

· 快递论文 ·

## 菲罗啉大环双核 $\text{Fe}^{3+}$ 配合物的合成及其荧光性质

李育杰, 黄薇, 徐郡, 吴大雨\*

(常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164)

**摘要:** 根据文献方法合成大环配体 **L**, 通过溶剂法与金属盐  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  反应合成了两个新的菲罗啉大环双核  $\text{Fe}^{3+}$  配合物  $[\text{Fe}_2(\text{L})(\mu\text{-O})(\text{DMF})_4] \cdot 4\text{ClO}_4$  (**1**, CCDC: 1834054) 和  $[\text{Fe}_2(\text{L})(\mu\text{-O})(\text{SCN})_4] \cdot 4\text{ClO}_4$  (**2**, CCDC: 1834055), 其结构经 IR 和元素分析表征。晶体结构解析表明:**1** 属三斜晶系,**2** 属单斜晶系。配合物中两个铁原子通过一个氧桥进行连接, 由于氧桥的连接使得配体发生折叠进而产生了  $\pi\text{-}\pi$  堆积。配体荧光滴定实验显示, 配体 **L** 对过渡金属存在响应, 随着过渡金属离子的加入, 配体的荧光强度不断减弱。

**关键词:** 席夫碱; 大环配体; 金属配合物; 合成; 晶体结构; 荧光性质

中图分类号: O614.81; O76

文献标志码: A

DOI: 10.15952/j.cnki.cjsc.1005-1511.18089

## Synthesis and Fluorescence Properties of Phenanthroline Hydrate Macrocyclic Binuclear $\text{Fe}^{3+}$ Complexes

LI Yu-jie, HUANG Wei, XU Jun, WU Da-yu\*

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** The ligand **L** was synthesized according to the literature. Two complexes,  $[\text{Fe}_2(\text{L})(\mu\text{-O})(\text{DMF})_4] \cdot 4\text{ClO}_4$  (**1**, CCDC: 1834054) and  $[\text{Fe}_2(\text{L})(\mu\text{-O})(\text{SCN})_4] \cdot 4\text{ClO}_4$  (**2**, CCDC: 1834055), were synthesized by solvent reaction of **L** with  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . The structures were characterized by IR and elemental analysis. Crystal structure analysis showed that **1** belongs to triclinic crystal system and **2** belongs to monoclinic crystal system. Due to the formation of a  $\text{Fe}(1)\text{—O—Fe}(2)$  oxygen bridge, folding occurred and intramolecular  $\pi\text{-}\pi$  stacking was formed in the phenanthroline moiety. The ligand fluorescence titration experiment showed that **L** was responsive to transition metal, with the addition of transition metal ions, the fluorescence intensity of **L** was continuously weakened.

**Keywords:** Schiff-base; macrocyclic ligand; metal complex; synthesis; crystal structure; fluorescence property

大环配体在现代配位化学中扮演着重要的作用, 在有机化学、材料化学和生物化学研究领域有着广泛的应用前景。由于大环配体在与金属原子发生配位反应时表现出的强大功能性, 引起了研究人员的广泛关注<sup>[1-8]</sup>。大环配合物因为其具有强大的生物活性而被列为生物医药研究的一个重

要方向<sup>[9]</sup>, 不仅如此, 大环配合物因为其特殊结构所产生的理化性质还被广泛用于化合物分离、污染处理以及金属离子识别等领域。近年来, 设计合成一些带有特殊官能团的大环配体已成为大环配合物研究领域的热门方向<sup>[10-11]</sup>, 其中, 杂环芳基化合物 2,2-联吡啶和邻菲罗啉是最常用的

收稿日期: 2018-03-30; 修订日期: 2019-04-22

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(21471023, 21671027)

作者简介: 李育杰(1993-), 男, 汉族, 甘肃会宁人, 硕士研究生, 主要从事功能配合物的研究。E-mail: 710125089@qq.com

通信联系人: 吴大雨, 教授, 硕士生导师, E-mail: wudy@cczu.edu.cn

构筑单元之一<sup>[12-20]</sup>。

本研究根据文献<sup>[21-22]</sup>方法合成了具有 8 个配位点的配体 (**L**, Chart 1); **L** 与金属盐  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  通过溶剂法反应合成了两个新的配合物  $[\text{Fe}_2(\text{L})(\mu\text{-O})(\text{DMF})_4] \cdot 4\text{ClO}_4$  (**1**, CCDC: 1834054) 和  $[\text{Fe}_2(\text{L})(\mu\text{-O})(\text{SCN})_4] \cdot 4\text{ClO}_4$  (**2**, CCDC: 1834055), 其结构经 IR 和元素分析表征, 并对配体的荧光性能进行了研究。

