

一个三羧酸配体构筑的铽金属-有机框架材料 及对小分子溶剂的荧光识别

林 鸿^{1,2} 吕灵芝¹ 冯云龙^{*,1}

(¹ 浙江师范大学化学与生命科学学院, 先进催化材料教育部重点实验室, 金华 321004)

(² 金华职业技术学院制药与材料工程学院, 金华 321007)

摘要: 以 3-羟基-5-(3,5-二甲酸-苯氧基)苯甲酸(H_3L)为配体, 在溶剂热条件下与硝酸铽反应得到 1 个具有二维平面结构的铽系金属-有机框架材料(Tb-MOF): $\{[TbL(H_2O)] \cdot 3H_2O \cdot DMF\}_n$ 。单晶 X 射线衍射分析表明, Tb-MOF 为正交晶系 *Ibca* 空间群。2 个 Tb(III) 离子通过 6 个羧基桥联形成双核 $[Ln_2(COO)_6]$ 次级结构单元, 晶体由 $[Ln_2(COO)_6]$ 次级结构单元相互连接形成具有左手或右手螺旋结构的一维无机链, 左手螺旋链与右手螺旋链通过配体 L^{3-} 相连形成二维层状结构。有机小分子溶剂交换荧光研究表明, Tb-MOF 在硝基苯溶剂中表现出荧光猝灭现象, Tb-MOF 材料对硝基苯等爆炸物具有潜在良好的荧光探测功能。

关键词: 3-羟基-5-(3,5-二甲酸-苯氧基)苯甲酸; 铽; 金属-有机框架材料; 晶体结构; 荧光性质

中图分类号: O614.341

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)05-0787-06

DOI: 10.11862/CJIC.2019.103

One Terbium-Metal Organic Framework Based on a Tricarboxylate Ligand for Sensing of Small Molecule Solvents

LIN Hong^{1,2} LÜ Ling-Zhi¹ FENG Yun-Long^{*,1}

(¹ College of Chemistry and Life Sciences; Key Laboratory of Advanced Catalysis Materials of Ministry of Education, Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004, China)

(² Jinhua Professional Technical College, Jinhua, Zhejiang 321007, China)

Abstract: 3-Hydroxyl-5-(3,5-dicarboxylphenoxoy)benzoic acid (H_3L) was used to synthesize a metal-organic framework with $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ under solvothermal condition: $\{[TbL(H_2O)] \cdot 3H_2O \cdot DMF\}_n$. Single-crystal X-ray diffraction revealed that Tb-MOF belongs to orthorhombic *Ibca* space group. Two Tb(III) ions are connected through six carboxylic groups to form a dinuclear $[Tb_2(COO)_6]$ SBU. The SBU polyhedrons share three carboxylic groups with each other generating a 1D inorganic chain with left-handed or right-handed spiral axes, and the chains are further alternately connected by the L^{3-} ligands to construct a 2D framework. The luminescence intensity can be modulated by organic small molecule solvents, and Tb-MOF exhibits highly selective and sensitive sensing for small organic molecules. The significant quenching in nitrobenzene indicates that it is potential luminescent sensing material for nitro explosives. CCDC: 1870637.

Keywords: 3-hydroxyl-5-(3,5-dicarboxylphenoxoy)benzoic acid; terbium; metal-organic framework; crystal structure; luminescent property

