第 35 卷第 9 期
2019 年 9 月

无 机 化 学 学 报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY

Vol.35 No.9
1579-1585

1,2,4-苯三甲酸与 2,2-联吡啶构筑的银(Ⅰ)和镉(Ⅱ)配合物的合成、晶体结构、热稳定性及荧光性质

杨洪利 陈 芳 张 丹 贺 雄 张秀清*

(桂林理工大学化学与生物工程学院,广西电磁化学功能重点实验室,桂林 541004)

摘要: 通过 pH 调控的水热法合成了 2 种配合物[Ag(H_2btc)(bpy)] (**1**)和[Cd(Hbtc)(bpy)(H_2O)$_2$]$_n$ (**2**) (H_3btc=1,2,4-苯三甲酸,bpy=2,2′-联吡啶),并通过 X 射线单晶衍射、红外光谱、热重分析、荧光光谱进行了表征与性质研究。结果表明,配合物 **1** 为零维的单核小分子结构,配合物 **2** 为一维的链状结构。荧光研究表明,这 2 种配合物均具有荧光性质。

关键词: 1,2,4-苯三甲酸; 2,2′-联吡啶; 晶体结构; 荧光性质

中图分类号: O614.122; O614.24+2 **文献标识码**: A **文章编号**: 1001-4861(2019)09-1579-07

DOI: 10.11862/CJIC.2019.193

Syntheses, Crystal Structures, Thermal Stabilities and Fluorescence Properties of Silver(Ⅰ) and Cadmium(Ⅱ) Complexes Based on 1,2,4-Benzenetricarboxylic Acid and 2,2′-Bipyridine

YANG Hong-Li CHEN Fang ZHANG Dan HE Xiong ZHANG Xiu-Qing*

(*College of Chemistry and Bioengineering, Guangxi Key Laboratory of Electrochemical and Magnetochemical Functional Materials, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi* 541004, *China*)

Abstract: Two complexes, [Ag(H_2btc)(bpy)] (**1**) and [Cd(Hbtc)(bpy)(H_2O)$_2$]$_n$ (**2**) (H_3btc=1,2,4-benzenetricarboxylic acid, bpy=2,2′-bipyridine), were synthesized under pH-controlled hydrothermal conditions and characterized by X-ray single crystal diffraction, IR spectra, thermal gravimetric analysis (TGA) and fluorescence spectroscopy. The results show that complex **1** is a zero-dimensional mononuclear small molecule structure, and **2** is a one-dimensional chain structure. Fluorescence studies showed that both complexes have fluorescent properties. CCDC: 1872165, **1**; 1872166, **2**.

Keywords: 1,2,4-benzenetricarboxylic acid; 2,2′-bipyridine; crystal structures; fluorescence

过渡金属配合物可以在光、电、磁、气体吸附与储存以及生物医药等方面发挥重大的作用[1-10],因此它一直受到众多科学研究者的关注。羧基是构筑过渡金属配合物的重要官能团之一,其可以通过单齿、螯合和桥联等多种配位方式来构筑多种结构,因此羧酸配体是重要的过渡金属配合物构筑单元,也受到了研究者们的高度重视。此外,有机羧酸配体的构象灵活性对最终结构的维数和拓扑结构的确定也起着决定性的作用。

具有多种配位模式的有机多羧酸配体是构建配合物的优良选择,因为它们可以用于设计与合成从零维到多维等多种空间结构类型的晶体,其结构的复杂性与多样性受到了广泛关注[11-12]。之前我们曾报道了使用 1,2,4-苯三甲酸(H_3btc)作为主配体,通过 pH 调控的水热合成法合成出了一种一维链状结构 Mn(Ⅱ)配合物,并探讨了它的荧光与磁性性质[13]。作

收稿日期:2019-03-11。收修改稿日期:2019-06-07。

广西电磁化学功能物质重点实验室资助项目(No.EMFM20161102)和广西壮族自治区自然科学基金(No.2017GXNSFAA198268)资助。

*通信联系人。E-mail:glutchem@163.com

为工作的延续，我们又陆续合成出了 2 种新颖的基于 H_3btc 的配合物[Ag(H_2btc)(bpy)] (**1**)和[Cd(Hbtc)(bpy)(H_2O)$_2$]$_n$ (**2**)(bpy=2,2′-联吡啶),并用 X 射线单晶衍射仪测定了晶体结构,对其进行了红外光谱、热重分析以及荧光性质的研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂包括 H_3btc (AR，郑州阿尔法化工有限公司),bpy、八水合硫酸镉(AR,成都市科龙化工试剂厂),硝酸银(AR,广州市金珠江化学有限公司立新化工厂),三乙胺(AR,西陇化工股份有限公司)。

