16(4)
O(4)-Cd(1)-N(3)^{i}	90.25(4)	O(4)-Cd(1)-O(3)^{i}	92.09(4)	N(3)^{i}-Cd(1)-N(3)	180

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

唑间位的羧基由于空间距离和位阻的原因没有参与配位。刚性的 $Htta^-$配体以 μ_2 桥联方式连接 2 个 Cd(Ⅱ)离子，使配合物拓展成一维双链高分子结构(图 2)，链上相邻 2 个 Cd(Ⅱ)离子之间的距离为 0.724 8 nm。如图 3 所示,配合物 **1** 分子中含有羧基氧原子、配位水和游离水,在相邻分子之间形成了 5 种不同键长的 O–H…O 型氢键,氢键的键长和键角参数见表 3。在配合物 **1** 的晶体中,相邻的一维链通过分子间氢键连接起来,在空间内拓展成三维网状超分子结构(图 3)。

2.1.2　$[Cd(tba)_2(H_2O)_4]$ (**2**)的晶体结构

配合物 **2** 的分子结构见图 4,中心 Cd(Ⅱ)离子为 6 配位(CdN_2O_4)八面体配位构型。配体 tba^-以[1,2,4]-三氮唑的 4 号位 N 原子与金属 Cd(Ⅱ)配位,Cd1-N3 键长为 0.228 5 nm;Cd(Ⅱ)离子还与 4 个水分子配位,Cd1-O3 和 Cd1-O4 的键长分别为 0.233 3 和 0.228 5 nm。有趣的是,配体 Htba 的羧基已经去质子化,但没有与 Cd(Ⅱ)离子配位,而 4 个 H_2O 分子则



Symmetry codes: i −x, −y, 1−z; ii x, −1+y, z; iv −x, −1−y, 1−z

图 1 配合物 **1** 中 Cd(Ⅱ)离子的配位环境

Fig.1 Coordination environment of Cd(Ⅱ) ion in complex **1**

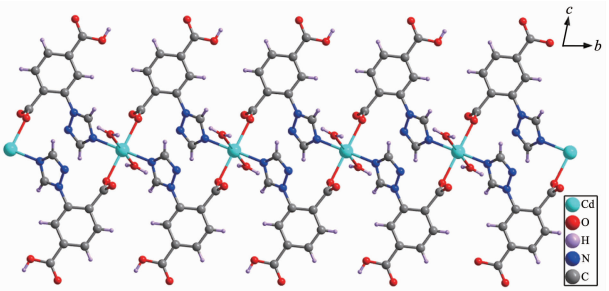


图 2 配合物 **1** 的一维链状结构

Fig.2 1D chain structure of complex **1**

优先与中心 Cd(Ⅱ)离子配位。原因可能是,处于间位的 COO^-由于空间位置的关系无法与 Cd(Ⅱ)离子形成配位键。配合物 **2** 分子的特点是分子内正负电荷分布在 3 个点上,即 2 个正电荷集中在中心 Cd(Ⅱ)上,2

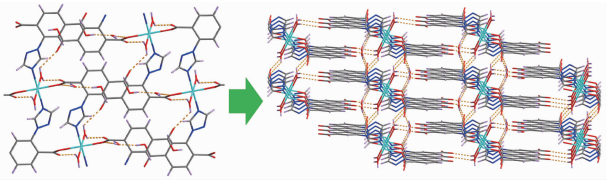
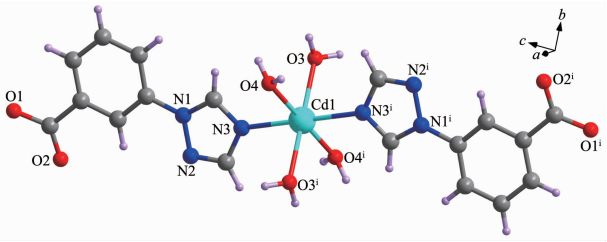


图 3 配合物 **1** 分子间氢键作用和由氢键构筑的三维超分子结构

Fig.3 Intermolecular hydrogen bonding interaction and 3D supramolecular frameworks of **1** constructed by hydrogen bonds