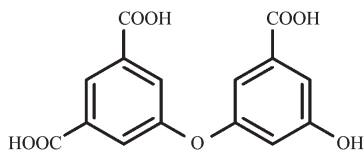
收稿日期: 2018-10-08。收修改稿日期: 2019-03-08。

国家自然科学基金(No.21173197)资助项目。

*通信联系人。E-mail: sky37@zjnu.cn; 会员登记号: S06N0984M1401。

0 引言

金属-有机骨架材料 MOFs 在分子/离子识别与传感方面表现出优异的性能,使其可以作为各类传感应用于温度、pH 值、离子、气体分子、溶剂分子、有机小分子、染料分子及爆炸物分子等的检测^[1-13]。稀土离子价层能级相近且具有未充满的受到外层屏蔽的 $4f/5d$ 电子组态,其特有的电子排布使其具有独特的成键特征,稀土配合物表现出独特的光、电、磁性质。在稀土发光材料方面,设计和合成含有稀土离子的功能 Ln-MOFs 作为发光分子器件和荧光探针是配位化学和超分子化学等研究领域的热点课题^[10-20]。由于稀土离子亲氧的特性,以芳香羧酸为配体设计合成具体优异性能的 Ln-MOFs 一直是国内外科学家研究的重点。研究表明,当稀土离子与含有芳香羧基结构的配体形成 Ln-MOFs 时,一般具有较好的发光性能^[10-11,21-26]。Zheng 课题组研究了不同金属离子和有机小分子对材料 $[\text{Eu}(\text{L})(\text{BPDC})_{1/2}(\text{NO}_3)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Tb}; \text{H}_2\text{L}=2,5\text{-二(4-吡啶基)对苯二甲酸}, \text{H}_4\text{BPDC}=\text{联苯基-4,4'-二(4-吡啶基)对苯二甲酸}$) 的发光性能,研究表明 Ln-MOFs 对检测 Fe^{3+} 和硝基化合物具有良好的选择性和灵敏度,并详细研究了猝灭机理^[10]。Zhang 课题组研究了不同溶剂分子对 $\text{Eu}(\text{FBTP})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})(\text{H}_3\text{FBTP}=2\text{'-氟-联苯基-3,4',5-三甲酸})$ 荧光强度的影响,研究发现丙酮对 Eu-FBTP 的荧光有猝灭作用,且荧光强度随着丙酮量的增加逐渐降低直至猝灭。并推测 MOF 荧光强度的减弱或猝灭是由于有机配体吸收能量之后转移到丙酮分子所致^[21]。Wang 研究了各种有机溶剂对 Eu-HODA ($\text{H}_4\text{ODA}=2,2',3,3\text{'-氧化邻苯二甲酸}$) 发光性能的影响,发现甲醇对该材料的荧光具有明显的增强作用,而二丙酮对该材料的荧光则具有猝灭作用。丙酮对材料的荧光猝灭作用也是不同溶剂分子与有机配体之间的能量转移所致^[22]。Xiao, Ma 等分别报道了稀土-均苯三甲酸 Ln-MOFs 的结构及对有机小分子的荧光识别作用,荧光活性中心如 Eu(III)、Tb(III) 在分子识别过程中起到关键作用,其荧光



Scheme 1 Structure of 3-hydroxyl-5-(3,5-dicarboxylphenoxyl) benzoic acid (H_3L)

强度与溶剂小分子密切相关^[23-24]。我们曾报道了以四羧酸 3,3',5,5'-四-(羧基苯基)联苯和四羧酸 3,5-双间苯二甲酸-1,2,4-三氮唑为配体构筑的系列 Ln-MOFs 材料的晶体结构及其与有机小分子溶剂交换的荧光性能^[25-26]。本文报道以一个新的三羧酸 3-羟基-5-(3,5-二甲酸-苯氧基)苯甲酸(H_3L)为配体构建的 Tb-MOF 的合成、晶体结构及荧光性质。值得一提的是,以 H_3L 为配体构建的 MOFs 至今未见文献报道。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

3-羟基-5-(3,5-二甲酸-苯氧基)苯甲酸(H_3L)购自济南恒化科技有限公司,使用时未进行纯化。主要仪器有:意大利 CARLO ERBA 1106 元素分析仪;美国 NICOLET 公司的 NEXUS 870 傅立叶变换红外光谱仪,样品用 KBr 压片,波段范围为 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$;英国 EDINBURGH INSTRUMENTS 公司的 FS920 稳态荧光光谱仪;瑞士 METTLER TOLEDO 的 TGA/SDTA 851e 热重分析仪,采用 O_2 气氛,温度范围 $30\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$,升温速率 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$;德国 Bruker Smart APEX II CCD 单晶衍射仪。

1.2 $[\text{TbL}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\cdot \text{DMF}$ 的合成