所用仪器有 Agilent G8910A CCD 单晶衍射仪,美国安捷伦公司;Spectrum One FT-IR Spectrometer 傅里叶变换红外光谱仪,KBr 压片，美国 PerkinElmer 公司;TGA Q600 热重分析仪，日本 TA 公司;F-4600 荧光光谱仪,日本 Hitachi 公司。

1.2 配合物的合成

1.2.1 配合物[Ag(H_2btc)(bpy)] (**1**)的合成

称取 H_3btc(0.2 mmol,0.042 0 g)、bpy(0.2 mmol,0.031 2 g)、硝酸银(0.2 mmol,0.033 9 g)加入到 25 mL 的带有聚四氟乙烯衬底的水热反应釜中,并加入 15 mL 蒸馏水,以及滴加 2 滴三乙胺,将反应釜放入 393 K 烘箱中反应 72 h。自然降温,冷却后开釜,得到白色粒状晶体。产率为 38%(以金属原子 Ag 为基准)。元素分析按 $C_{19}H_{13}AgN_2O_6$ 计算值(%):C 48.18,N 5.92,H 2.75;实验值(%):C 48.27,N 5.86,H 2.71。IR(KBr,cm^{-1}):3 441(b),1 707(s),1 660(w),1 585(m),1 547(m),1 468(s),1 370(s),1 234(m),1 180(m),905(w)。

1.2.2 配合物[Cd(Hbtc)(bpy)(H_2O)$_2$]$_n$ (**2**)的合成

称取 H_3btc(0.2 mmol,0.042 0 g)、bpy(0.2 mmol,0.031 2 g)、八水合硫酸镉(0.2 mmol,0.153 8 g)加入到 25 mL 的带有聚四氟乙烯衬底的水热反应釜中,并加入 15 mL 蒸馏水,以及滴加 3 滴三乙胺,将反应釜放入 393 K 烘箱中反应 72 h。自然降温,冷却后开釜,过滤静置 1 个月后得到无色针状晶体。产率为 31%(以 H_3btc 为基准)。元素分析按 $C_{19}H_{16}CdN_2O_8$ 计算值(%):C 44.47,N 5.46,H 3.12;实验值(%):C 44.39,N 5.49,H 3.17。IR(KBr,cm^{-1}):3 417(b),3 159(b),1 588(m),1 479(w),1 436(w),1 370(m),1 120(s),768(m),650(w),618(w)。

1.3 配合物的晶体结构测定

晶体的 X 射线衍射数据收集采用美国 Agilent Technologies 公司的 G8910A CCD 面探单晶衍射仪。在常温情况下,用 Mo $K\alpha$ 辐射(λ=0.071 073 nm),以 ω 扫描的方式来收集所有衍射点数据,使用 CryAlis pro 程序还原原始数据,全部数据均进行 Lp 因子校正和经验吸收校正[14-15]。先用 SHELXS[16a]中的直接法解出粗结构,再用 SHELXL 程序[16b]对非氢原子坐标及其各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法精修[16c]。所有氢原子坐标均由理论加氢而得。整个结构修正过程在 OLEX2[17]平台上完成。配合物 **1** 和 **2** 的晶体参数表见表 1,主要的键长键角见表 2。

CCDC:1872165,**1**;1872166,**2**。

表 1 配合物 1 和 2 的晶体学和结构修正数据

Table 1 Crystallography and structure parameters of complexes 1 and 2

Complex	**1**	**2**
Empirical formula	$C_{19}H_{13}AgN_2O_6$	$C_{19}H_{16}CdN_2O_8$
Formula weight	473.18	512.74
Temperature / K	293(2)	293(2)
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	$P\bar{1}$	*Ia*
a / nm	0.820 32(9)	0.759 24(4)
b / nm	0.904 91(10)	2.799 52(15)
c / nm	1.238 29(14)	0.970 85(5)
α / (°)	96.485(9)	
β / (°)	95.535(5)	112.158(6)
γ / (°)	110.956(10)	
V / nm^3	0.843 59(17)	1.911 1(2)
Z	2	4