Symmetry codes: i −x, 1−y, −z

图 4 配合物 **2** 中 Cd(Ⅱ)离子的配位环境

Fig.4 Coordination environment of Cd(Ⅱ) ion in complex **2**

个负电荷则分别分布在两端的羧基负离子上。这样的电荷分布可能会对配合物分子在空间内的堆积产生影响,Cd(Ⅱ)离子与周围 COO^-负离子的最小距离为 0.399 5 nm(O…Cd)。

配合物 **2** 分子中的 4 个配位水分子和 2 个未配位的羧基负离子使分子间形成了 4 种不同键长的 O–H…O 型氢键(氢键参数见表 3),这些氢键均以配位水分子为氢供体, 以羧基氧原子为氢受体,而且每个羧基分别与 3 个不同方向的水分子形成氢键(图 5)。如图 6 所示,配体 tba^-的苯环(Cg6)和与

表 3 配合物 1 和 2 的氢键参数

Table 3 Structural parameters of hydrogen bonds for complexes 1 and 2

D–H…A	*d*(D-H) / nm	*d*(H…A) / nm	*d*(D…A) / nm	∠DHA / (°)
		1		
O4–H4…O1W	0.082	0.176 2	0.257 3	169.76
O5–H5A…O1	0.085	0.218 7	0.288 2	138.93
O5–H5B…O3	0.085	0.239 4	0.297 5	126.09
O1W–H1WA…O2	0.085	0.191 6	0.276 5	176.29
O1W–H1WB…O1	0.085	0.192 5	0.276 8	171.05
		2		
O3–H3A…O1	0.080 7	0.196 5	0.276 8	173.01
O4–H4A…O2	0.084 8	0.190 7	0.274 4	169.06
O4–H4B…O1	0.077 7	0.197 7	0.274 7	171.01
O3–H3B…O1	0.085 5	0.191 6	0.277 0	177.11

之相邻的 2 个 tba^-的三唑五元环 (Cg5) 之间存在 π 电子体系的重叠,三唑五元环与相邻的 2 个苯环之间的中心距离分别为 0.354 7 和 0.377 3 nm, 两平面之间距离为 0.333 8 nm,分子间 π-π 相互作用模式可简化为$(\cdots Cg5\cdots Cg6\cdots Cg5\cdots Cg6\cdots)_n$。分子间较强的 π-π 相互作用使配合物 **2** 分子在空间内呈现出层状交错堆积[6]。配合物 **2** 通过分子间大量的 O–H…O 氢键和 π-π 相互作用继续组装成稳定的三维超分子结构(图 5)。

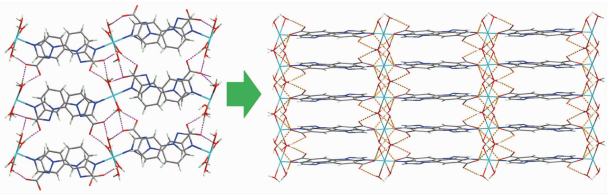
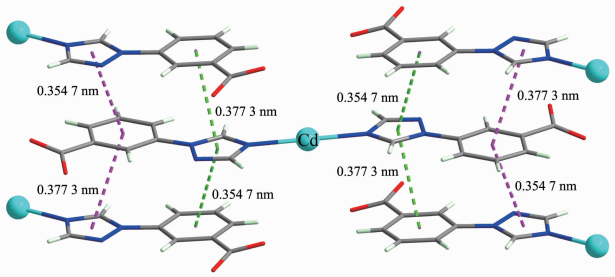


图 5　配合物 **2** 分子间氢键作用和由氢键构筑的三维超分子结构

Fig.5　Intermolecular hydrogen bonding interaction and 3D supramolecular frameworks of **2** constructed by hydrogen bonds