将反应物 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5.0 mg, 0.014 mmol), H_3L (5.0 mg, 0.013 mmol) 和邻氟苯甲酸 (7.0 mg, 0.05 mmol) 放入到 20 mL 的聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜内,向其中加入溶剂 DMF (0.8 mL), H_2O (8.0 mL), $8\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HNO}_3$ (0.01 mL)。在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱恒温条件下,使其密封恒温反应 48 h 后,然后程序缓慢降温到室温。产物用 DMF 反复洗涤后得到无色晶体,产率约为 50%(基于 H_3L)。Tb-MOF 的化学式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{NO}_{13}\text{Tb}$, 元素分析的理论值 (%): C, 34.91; H, 3.58; N, 2.26。实验值 (%): C, 34.39; H, 4.02; N, 2.51。IR (KBr, cm^{-1}): 3 427, 2 933, 1 599, 1 368, 1 124, 1 002, 786, 677, 599。

1.3 晶体结构分析

选取 $0.13\text{ mm}\times 0.12\text{ mm}\times 0.08\text{ mm}$ 的 Tb-MOF 单晶体,利用 Bruker Smart APEX II CCD 单晶衍射仪,经石墨单色器单色化的 $\text{Cu K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.154\,178\text{ nm}$) 收集晶体的衍射数据。晶体衍射数据经 L_p 因子校正和 ψ 扫描的吸收校正,用 SHELXTL-2014/7 程序^[27]进行单晶结构解析。Tb-MOF 的结构由直接法解出,全部非氢原子的坐标及

其各向异性温度因子用全矩阵最小二乘法进行修正。在结构精修过程中,发现存在多个具有化学意义的大于 $2\,000\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 差 Fourier 峰,但又不能确定它们属于具体的某个分子。因此认为结构中存在无序的溶剂分子。用 SQUEEZE 程序^[28]将溶剂分子滤去后再进行结构精修。SQUEEZE 程序^[28]运行后表

明:每单位晶胞中溶剂分子占有的体积和电子数分别为 4.082 nm^3 和 $1\,374\text{ e}$ 。最后配合物的溶剂分子由元素分析,孔洞占有率和电子数、热重分析及制备条件推定。Tb-MOF 晶体学数据和结构精修参数列于表 1 中。主要的键长和键角列于表 2。

CCDC:1870637。

表 1 Tb-MOF 的晶体学和结构精修参数

Table 1 Crystal data and structure parameters for Tb-MOF

Empirical formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{NO}_{15}\text{Tb}$	$F(000)$	4 896
Formula weight	619.28	Crystal color	Colorless
Crystal system	Orthorhombic	Reflection collected	12 477
Space group	<i>Ibca</i>	Unique reflection (R_{int})	4 051 (0.072 8)
a / nm	1.4383 0(7)	Data with $I > 2\sigma(I)$	2 316
b / nm	2.449 99(10)	Parameter refined	228
c / nm	2.602 42(16)	$R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.077 8, 0.231 6
V / nm^3	9.170 5(8)	R_1, wR_2 (all data)	0.101 6, 0.267 5
Z	16	Goodness-of-fit on F^2	1.015
$D_c / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.494	$(\Delta\rho)_{\text{max}}, (\Delta\rho)_{\text{min}} / (\text{e}\cdot\text{nm}^{-3})$	3 514, -1 905
μ / mm^{-1}	15.782		

表 2 Tb-MOF 的主要键长(nm)和键角($^\circ$)