续表 1

$F(000)$	472	1 204
D_c / (g·cm^{-3})	1.863	1.782
μ / mm^{-1}	1.24	1.20
θ range / (°)	3.8~27.6	4.1~24.5
Reflection measured, independent reflection	5 389, 3 000	5 812, 2 784
Observed reflection [$I>2\sigma(I)$]	2 411	2 539
R_{int}	0.026	0.043
R_1 [$I>2\sigma(I)$]	0.036	0.036
wR_2 (all data)	0.076	0.080
GOF	1.03	1.02
$(\Delta\rho)_{min}$, $(\Delta\rho)_{max}$ / (e·nm^{-3})	−420, 370	−560, 560

表 2　配合物 1 和 2 的部分键长和键角

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

			1		
Ag1-N1	0.227 8(3)	Ag1-N2	0.235 2(3)	Ag1-O1	0.222 5(2)
N1-Ag1-N2	71.84(10)	O1-Ag1-N1	150.50(10)	O1-Ag1-N2	135.42 (10)
			2		
Cd1-O4	0.227 5(5)	Cd1-O7	0.232 0(6)	Cd1-N1	0.231 1(6)
Cd1-N2	0.237 6(6)	Cd1-O8	0.225 0(6)	Cd1-O1^{i}	0.234 6(5)
O4-Cd1-N2	90.6(2)	O7-Cd1-O1^{i}	75.2(2)	O8-Cd1-O1^{i}	78.6(2)
O4-Cd-O7	85.2(2)	O8-Cd1-O4	90.7(2)	N1-Cd1-N2	70.6(2)
O4-Cd1-N1	98.5(2)	O8-Cd1-N2	93.0(2)	N1-Cd1-O7	88.1(2)
O4-Cd-O1^{i}	152.93(19)	O8-Cd1-O7	109.1(2)	N1-Cd1-O1^{i}	99.3(2)
O7-Cd1-N2	157.5(2)	O8-Cd1-N1	161.2(2)	O1^{i}-Cd1-N2	114.5(2)

Symmetry code: ^{i} −1+x, +y, +z for **2**.

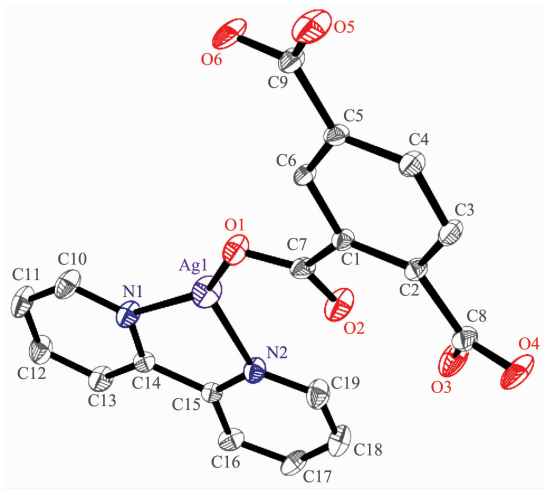
2　结果与讨论

2.1　配合物的晶体结构描述

2.1.1　配合物 **1** 的晶体结构描述

配合物 **1** 的分子结构如图 1 所示。晶体结构解析表明，其最小结构单元包含 1 个 Ag(Ⅰ)离子，1 个 H_2btc^-和 1 个 bpy 中性分子。仅脱去 1 个质子的 H_2btc^-通过 1 个羧基氧原子单齿配位，中性 bpy 配体通过 2 个氮原子双齿螯合配位。Ag1 分别与来自 H_2btc^-的 1 个氧原子(O1)和 1 个 bpy 中性分子的 2 个氮原子(N1,N2)配位，3 个配位原子在 Ag1 周围形成了平面三角形构型。

由图 2 所示，在三维空间结构中，分子与分子之间存在一定程度的 $\pi\cdots\pi$ 堆积作用，由相互平行的 Cg(1)环(由 C1-C2-C3-C4-C5-C6 组成的苯环)与 Cg(2)环(由 C1^{i}-C2^{i}-C3^{i}-C4^{i}-C5^{i}-C6^{i} 组成的苯环)之间形成