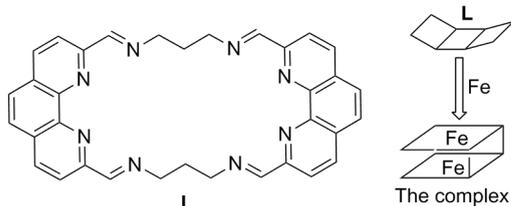


Chart 1

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

FTIR-8400s 型红外光谱仪; CE-440 (Leeman-labs) 型元素分析仪; APEX II DUO 型 X-ray 单晶衍射仪; FS5 型荧光仪。

所用试剂均为分析纯。

### 1.2 合成

#### (1) **1** 的合成

将 **L** 0.0492 g (0.1 mmol) 和 DMF 15 mL 加入 100 mL 圆底烧瓶中, 搅拌下于 85 °C 反应 1 h (溶液浑浊); 加入  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.0724 g (0.2 mmol), 溶液从浑浊液变为青绿色澄清液, 反应 1 h (溶液由青绿色变为血红色), 继续反应 30 min。静置, 冷却至室温, 过滤, 滤液经乙醚气相扩散, 结晶 7 d 得棕红色块状晶体 **1**, 收率 62%; IR (KBr)  $\nu$ : 424 (w), 509 (w), 586 (w), 628 (m), 691 (w), 797 (w), 862 (m), 972 (w), 1045 (m), 1086 (s), 1112 (s), 1143 (s), 1312 (w), 1443 (w), 1502 (m), 1618 (m), 1649 (s), 3042 (s), 3411 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ; Anal. calcd for  $\text{C}_{60}\text{H}_{56}\text{N}_{12}\text{O}_{21}\text{Fe}_2$ : C 52.73, 4.13, N 12.33, found C 52.68, H 4.10, N 12.29。

#### (2) **2** 的合成

将 **L** 0.0492 g (0.1 mmol) 和 DMF 15 mL 加入 100 mL 圆底烧瓶中, 搅拌下于 85 °C 反应 1 h (溶液浑浊); 加入  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.0724 g (0.2 mmol), 溶液从浑浊液变为青绿色澄清液,

反应 1 h (溶液由青绿色变为血红色), 继续反应 30 min; 加入  $\text{NH}_4\text{SCN}$  0.0304 g (0.04 mmol), 溶液颜色进一步加深至深红色, 继续反应 1 h。静置, 冷却至室温, 过滤, 滤液经乙醚气相扩散, 结晶 10 d 得血红色块状晶体 **2**, 收率 52%; IR (KBr)  $\nu$ : 506 (w), 572 (w), 650 (w), 745 (w), 846 (m), 861 (m), 966 (w), 1045 (w), 1120 (w), 1131 (w), 1311 (w), 1373 (w), 1445 (w), 1503 (w), 1614 (w), 2071 (s), 2836 (w), 2915 (w), 3050 (w), 3446 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ; Anal. Calcd for  $\text{C}_{38}\text{H}_{29}\text{N}_{12}\text{O}_2\text{S}_4\text{Fe}_2$ : C 49.31, H 3.16, N 18.18, found C 49.26, H 3.13, N 18.14。