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^\circ$) of Tb-MOF

Tb(1)-O(5)#1	0.227 7(7)	Tb(1)-O(4)#3	0.231 9(9)	Tb(1)-O(1W)	0.232 4(16)
Tb(1)-O(7)	0.235 4(7)	Tb(2)-O(6)#1	0.226 9(9)	Tb(2)-O(3)#4	0.231 2(13)
Tb(2)-O(8)#7	0.234 0(7)	Tb(2)-O(2W)	0.233 0(15)		
O(5)#1-Tb(1)-O(5)#2	168.0(4)	O(5)#1-Tb(1)-O(4)#3	83.3(4)	O(5)#1-Tb(1)-O(4)#4	92.9(4)
O(4)#3-Tb(1)-O(4)#4	142.8(6)	O(5)#1-Tb(1)-O(1W)	84.0(2)	O(4)#4-Tb(1)-O(1W)	71.4(3)
O(5)#1-Tb(1)-O(7)	90.7(3)	O(5)#2-Tb(1)-O(7)	98.7(3)	O(4)#3-Tb(1)-O(7)	145.4(3)
O(4)#4-Tb(1)-O(7)	71.4(3)	O(1W)-Tb(1)-O(7)	142.0(2)	O(5)#1-Tb(1)-O(7)#5	98.7(3)
O(5)#2-Tb(1)-O(7)#5	90.7(3)	O(7)-Tb(1)-O(7)#5	75.9(3)	O(6)#1-Tb(2)-O(6)#5	75.9(6)
O(6)#1-Tb(2)-O(3)#4	75.5(5)	O(6)#1-Tb(2)-O(3)#6	137.0(4)	O(3)#4-Tb(2)-O(3)#6	144.6(9)
O(3)#4-Tb(2)-O(8)#7	87.8(4)	O(6)#1-Tb(2)-O(8)	117.7(3)	O(6)#5-Tb(2)-O(8)	80.7(4)
O(3)#4-Tb(2)-O(8)	85.5(5)	O(3)#6-Tb(2)-O(8)	87.8(4)	O(8)#7-Tb(2)-O(8)	158.9(4)
O(6)#1-Tb(2)-O(2W)	142.2(3)	O(3)#4-Tb(2)-O(2W)	72.3(4)	O(8)-Tb(2)-O(2W)	78.9(2)

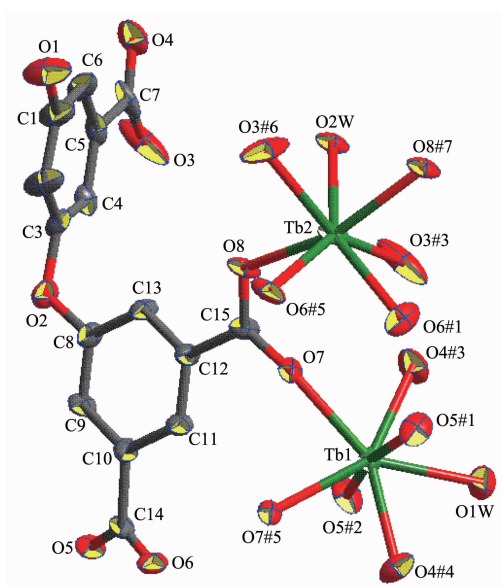
Symmetry codes: #1: $x+1/2, -y+1/2, -z+1$; #2: $-x+1/2, y, -z+1$; #3: $x, y-1/2, -z+1$; #4: $-x+1, -y+1, -z+1$; #5: $-x+1, -y+1/2, z$; #6: $x+1/2, -y+1, z$; #7: $-x+3/2, y, -z+1$.

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

X 射线单晶结构分析表明,Tb-MOF 属正交晶系,*Ibca* 空间群。除了溶剂分子外,最小不对称单元包含 2 个 Tb(III)离子 (占有率均为 0.5),1 个 L^3 配体和 1 个配位水分子。如图 1 所示,每个中心金属离子 Tb(III)分别与来自 6 个配体的 6 个羧基氧原子和

1 个水分子配位,形成七配位结构:Tb(1)呈扭曲五角双锥构型;Tb(2)为单帽三棱柱构型。2 个 Tb(III)离子通过 6 个羧基桥联形成 $[\text{Tb}_2(\text{COO})_6]$ 次级结构单元,这些 $[\text{Tb}_2(\text{COO})_6]$ 次级结构单元相互连接形成平行于 a 轴的具有左手或右手螺旋结构的一维无机链(图 2a,b)。相邻的左手和右手螺旋链通过 L^3 配体连接形成平行于 ab 平面的二维层状结构(图 2c),层与层之间的距离为 $1.301\,2\text{ nm}$ 。经 PLATON^[28]程序



30 % probability level; Symmetry codes: #1: $x+1/2, -y+1/2, -z+1$; #2: $-x+1/2, y, -z+1$; #3: $x, y-1/2, -z+1$; #4: $-x+1, -y+1, -z+1$; #5: $-x+1, -y+1/2, z$; #6: $x+1/2, -y+1, z$; #7: $-x+3/2, y, -z+1$