Ellipsoid probability level: 30 %; Hydrogen atoms are omitted for clarity

图 1　配合物 **1** 的结构图

Fig.1　Crystal structure of complex **1**

表 3 配合物 **1** 的氢键键长和键角

Table 3 Hydrogen bond parameters of complex 1

D–H···A	*d*(D-H) / nm	*d*(H···A) / nm	*d*(D···A) / nm	∠DHA / (°)
O6–H6···O4^{ii}	0.082	0.185	0.265 9(3)	167.2
O3–H3···O2	0.082	0.160	0.239 9(4)	162.3

Symmetry codes: ^{ii} −1+*x*, −1+*y*, +*z*.

(Symmetry code:^{i} −*x*,1−*y*,2−*z*)。其中,Cg(1)环的质心坐标为:−0.069 00,0.634 7,0.917 0,Cg(2)环的质心坐标为:0.069 00,0.365 3,1.083 0,环中心之间的距离为 0.375 5 nm,二面角为 0°。另外,如图 3 所示,配合物 **1** 分子之间还存在着大量的氢键作用,氢键键长键角如表 3 所示。这些相互作用构筑了该配合物的三维空间结构。

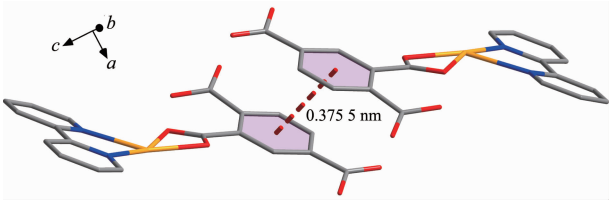


图 2 配合物 **1** 分子间的 π···π 堆积相互作用

Fig.2 π···π stacking interaction between molecules of complex **1**

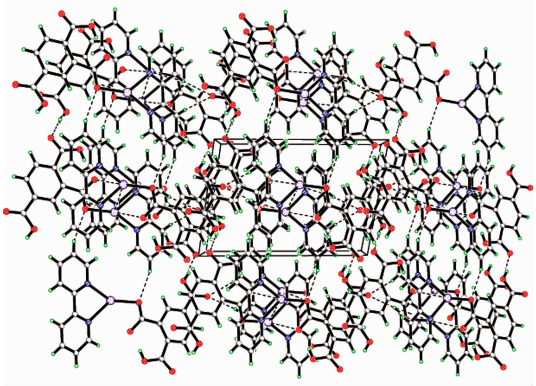


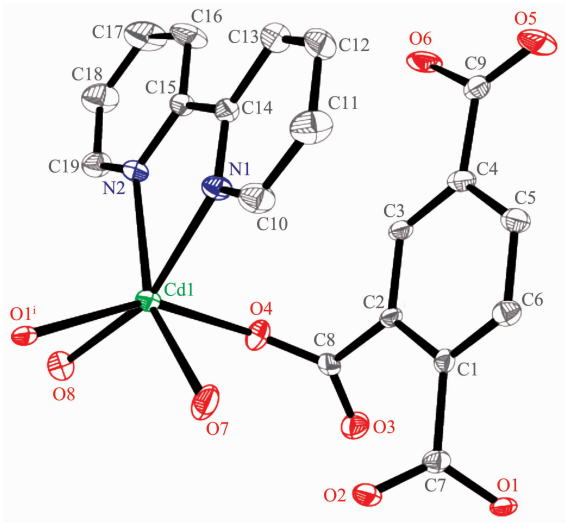
图 3 配合物 **1** 的三维堆积图

Fig.3 Three-dimensional packing diagram of complex **1**

2.1.2 配合物 **2** 的晶体结构描述

配合物 **2** 的分子结构如图 4 所示。晶体结构解析表明,其最小结构单元包含 1 个 Cd(Ⅱ)离子,1 个 $Hbtc^{2-}$,1 个 bpy 中性分子和 2 个配位水分子。脱去 2 个质子的 $Hbtc^{2-}$的羧基采用单齿配位的方式,中性 bpy 配体通过 2 个氮原子双齿螯合配位。Cd1 分别与 $Hbtc^{2-}$羧基的 2 个氧原子 (O1^{i},O4),1 个 bpy 中性分子的 2 个氮原子(N1,N2)和 2 个水分子(O7,O8)配位,6 个配位原子构成了畸变的八面体构型,O7,O8,N1,N2 组成赤道平面,O1A 和 O4 呈轴向分布,赤道平面平均偏离 0.014 0 nm。