### 1.3 晶体结构测定

通过衍射仪收集 **1** 和 **2** 在 173(2) K 条件下的晶体数据, 使用 Bruker Instrument Service v4.2.2

表 1 配合物晶体学参数

Table 1 Crystallographic parameters of complexes

Complex	<b>1</b>	<b>2</b>
Empirical	$\text{C}_{46}\text{H}_{56}\text{N}_{12}\text{O}_{21}\text{Fe}_2$	$\text{C}_{38}\text{H}_{29}\text{N}_{13}\text{O}_2\text{S}_4\text{Fe}_2$
Temp/K	173	173
Formula weight	1366.51	925.67
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> /Å	13.451(3)	13.585(3)
<i>b</i> /Å	13.547(3)	13.089(3)
<i>c</i> /Å	18.094(4)	24.334(5)
$\alpha$ /°	77.466(4)	90
$\beta$ /°	69.529(4)	105.093(4)
$\gamma$ /°	63.611(4)	90
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	2759.4(9)	4177.8(15)
<i>Z</i>	2	4
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	0.810	0.950
<i>F</i> /000	1408	2016
Total reflections	17599	27053
Independent reflections	11963	9563
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.053	0.874
Final <i>R</i>	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0592	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0792
[ <i>I</i> > 2( <i>I</i> )]	<i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1670	<i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2158
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1026,	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1026,
	<i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1929	<i>R</i> <sub>2</sub> = 0.3036

$$^a R_1 = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|, \quad ^b wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}.$$

表 2 配合物键长键角数据  
Table 2 The bond length and angles data of the complexes

Comp	Bond	Length/ $\text{\AA}$	Bond	Angle/ $(^\circ)$
1	Fe(1)—O(1)	1.763(5)	O(1)—Fe(1)—O(2)	100.5(2)
	Fe(1)—O(2)	2.047(6)	O(1)—Fe(1)—N(1)	87.8(2)
	Fe(1)—O(3)	2.085(6)	O(1)—Fe(2)—O(4)	100.6(2)
	Fe(2)—O(1)	1.761(5)	O(1)—Fe(2)—N(5)	82.4(2)
	Fe(2)—O(4)	2.068(6)	O(2)—Fe(1)—N(2)	78.4(3)
	Fe(2)—O(5)	2.085(6)	O(3)—Fe(1)—N(1)	95.5(2)
	Fe(1)—N(1)	2.379(7)	O(4)—Fe(2)—O(5)	82.4(2)
	Fe(1)—N(2)	2.395(7)	O(4)—Fe(2)—N(7)	143.3(3)
	Fe(1)—N(3)	2.226(7)	O(5)—Fe(2)—N(6)	97.3(2)
	Fe(1)—N(4)	2.232(7)	N(1)—Fe(1)—N(3)	67.8(3)
	Fe(2)—N(5)	2.390(7)	N(2)—Fe(1)—N(3)	139.5(3)
	Fe(2)—N(6)	2.398(7)	N(3)—Fe(1)—N(4)	70.8(3)
	Fe(2)—N(7)	2.231(6)	N(5)—Fe(2)—N(7)	68.9(3)
	Fe(2)—N(8)	2.236(7)	N(6)—Fe(2)—N(8)	67.6(2)
		N(7)—Fe(2)—N(8)	70.8(2)	
2	Fe(1)—O(1)	1.756(7)	O(1)—Fe(1)—N(7)	91.8(3)
	Fe(1)—N(7)	2.280(1)	O(1)—Fe(1)—N(9)	84.3(4)
	Fe(1)—N(8)	2.264(1)	O(1)—Fe(2)—N(1)	92.9(3)
	Fe(1)—N(9)	2.440(2)	O(1)—Fe(2)—N(3)	85.0(4)
	Fe(1)—N(10)	2.463(2)	N(1)—Fe(2)—N(4)	135.6(4)
	Fe(1)—N(11)	2.030(1)	N(2)—Fe(2)—N(3)	137.9(5)
	Fe(1)—N(12)	2.082(1)	N(3)—Fe(2)—N(4)	154.3(4)
	Fe(2)—O(1)	1.780(7)	N(4)—Fe(2)—N(5)	95.5(4)
	Fe(2)—N(1)	2.274(2)	N(7)—Fe(1)—N(8)	71.0(4)
	Fe(2)—N(2)	2.273(2)	N(7)—Fe(1)—N(12)	83.6(4)
	Fe(2)—N(3)	2.437(1)	N(8)—Fe(1)—N(10)	67.3(4)
	Fe(2)—N(4)	2.432(1)	N(8)—Fe(1)—N(12)	83.4(4)
	Fe(2)—N(5)	2.135(1)	N(9)—Fe(1)—N(11)	79.7(5)
	Fe(2)—N(6)	2.036(1)	N(10)—Fe(1)—N(12)	96.7(5)
		N(11)—Fe(1)—N(12)	84.2(4)	