Coordinated water molecules are omitted for clarity

图 6　配合物 **2** 分子间相邻芳香环之间的 π-π 相互作用

Fig.6　π-π interactions between adjacent aromatic fragments in complex **2**

由配合物 **1** 和 **2** 的单晶结构还可以发现,配体 H_2tta 由于苯环邻位羧基的引入而产生较大位阻,导致苯环与三氮唑五元环通过 C3-N1 键发生大幅度扭转(二面角 40.327°),二者之间的共轭程度较低。相比之下, 配体 Htba 的苯环与三氮唑五元环几乎处于同一平面上(二面角 3.972°),因此整个分子可视为一个大的共轭体系。配体 H_2tta 和 Htba 分子中苯环与三氮唑五元环的共面性不仅影响到配合物的配位模式,而且还会影响到晶体在空间内堆积。

2.2　X 射线粉末衍射

图 7 为配合物 **1** 和 **2** 的 X 射线粉末衍射图。通过对比可以发现,配合物 **1** 和 **2** 的 X 射线粉末衍射测试图样与它们的 X 射线单晶衍射数据模拟图样一致(使用 Mercury 3.3 软件模拟),表明合成的配合物样品为纯相。

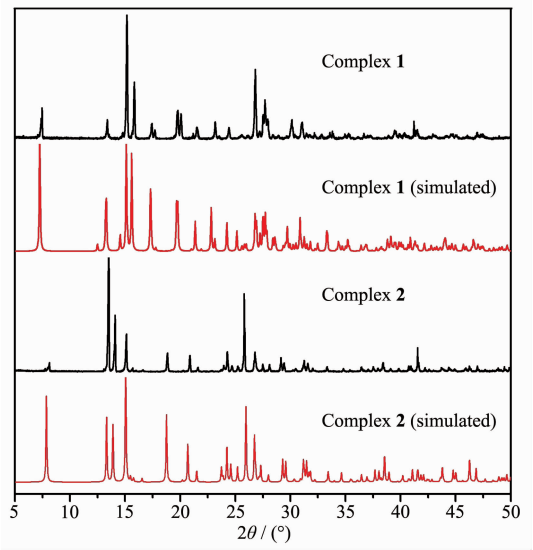


图 7　配合物 **1** 和 **2** 的 X 射线粉末衍射图

Fig.7　PXRD patterns of complexes **1** and **2**

2.3　红外和紫外光谱

配合物 **1** 和 **2** 的红外光谱见图 8。由配合物 **1** 的红外光谱图可知, 在 3 150 cm^{-1} 处中等强度的尖峰为苯环和三氮唑环的 C-H 伸缩振动吸收峰。位于 1 630 和 1 553 cm^{-1} 处 2 个强吸收峰为羧基的 C=O 不对称伸缩振动吸收峰[12],分别对应配体分子上与三唑基团处于邻位的羧基(配位)和处于间位的羧基(未配位), 而这 2 个羧基的对称振动吸收峰则分别位于 1 410 和 1 340 cm^{-1} 处。配合物 2 的红外光谱显示,苯环和三氮唑环的 C-H 伸缩振动吸收峰出现在 3 117 cm^{-1}; 羧基的不对称和对称伸缩振动吸收峰分别出现在 1 558 和 1 364 cm^{-1} 处。