图 1 Tb-MOF 的金属原子配位环境图

Fig.1 View of coordination environment of the center Tb(III) in Tb-MOF

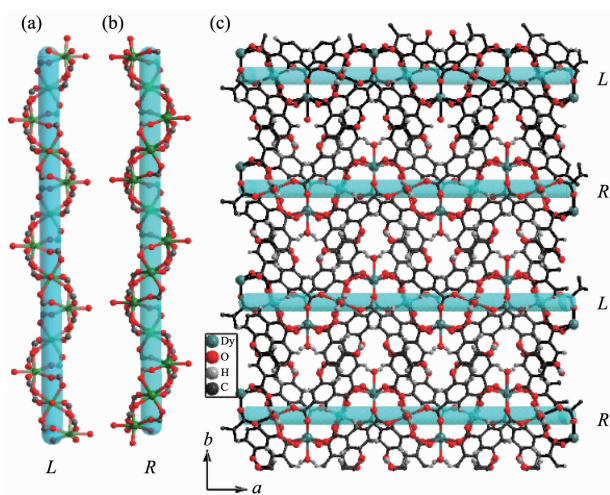


图 2 左手 (a) 和右手 (b) 螺旋结构的一维无机链和二维层状结构 (c)

Fig.2 Drawing of 1D inorganic chains with left-handed (a) and right-handed (b) spiral axes, and 2D framework (c)

计算,其孔洞占有率为 43.93%,无序的 DMF 溶剂分子和 H_2O 分子则填充于孔隙中。

2.2 热稳定性

Tb-MOF 的热重曲线如图 3 所示。第一次明显失重出现在 30~227 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内,共失重 10.98%,对应失去 3 个晶格水分子和 1 个配位水分子 (理论

失重值为 11.63%)。第二次失重出现在 227~330 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内,共失重 11.27%,对应失去 1 个晶格 DMF 分子(理论值为 11.51%)。随着温度的升高,Tb-MOF 材料的骨架开始慢慢出现坍塌并分解。

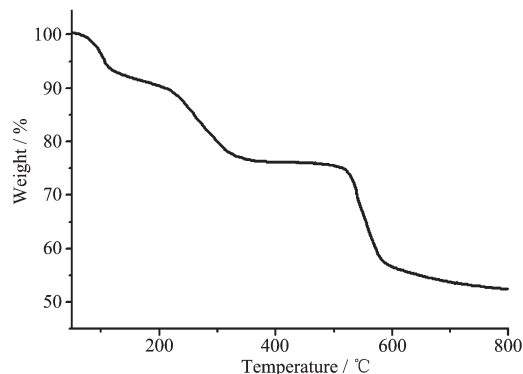


图 3 Tb-MOF 的热重曲线图

Fig.3 Thermal analysis curve of Tb-MOF

2.3 荧光性能分析及对有机溶剂小分子的探测性能

配体 H_3L 和 Tb-MOF 的固体荧光在室温下测定,它们的发射图谱如图 4 所示。配体 H_3L 在 377 nm 波长下激发,得到了 516 nm 处的发射峰,这可能是由于 H_3L 配体的 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起的。Tb-MOF 的实验样品在 355 nm 波长下进行激发,可以观察到发出明显的特征绿色荧光。这是由于 Tb(III) 离子存在 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_n (n=6,5,4,3)$ 的特征跃迁。由于 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 的跃迁是最敏感的,所以在 544 nm 处出现最强峰。一个中等强度的峰出现在 487 nm 处,这是由于 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ 的跃迁;2 个较弱的峰分别在 586 和 620 nm 处,分别是 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 和 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 的跃迁所致。

为了深入研究 Tb-MOF 的荧光特性,我们进行了 Tb-MOF 对不同有机溶剂小分子的探测实验。将 3.0 mg 的 Tb-MOF 置于 5 mL 的容量瓶中,用相应的溶剂洗涤 2~3 次后分别浸泡在甲醇、乙醇、二氯甲烷、乙腈、DMA、四氢呋喃、甲苯、硝基苯(NB)中,然后用振荡器振荡 60 min 后在室温下静置 24 h,制成稳定的悬浮液进行液体荧光测试。

如图 5a 所示,Tb-MOF 在不同的有机溶剂中,发光强度不同:Tb-MOF-甲醇>Tb-MOF-二氯甲烷>Tb-MOF-乙醇>Tb-MOF-DMA>Tb-MOF-四氢呋喃>Tb-MOF-乙腈>Tb-MOF-甲苯>Tb-MOF-硝基苯。这说明 Tb-MOF 在甲醇溶剂中,表现出荧光增强现象;而在硝基苯溶剂中,则表现出荧光猝灭的现象。硝基苯能使 Tb-MOF 的荧光发生猝灭现象,这主要归