和 SAINT V 8.34A 软件进行数据收集和还原及晶胞精修。使用 SHELXS 采用直接方法解析配合物结构, SHELXL 程序通过全矩阵最小二乘法对晶体进行晶修。使用多扫描程序 SADABS 进行吸收校正。经差值 Fourier 合成法得到非氢原子和氢原子的坐标, 并且所有非氢原子通过全矩阵最小二乘法利用 SHELXTL 程序在  $F^2$  上进行各向异性

晶修。配合物 **1** 和 **2** 的晶体学参数见表 1, 键长和键角数据见表 2。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构

本研究由两个邻菲罗啉单元和两个 1,3-丙

二胺单元构筑得到一个可形成多核配合物的良好配体,邻菲罗啉提供的位点 B(1) 和 1,3-丙二胺提供的位点 B(2) 可以在配位过程中提供稳定的 B(1)B(2)B(1)B(2) 的螯合单元序列,在反应过程中,由于形成的一个 Fe(1)—O—Fe(2) 氧桥作用,使得原本为平面结构的配体本身发生了折叠,并在邻菲罗啉部分形成了  $\pi-\pi$  堆积。

晶体结构解析表明:配合物 **1** 为三斜晶系,  $P-1$  空间群,其配位环境图及多面体图见图 1。每个金属中心原子均为七配位,且配位模式相同,由 4 个 N 和 3 个 O 构成,其中 4 个 N 来自于配体本身,另外有两个 O 来自于溶剂 DMF,剩余一个 O 来自于乙醚,而这个 O 将两个金属原子 Fe 连接起来,形成了 Fe—O—Fe 氧桥,键角  $171.751(6)^\circ$ ,也正是因为氧桥的形成,使得配体发生了弯曲折叠,而由于配体本身含有的邻菲罗啉结构,在其发生折叠后,形成了  $\pi-\pi$  堆积,图中  $A-A' = 3.5568 \text{ \AA}$ ,  $B-B' = 3.5515 \text{ \AA}$ ,  $C-C' = 3.6236 \text{ \AA}$ 。通过对金属中心原子的 BVS 计算,发现 **1** 中  $\text{Fe}(1) = 3.0818$ ,  $\text{Fe}(2) = 3.0439$ 。由此可见,中心金属原子均为 Fe(III)。再对其金属原子进行构型计算发现,两个中心原子配位环境近似五角双锥状,局部对称性为  $D_{5h}$ ,畸变参数分别为 17.858 和 17.851。

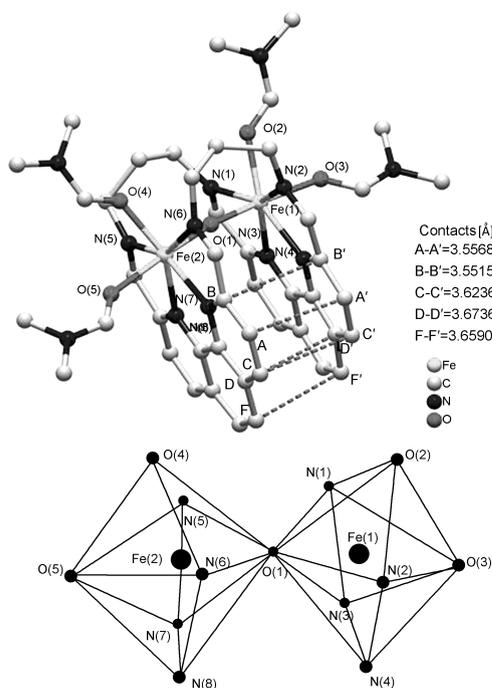


图 1 1 的配位模式图及多面体图

Figure 1 Coordination model and polyhedron diagram of 1

配合物 **2** 为单斜晶系,  $P2(1)/c$  空间群。**2** 的配位环境图及多面体图见图 2。每个金属中心原子均为七配位,且配位模式相同,都是由 6 个 N 和 1 个 O 构成,其中 4 个 N 来自于配体本身,另外有两个 N 来自于辅助配体  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ,剩余 1 个 O 来自于乙醚,而这个 O 将两个金属原子 Fe 连接起来,形成了 Fe—O—Fe 氧桥,键角  $177.731(4)^\circ$ ,也正是因为氧桥的形成,使得配体发生了弯曲折叠,而由于配体本身含有的邻菲罗啉结构,在其发生折叠后,形成了  $\pi-\pi$  堆积,如图中所示  $A-A' = 3.5783 \text{ \AA}$ ,  $B-B' = 3.5272 \text{ \AA}$ ,  $C-C' = 3.5349 \text{ \AA}$ 。通过对金属中心原子的 BVS 计算,发现 **2** 中  $\text{Fe}(1) = 3.2501$ ,  $\text{Fe}(2) = 3.1193$ 。由此可见,中心金属原子都为 Fe(III)。之后再对其金属原子进行构型计算发现,两个中心原子配位环境近似五角双锥状,局部对称性为  $D_{5h}$ ,畸变参数分别为 17.766 和 17.640。