以 CH_3OH 为溶剂在室温下对配体和配合物进行光谱扫描,结果见图 9。如图 9(a)所示,配体 H_2tta

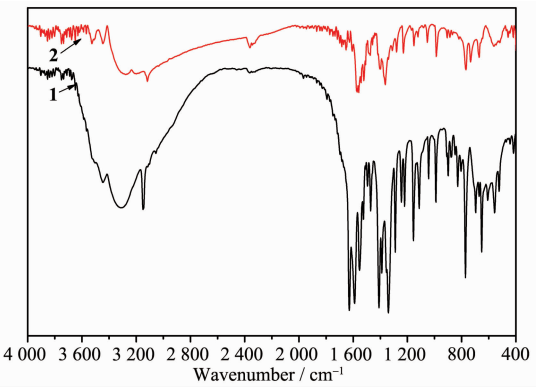


图 8　配合物 **1** 和 **2** 的红外光谱图

Fig.8　IR spectra of complexes **1** and **2**

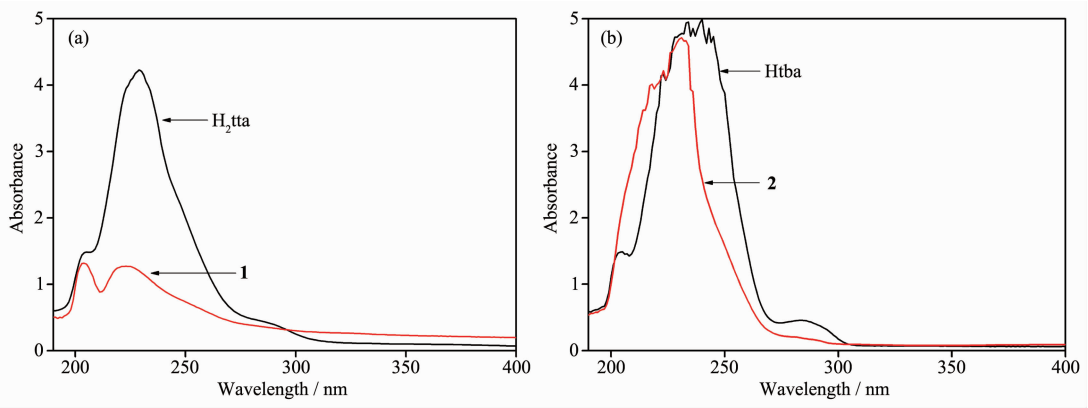


图 9 配合物和配体的紫外吸收光谱

Fig.9 UV absorption spectra of the complexes and ligands

和配合物 **1** 都有位于 204 nm 处的吸收带，可归属为苯环的 E_2 带吸收峰[21-22]；配体 H_2tta 位于 229 nm 的强吸收带可指认为苯环 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁引起的 K 带吸收峰；然而，配合物 **1** 的 K 带吸收峰蓝移至 223 nm 处。另外，配体 H_2tta 在大约 280 nm 处有一个弱的吸收带，可能是由三氮唑基团 C=N 的 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁引起的[22]。配合物 **1** 在溶剂中的溶解度小是导致其吸收强度弱的一个重要因素。如图 9(b)所示，配体 Htba 在 240 nm 处有一个强而宽的吸收带，可指认为苯环 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁引起的 K 带吸收峰，在配合物 **2** 光谱中该吸收带蓝移至 230 nm 处。配体 Htba 在 284 nm 处还有一个弱的吸收峰，可归属为三氮唑基团 C=N 的 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁吸收峰，该吸收峰在配合物 **2** 的光谱中几乎消失，可能是由于 N 原子的 n 电子参与形成 Cd-N 配位键引起的。

2.4 荧光光谱

图 10 为室温下配合物 **1** 和 **2** 在固态时的荧光发射光谱。当激发波长为 320 nm 时，配合物 **1** 在

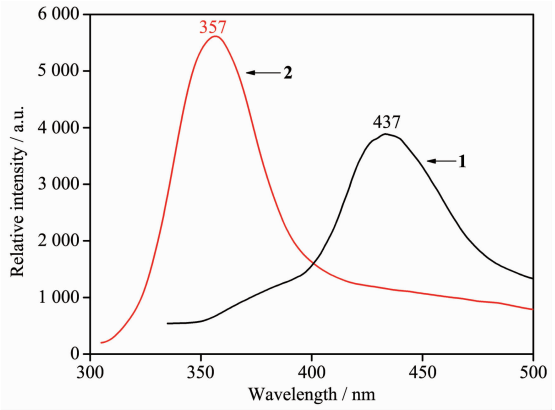


图 10 配合物 **1** 和 **2** 的固态荧光光谱

Fig.10 Emission spectra for complexes **1** and **2** in the solid state

437 nm 处有一个强的荧光发射峰；当激发波长为 290 nm 时，配合物 **2** 在 357 nm 处有最强的荧光发射峰。Cd(Ⅱ)离子具有 d^{10} 闭壳层电子结构，发生金属与配体之间荷移跃迁的概率很小[16]。因此，配合物 **1** 和 **2** 的荧光发射光谱最有可能是配体内部芳环的 $\pi^*\rightarrow\pi$ 电子跃迁导致的发光，这种现象在镉的配位聚合物中经常出现[23-24]。