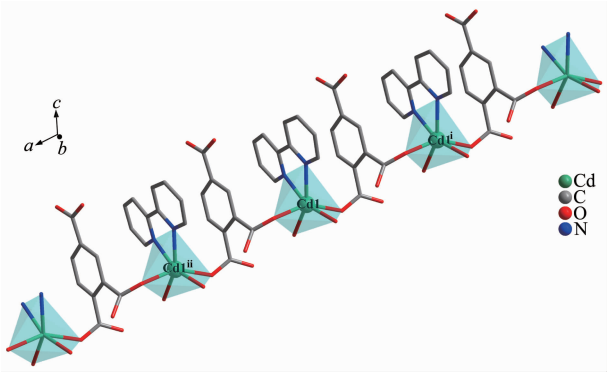
如图 5 所示,通过 $Hbtc^{2-}$的双齿桥联的作用,配合物 **2** 形成了一维链状结构,链内邻近 Cd···Cd 之间的距离为 0.759 2 nm。另外,链与链之间通过未脱去质子的羧基以及配位水分子等形成弱的氢键作用,和范德华力等相互作用力构建了配合物 **2** 的三维空间结构(图 6),氢键的键长键角表如表 4 所示。



Ellipsoid probability level: 30%; Hydrogen atoms are omitted for clarity; Symmetry code: ^{i} *x*−1, *y*, *z*

图 4 配合物 **2** 的结构图

Fig.4 Crystal structure of complex **2**



Symmetry codes: ^{i} *x*−1, *y*, *z*; ^{ii} 1+*x*, *y*, *z*

图 5 配合物 **2** 的一维链状结构

Fig.5 One-dimensional chain structure of complex **2**

表 4　配合物 **2** 的氢键键长和键角

Table 4　Hydrogen bond lengths (nm) and bond angles (°) of complex 2

D–H···A	*d*(D-H) / nm	*d*(H···A) / nm	*d*(D···A) / nm	∠DHA / (°)
O7–H7B···O2	0.082(3)	0.194(3)	0.273 2(9)	165(7)
O8–H8B···O3^{i}	0.088	0.198	0.283 7(9)	164
O7–H7A···O5^{iii}	0.090	0.201	0.284 5(10)	155
O8–H8A···O3^{iv}	0.088	0.184	0.272 4(9)	175
O6–H6···O1^{v}	0.082	0.185	0.267 1(8)	177

Symmetry codes: ^{i} *x*−1, *y*, *z*; ^{iii} *x*−1, *y*, *z*−1; ^{iv} *x*−1/2, −*y*, *z*; ^{v} *x*, *y*, *z*+1.