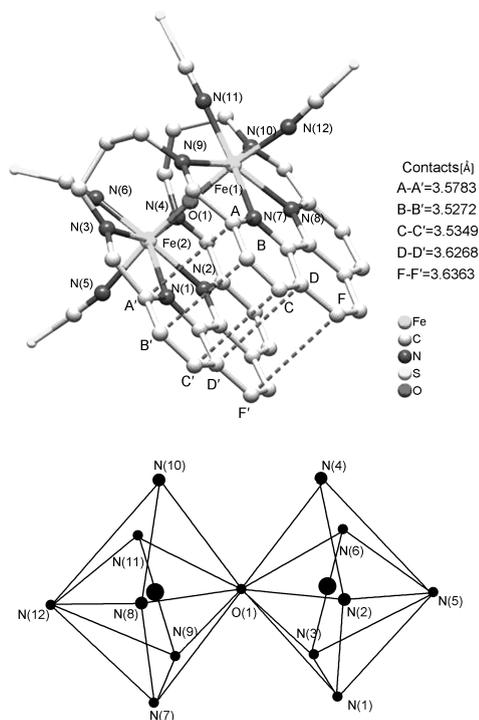


图 2 2 配位模式图及多面体图

Figure 2 Coordination model and polyhedron diagram of 2

## 2.2 荧光性能

首先对配体进行了荧光滴定实验,分别使用不同种类的金属离子如  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  等溶液缓慢滴加至配体溶液中,并测定其配体荧光强度,结果见图 3。实验表明:过渡金属离子对大环配体的荧光均有淬灭作用,随着金属离子浓