3 结 论

以 2-[1,2,4]-三唑对苯二甲酸(H_2tta)为桥联配体合成了一维配位聚合物$\{[Cd(Htta)_2(H_2O)_2]\cdot 2H_2O\}_n$ (**1**)，配合物 **1** 的一维链继续通过分子间氢键构筑成三维网状结构；以 3-[1,2,4]-三唑苯甲酸(Htba)为配体合成了零维配合物$[Cd(tba)_2(H_2O)_4]$ (**2**)，配合物 **2** 通过分子间大量的 O–H…O 氢键和 π-π 相互作用组装成稳定的三维超分子结构。单晶结构显示，配体 H_2tta 分子中苯环与三氮唑五元环通过 C3-N1 键发生大幅度扭转，配体 Htba 分子中苯环与三氮唑五元环几乎处于同一平面。另外，还对配合物 **1** 和 **2** 的红外光谱、紫外光谱和荧光光谱性质进行了表征，配合物 **1** 和 **2** 分别在 437 和 357 nm 处有强的荧光发射峰。

参考文献：

[1] Du P Y, Su J, Lü Rui, et al. *Polyhedron*, **2016**,**115**:86-91

[2] Furukawa H, Cordova K E, O′Keeffe M, et al. *Science*, **2013**, **341**(6149):1230444(14 pages)

[3] Wang Y L, Fu J H, Wei J J, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2012**, **12**:4663-4668

[4] Chang H N, Liu Y G, Hao Z C, et al. *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **2016**,**26**:855-863

[5] Chen D Y, Zou J H, Li W X, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2014**,**40**:35-38

[6] Dojer B, Pevec A, Jaglicic Z, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2016**, **446**:124-131

[7] Chai W X, Song L, Lin J, et al. *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **2012**,**22**:1263-1270

[8] WANG Jing-Lin(王璟琳), 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

[9] Mitra A, Clark R J, Hubley C T, et al. *Supramol. Chem.*, **2014**,**26**:296-301

[10]Wang K M, Du L, Ma Y L, et al. *Transition Met. Chem.*, **2016**,**41**:573-580

[11]He W, Wang B, Xue B. *Transit. Met. Chem.*, **2008**,**33**:399-403

[12]Tan X W, Li C H, Chen Z H, et al. *Chin. J. Struct. Chem.*, **2016**,**35**:1967-1971

[13]Du M, Li C P, Chen M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**,**136**: 10906-10909

[14]Mu Y H, Ge Z W, Li C P. *Inorg. Chem. Commun.*, **2014**,**48**: 94-98

[15]Li T, Liu X, Huang Z P, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2014**, **39**:70-74

[16]Roy B, Mukherjee S, Mukherjee P S. *CrystEngComm*, **2013**, **15**:9596-9602

[17]Wen G L, Liu D F, Wang F W, et al. *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **2016**,**26**:799-805

[18]*SMART, SAINT, and XPREP, Area Detector and Data Integration and Reduction Software*, Bruker Analytical Instruments Inc., Madison WI, **1995**.

[19]Sheldrick G M. *SHELXL*-97, *Program for X-ray Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Germany, **1997**.

[20]Sheldrick G M. *Acta Crystallogr. Sect. A*, **2015**,**A71**:3-8

[21]DONG Yu-Wei(董玉伟), FAN Rui-Qing(范瑞清), WANG Ping(王平), et al. *Spectrosc. Spectr. Anal.*(光谱学与光谱分析), **2013**,**33**(2):481-485

[22]ZHAO Yao-Xing(赵瑶兴), SUN Xiang-Yu(孙祥玉). *Spectral Analysis of Organic Molecular Structure*(有机分子结构光谱鉴定). Beijing: Science Press, **2010**.

[23]Singh R, Bharadwaj P K. *Cryst. Growth Des.*, **2013**,**13**:3722-3733

[24]Wang K, Zou H H, Chen Z L, et al. *Dalton Trans.*, **2014**,**43**: 12989-12995