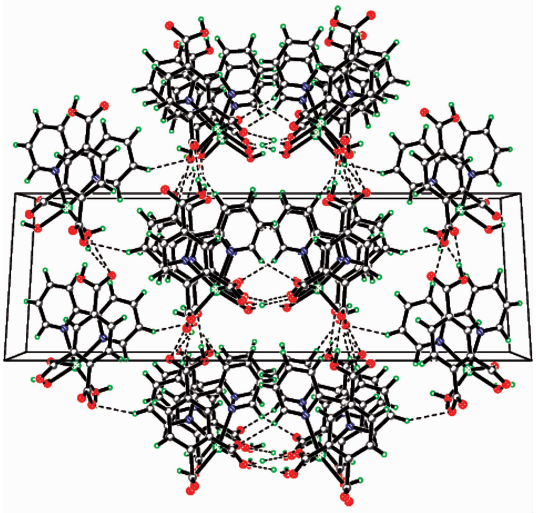


图 6　配合物 **2** 的三维堆积图

Fig.6　Three-dimensional packing diagram of complex **2**

2.2　红外光谱

根据有机羧酸类配合物的红外光谱可以对其羧基的配位方式进行判断[18-19]。结果如图 7 所示。对于 **1** 和 **2**，在 3 441、3 448 cm^{-1} 均有一个非常宽的吸收带,这是形成氢键而缔合的-OH 伸缩振动。配合物 **1** 的-COOH 特征峰 ν_{as}(OCO)、ν_{s}(OCO)分别出现在 1 585、1 370 cm^{-1} 处,其中 $\Delta\nu(\nu_{as}(OCO)-\nu_{s}(OCO))$=215 cm^{-1}，说明配合物 **1** 中的羧基存在单齿配位的方式[20]。苯环的伸缩振动出现在 1 468 cm^{-1},-C=O 的伸缩振动、-C-O 的伸缩振动分别出现在 1 707 和 1 234 cm^{-1} [21]。配合物 **2** 的-COOH 特征峰 ν_{as}(OCO)和 ν_{s}(OCO)分别出现在 1 588 和 1 370 cm^{-1} 处，其中 $\Delta\nu(\nu_{as}(OCO)-\nu_{s}(OCO))$=218 cm^{-1},说明配合物 **2** 中的羧基也存在单齿配位的方式。3 159 cm^{-1} 处的峰为 C-H 的伸缩振动，而-C-O 的伸缩振动出现在 1 120 cm^{-1} 处。

2.3　配合物 **1** 和 **2** 的热稳定性分析

为了测定配合物 **1** 和 **2** 的热稳定性，在流速为 10 mL·min^{-1} 的 N_2 保护下对其进行热重测试，升温速率为 10 K·min^{-1}，测试温度范围从 293~1 173 K。从图 8 可以看出,配合物 **1** 从 460 K 左右开始,晶体骨架开始分解坍塌，一直到 646 K 时失重曲线才开始趋于平坦,总失重率为 77.64%(理论值为 77.58%,残余产物推测为 Ag)。而从图 9 得知，配合物 **2** 在 428 K 之前，失重率为 7.84%(理论值为 7.02 %),是由于配位水分子的失去造成的。该配合物在温度达到 428 K 之后，骨架发生坍塌,H_3btc 开始分解。在

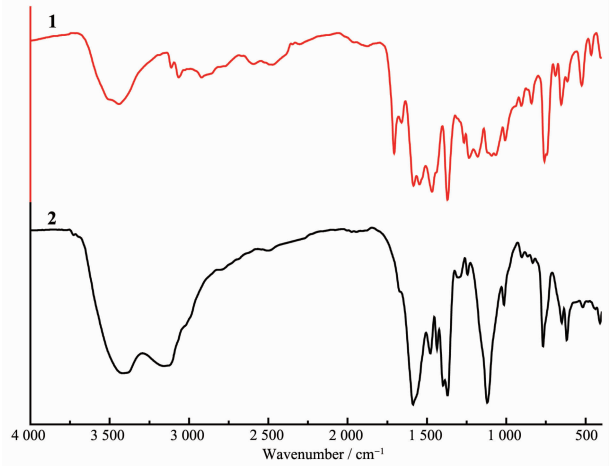


图 7　配合物 **1** 和 **2** 的红外光谱

Fig.7　IR spectra of complexes **1** and **2**

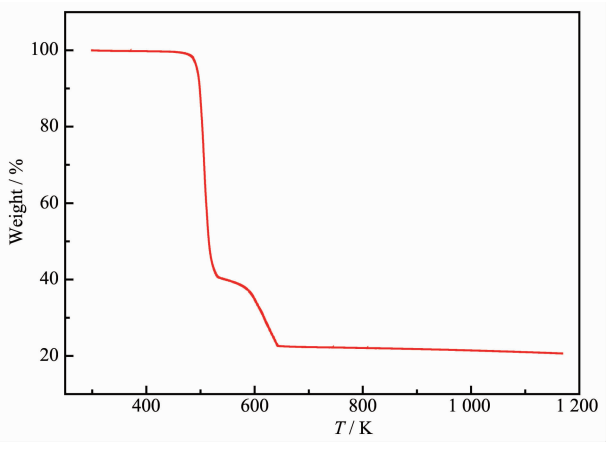


图 8　配合物 **1** 的热重曲线图

Fig.8　Thermal behavior of complex **1**

576~720 K 温度范围内,失重率为 31.92%(理论值为 30.46%),是由于 bpy 的分解造成。直至温度达到 1 173 K 时,配体仍未完全分解。