度的增加,配体荧光强度均呈现减弱趋势。

随后使用碱金属离子进行配体荧光滴定实验,结果见图4。结果表明:配体对碱金属离子无响应,其荧光强度不会随着离子浓度变化的影响。

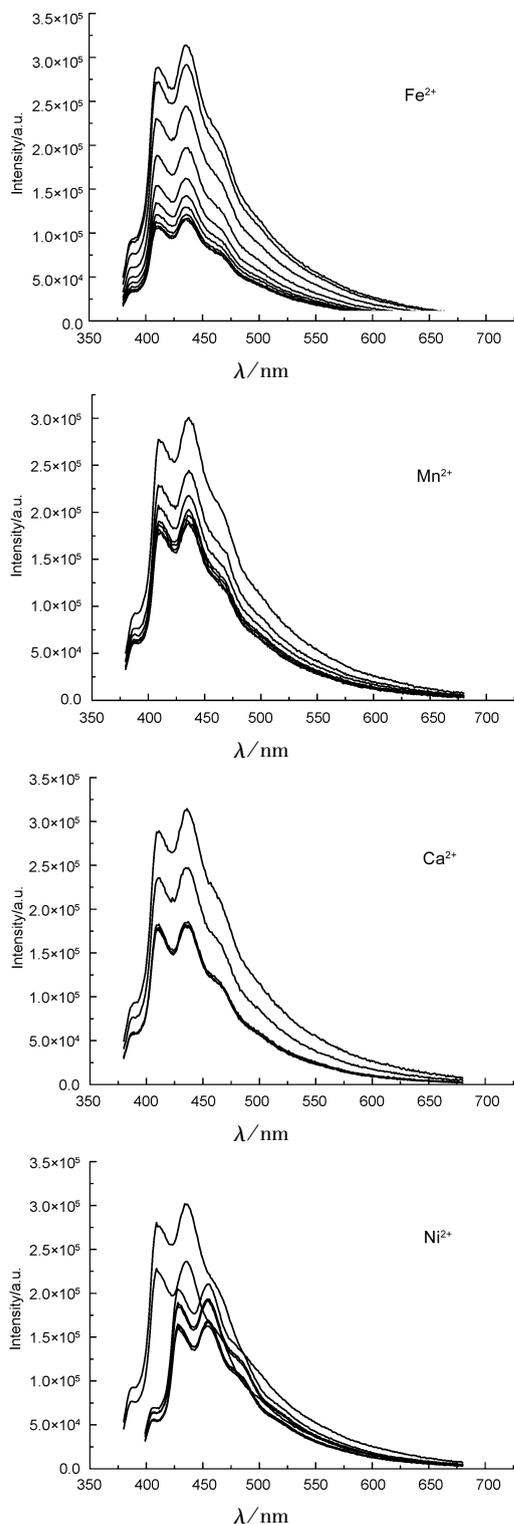


图3 过渡金属与配体的荧光滴定实验

Figure 3 Transition metal and ligand fluorescent titration experiment

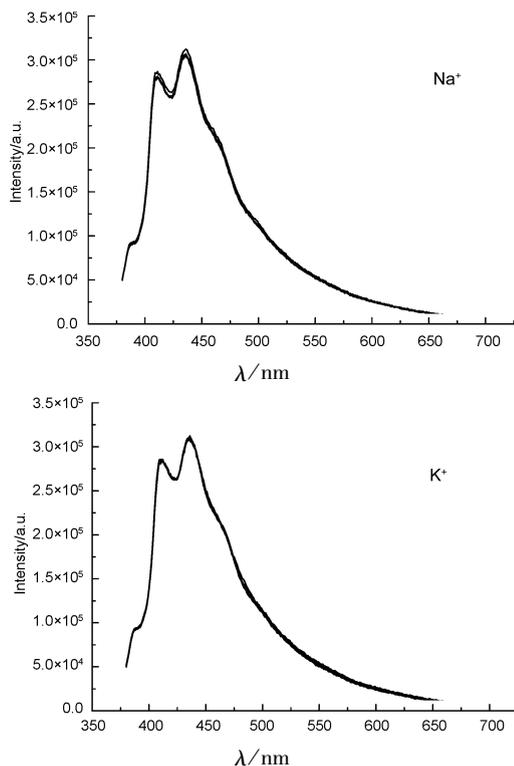


图4 碱金属与配体荧光滴定实验

Figure 4 Alkali metal and ligand fluorescent titration experiment

### 3 结论

以新铜试剂为原料合成大环配体 **L**, 再与金属盐以及辅助配体  $\text{NH}_4\text{SCN}$  发生配位反应合成了两个配合物 **1** 和 **2**。对其晶体结构进行了研究, 发现其形成了一个  $\text{Fe—O—Fe}$  氧桥, 由于氧桥的形成, 使得本身为平面结构的大环配体在形成配合物的过程中发生了弯曲折叠, 再加入辅助配体后, 成功替换了其中原有的溶剂参与配位的位点, 形成了类似结构的配合物。荧光实验表明, 大环配体对过渡金属存在响应, 随着过渡金属离子的不断加入, 配体的荧光强度在不断减弱, 而这一性质对碱金属离子并不适用, 推测在金属离子识别领域还有较大研究空间, 对未来的实际应用具有重要意义。

### 参考文献

- [1] IZATT R M, PAWLAK K, BRADSHAW J S, *et al.* Thermodynamic and kinetic data for macrocycle interaction with cations, anions and neutral molecules [J]. *Chem Rev*, 1995, **95**: 2529 – 2586.
- [2] LINDOY L F. Tailoring macrocycles for metal-ion