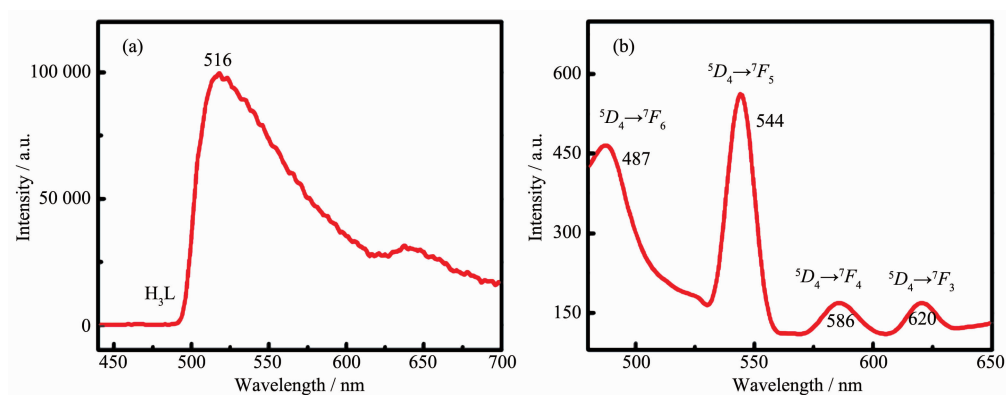
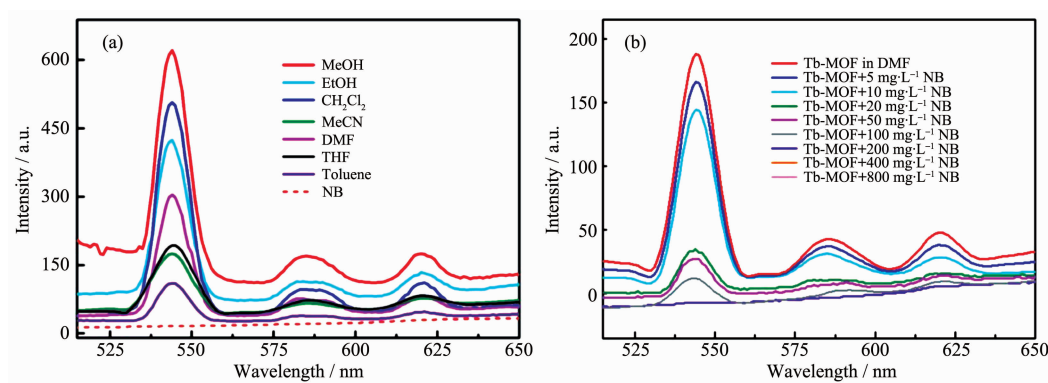
图4 配体 H₃L (a) 和 Tb-MOF (b) 的固体荧光发射谱图Fig.4 Solid-state photo-luminescent emission spectra of H₃L (a) and Tb-MOF (b)

图5 不同有机溶剂 (a) 和不同浓度硝基苯溶液 (b) 对 Tb-MOF 的荧光影响

Fig.5 Solid-state photo-luminescent emission spectra of Tb-MOF in different solvents (a) and in nitrobenzene solution with different concentrations (b)

因于 Tb-MOF 与硝基苯对光能量的吸收竞争。硝基芳香族化合物能够过滤掉 H₃L 吸收的光,从而减弱了能量从 H₃L 到 Tb(III)转移的可能性,最终使得 Tb-MOF 的荧光猝灭^[10,21-22]。

为了进一步研究硝基苯溶液对 Tb-MOF 的荧光猝灭的影响,我们制备了不同浓度的 Tb-MOF-硝基苯的 DMF 悬浮液,并测试了其荧光性能。图 5b 为 Tb-MOF 在 DMF 和不同硝基苯浓度的 DMF 悬浮液中的荧光强度变化。分析图中曲线变化趋势,发现 Tb-MOF 对硝基苯的浓度很敏感,随着硝基苯浓度的不断增加,Tb-MOF 的荧光慢慢减弱。而且 5 mg·L⁻¹ 的硝基苯溶液就可以使 Tb-MOF 的荧光强度发生明显的猝灭现象,并且随着硝基苯浓度的不断增加,猝灭现象越来越明显,直至完全猝灭。我们可以利用其荧光变化的特性,研究 Tb-MOF 在硝基爆炸物检测方面的潜在应用。