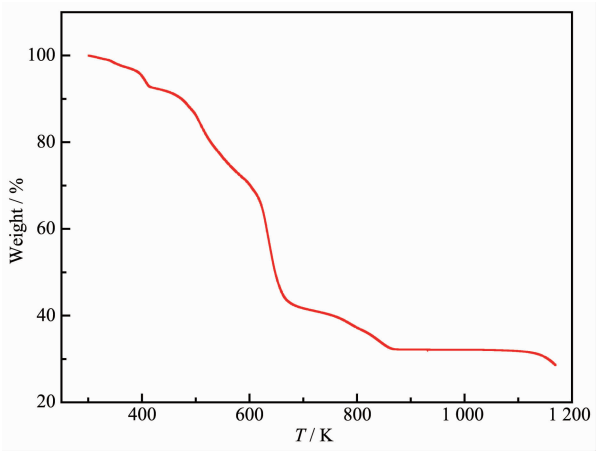


图 9 配合物 **2** 的热重曲线图

Fig.9 Thermal behavior of complex **2**

2.4 配合物 1 和 2 的荧光性能

近年来,高效发光材料特别是含 d^{10} 金属配合物发光材料得到科研工作者的重视,一方面其结构存在着一定的刚性,使其分子结构的辐射跃迁得到了较大地增强;另一方面,由于配合物分子结构的稳定性,使得该类化合物为功能型材料的应用提供了一定的保证,因此含 d^{10} 金属配合物是一类有广泛应用领域的光致发光材料[22-24]。

本文对常温下以固态形式存在的 2 种配体以及配合物 **1** 和 **2** 的荧光性能进行了研究,结果见图 10。荧光光谱表明,H_3btc 在 331 nm(λ_{ex}=260 nm)处出现了较强的荧光发射峰,主要是由于 H_3btc 配体内部的 $\pi^*\rightarrow\pi$ 电荷跃迁所致。bpy 在 489 和 546 nm

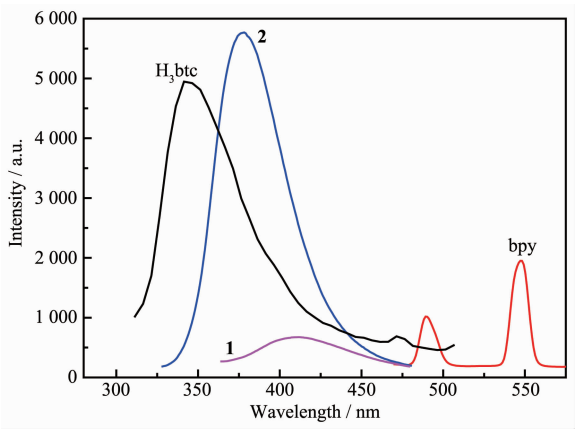


图 10 配体、配合物 **1** 和 **2** 的荧光光谱

Fig.10 Solid-state luminescent spectra of ligands, complex **1** and **2**

(λ_{ex}=331 nm)处出现 2 个较弱的荧光发射峰。而配合物 **1** 和 **2** 的最大发射峰的峰形与配体 H_3btc 相似,且均发生了明显的红移,其最大发射峰分别出现在 410 nm(λ_{ex}=330 nm)和 377 nm(λ_{ex}=279 nm)处,这可能是由于 Ag^+/Cd^{2+}的核外电子构型是 d^{10} 构型,不易发生氧化还原反应,因此配合物的荧光光谱既不是源于配体到金属的电荷转移,也不是源于金属到配体的电荷转移,配合物的荧光可能来自于配体 H_3btc 配体内部的 $\pi^*\rightarrow\pi$ 跃迁。但荧光强度均发生了明显的变化,配合物 **1** 的荧光强度明显降低,而 **2** 的荧光强度却显著增强,这可能是由于金属离子与配体 H_3btc 结合后使得结构刚性发生变化,**1** 和 **2** 的非辐射跃迁相对升高和降低造成的[25]。

3 结 论

通过水热合成法,以 H_3btc 为第一配体,bpy 为第二配体,在过渡金属 Ag(Ⅰ)和 Cd(Ⅱ)的作用下合成了新的金属有机配合物[Ag(H_2btc)(bpy)] (**1**)和[Cd(Hbtc)(bpy)(H_2O)$_2$]$_n$ (**2**),用 X 射线单晶衍射仪测定了配合物的单晶结构,并对它们进行了红外光谱、热重分析和荧光性质的表征。配合物 **1** 和 **2** 均具有良好的热稳定性。荧光测试结果表明,**1** 和 **2** 均具有荧光性,为荧光材料的研究提供了一定的基础。

参考文献:

[1] LI Yu(黎彧), ZOU Xun-Zhong(邹训重), QIU Wen-Da(邱文达), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2019**,**35**(2):329-336

[2] HE Wei-Wei(和卫卫), FENG Si-Yang(冯肆洋), QU Zhi-Rong(瞿志荣), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2019**,**35**(1):155-164

[3] YANG Yu-Ting(杨玉亭), TU Chang-Zheng(屠长征), YAO Li-Feng(姚立峰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**,**34**(11):2049-2056

[4] FAN Chao-Yi(范超逸), NI Meng(倪萌), LI Jia-Xing(李家星), et al. *Fine Chemicals*(精细化工), **2016**,**33**(2):168-171

[5] YANG Hong-Li(杨洪利), NI Meng(倪萌), LI Jia-Xing(李家星), et al. *Chemical Research and Application*(化学研究与应用), **2018**,**1**:149-153

[6] Gogoleva N V, Aleksandrov G G, Pavlov A A, et al. *Russ. J. Coord. Chem.*, **2018**,**44**(2):91-102

[7] Wang D Z, Wang X F, Du J Q, et al. *J. Solid State Chem.*, **2018**,**258**:728-736

[8] Qiao Y, Ren S S, Liu L H, et al. *J. Mol. Struct.*, **2018**,**1161**:

238-245

[9] Xing Y, Liu Y, Xue X, et al. *J. Mol. Struct.*, **2018**,**1154**:547-556

[10]Zhang S H, Zhang Y D, Zou H H, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2013**,**396**:119-125

[11]Zhang Q, Yue C, Zhang Y, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2017**, **473**:112-120

[12]Liu R, Liu J, Zhang J, et al. *J. Mol. Struct.*, **2018**,**1164**:45-49

[13]Yang H L, Chen F, He X, et al. *Chin. J. Struct. Chem.*, **2018**,**37**(11):1834-1841

[14]Blessing R H. *Acta Crystallogr. Sect. A*: *Found. Crystallogr.*, **1995**,**A51**(1):33-38

[15]YANG Chen(杨晨), WANG Guo-Ping(王国平). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**,**34**(12):2172-2178

[16](a)Sheldrick G M. *SHELXS*-97, *Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.

(b)Sheldrick G M. *SHELXL*-97, *Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.

(c)Fugel M, Jayatilaka D, Hupf E, et al. *IUCrJ*, **2018**,**5**:32-44

[17]Dolomanov O V. *J. Appl. Crystallogr.*, **2009**,**42**(2):339-341

[18]Yang F F, Wang X F, Yu X Y, et al. *Polyhedron*, **2015**,**98**: 40-46

[19]Ren H, Song T Y, Xu J N, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2009**,**9** (1):105-112

[20]ZHAO Yang(赵扬), LI Lin-Wei(李林蔚), ZHAO Dan-Dan (赵丹丹), et al. *Journal of Nanjing University of Science and Technology*(南京理工大学学报), **2018**,**42**(1):114-119

[21]WANG Shu-Ju(王淑菊), LIN Ming-Ming(蔺明明), XIONG Gang(熊刚), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**,**32**(10):1783-1790

[22]CHEN Jun-Li(陈君丽), ZHAO Dan-Dan(赵丹丹). *Inorganic Chemicals Industry*(无机盐工业), **2018**,**6**:59-62

[23]LI Jia-Xing(李家星), YANG Hong-Li(杨洪利), NI Meng(倪萌), et al. *Journal of Xinyang Normal University*(信阳师范学院学报), **2017**,**30**(4):557-560

[24]Zhang S H, Zhao R X, Li G, et al. *J. Solid State Chem.*, **2014**,**220**:206-212

[25]Chen Y L, Fan Y, Zhang D J, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2011**,**14**(2):343-346