3 结 论

以一个新的三羧酸 3-羟基-5-(3,5-二甲酸-苯

氧基)苯甲酸为配体,与硝酸铽反应在溶剂热条件下得到了一个 Tb-MOF。单晶衍射分析表明,Tb-MOF 具有左和右螺旋无机链构成的二维网络结构。有机小分子溶剂交换荧光研究表明,Tb-MOF 在甲醇溶剂中表现出荧光增强现象,而在硝基苯溶剂中表现出荧光猝灭现象,并且随着硝基苯浓度的不断增加,猝灭现象会越来越明显,直至完全猝灭。因此,Tb-MOF 材料对硝基苯等爆炸物具有良好的荧光探测功能,可能具有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] Timmons A J, Symes M D. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**,**44**:6708-6722
- [2] Li M, Li D, O'Keeffe M, et al. *Chem. Rev.*, **2014**,**144**:1343-1370
- [3] Zhou H C, Long J R, Yaghi O M. *Chem. Rev.*, **2012**,**122**:673-674
- [4] Hu Z C, Deibert B J, Li J. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**,**43**:5815-5840

- [5] Deng H X, Doonan C J, Furukawa H, et al. *Science*, **2010**, **327**:846-850
- [6] He C B, Liu D M, Lin W B. *Chem. Rev.*, **2015**, **115**:11079-11108
- [7] O’Keeffe M, Yaghi O M. *Chem. Rev.*, **2012**, **112**:675-702
- [8] Li J R, Kuppler R J, Zhou H C. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, **38**:1477-1504
- [9] Wang Z J, Qin L, Chen J X, et al. *Inorg. Chem.*, **2016**, **55**:10999-11005
- [10] Yan W, Zhang C L, Chen S G, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, **9**:1629-1634
- [11] Shi Z Z, Pan Z R, Qin L, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2017**, **17**:2757-2766
- [12] Dolgoplova E A, Rice A M, Martin C R, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, **47**:4710-4728
- [13] Barry D E, Caffrey D F, Gunnlaugsson T. *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, **45**:3244-3274
- [14] Wu J W, Zhang H B, Du S W. *J. Mater. Chem. C*, **2016**, **4**:3364-3374
- [15] Zhang J, Zheng B, Zhao T T, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2014**, **14**:2394-2400
- [16] Xu H, Cao C S, Kang X M, et al. *Dalton Trans.*, **2016**, **45**:18003-18017
- [17] Feng X F, Ling X L, Liu L, et al. *Dalton Trans.*, **2013**, **42**:10292-10303
- [18] Wang X Q, Zhang L L, Yang J, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, **3**:12777-12785
- [19] Zhao X, Wong M, Mao C Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, **136**:12572-12575
- [20] Yang Q Y, Pan M, Wei S C, et al. *Inorg. Chem.*, **2015**, **54**:5707-5716
- [21] Hao Z M, Song X Z, Zhu M, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, **1**:11043-11050
- [22] Wang J, Jiang M, Yan L, et al. *Inorg. Chem.*, **2016**, **55**:12660-12668
- [23] Xiao Y Q, Wang L B, Cui Y J, et al. *J. Alloys Compd.*, **2009**, **484**:601-604
- [24] Ma D Y, Wang W X, Li Y W, et al. *CrystEngComm*, **2010**, **12**:4372-4377
- [25] LIU Zhen(刘珍), CHEN Xiao(陈晓), FENG Yun-Long(冯云龙). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**, **32**:1413-1420
- [26] LIN Jian-Jun(林建军), LIU Zhen(刘珍), LÜ Ling-Zhi(吕灵芝), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**, **34**:230-236
- [27] Sheldrick G M. *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **2015**, **C71**:3-8
- [28] Spek A L. *Acta Crystallogr. Sect. D: Biol. Crystallogr.*, **2009**, **D65**:148-155