- binding[J]. Pure Appl Chem, 1997, **69**:2179 – 2184.
- [3] RAIDT R, NEUBURGER M, KADEN T A. Stability and structure of mono- and dinuclear Cu(II), Ni(II) and Zn(II) complexes of pyrazoleand triazole bridged bis-macrocycles[J]. Dalton Trans, 2003, **3**:1292 – 1298.
- [4] KADEN T A. Dinuclear metal complexes of bis-macrocycles[J]. Coord Chem Rev, 1999, **190-192**:371 – 389.
- [5] HIMMELSBCH M, LINTVEDT R L, ZEHETMAIR J K, *et al.* Neutral bimetallic macrocyclic complexes 1. Investigation of mono- and bimetallic complexes of tetraiminato macrocyclic complexes derived from 1,3,5-triketones[J]. J Am Chem Soc, 1987, **109**:8003 – 8011.
- [6] KORUPOJU S R, MANGAYARKARAS N, AMEERUNISHA S, *et al.* Formation of dinuclear macrocyclic and mononuclear acyclic complexes of a new trinucleating hexaazatriphenolic Schiff base macrocycle: Structure and NLO properties [J]. Dalton Trans, 2000, **41**: 2845 – 2852.
- [7] COLA L D, SMAILES D L, VALLARINO L M. Hexaaza macrocyclic complexes of the lanthanides [J]. Inorg Chem, 1986, **25**:1729 – 1732.
- [8] TANDON S S, BUNGE S D, TOTH S A. Antiferromagnetically coupled dimeric dodecacoppersupramolecular architectures of macrocyclic ligands with a symmetrical  $\mu_6$ - $\text{BO}_3^{3-}$  central moiety[J]. Inorg Chem, 2015, **54**: 6873 – 6884.
- [9] DUPREY J H A, CARR-SMITH J, HORSWELL S L, *et al.* Macrocyclic metal complex-DNA conjugates for electrochemical sensing of single nucleobase changes in DNA[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, **138**:746 – 749.
- [10] LEE H H, LEE E J, JU H Y, *et al.* Influence of anion and mole ratio on the coordination behavior of an  $\text{NO}_2$   $\text{S}_3$ -macrocyclic: The formation of a dumbbell-shaped macrocyclic cadmium(II) iodide complex [J]. Inorg Chem, 2016, **55**(5):2634 – 2640.
- [11] BERNHARDT P V, MOORE E G, RILEY M J. Intramolecular electronic energy transfer in bichromophoric macrocyclic complexes[J]. Inorg Chem, 2002, **41**:3025 – 3031.
- [12] EGGLESTON D S, GOLDSBY K A, HODGSON D J. Structural variations induced by changes in oxidation state and their role in electron transfer. Crystal and molecular structures of *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] · 3.5 H<sub>2</sub>O and *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] Cl · 2H<sub>2</sub>O [J]. Inorg Chem, 1985, **24**:4573 – 4580.
- [13] AVDEEVA V V, DZIOVA E A, POLYAKOVA N I, *et al.* Copper(I), copper(II), and heterovalent copper(I, II) complexes with 1,10-phenanthroline and the closo-decaborate anion [J]. Inorganica Chimica Acta, 2015, **430**:74 – 81.
- [14] HABIB F, BRUNET G, VIERU V, *et al.* Significant enhancement of energy barriers in dinuclear dysprosium single-molecule magnets through electron-withdrawing effects [J]. J Am Chem Soc, 2013, **135**: 13242 – 13245.
- [15] JASON E, ECKHARD B, THOMAS W, *et al.* Molecular and electronic structures of homoleptic six-coordinate cobalt(II) complexes of 2,2',6',2'-terpyridine, 2,2'-bipyridine, and 1,10-phenanthroline an experimental and computational study[J]. Inorg Chem, 2015, **54**:12002 – 12018.
- [16] ZHENG Y Z, MANFRED S, HELMUT S, *et al.* A Tetranuclearcobalt(II) chain with slow magnetization relaxation[J]. Dalton Trans, 2010, **39**:10827 – 10829.
- [17] SHAW A P, TILSET M, HEYN R H, *et al.* Microwave methods for the synthesis of gold(III) complexes[J]. Journal of Coordination Chemistry, 2011, **64**: 38 – 47.
- [18] CHEMYSHEV A N, CHEMYSHEVA M V, HIRVA P, *et al.* Weak aurophilic interactions in a series of Au(III) double salts [J]. Dalton Trans, 2015, **44**: 14523 – 14531.
- [19] FESTER G W, ECKSTEIN J, GERLACH D, *et al.* Reactions of hydridochlorosilanes with 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline: Complexation versus dismutation and metal-catalyst-free 1,4-hydrosilylation[J]. Inorg Chem, 2010, **49**:2667 – 2673.
- [20] KOBAYASHI M, SAVARD D, GEISHEIMER A R, *et al.* Heterobimetallic coordination polymers based on the [Pt(SCN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> and [Pt(SeCN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> building blocks [J]. Inorg Chem, 2013, **52**:4842 – 4852.
- [21] XIAO C L, WANG C Z, YUAN L Y, *et al.* Excellent selectivity for actinides with a tetradentate 2,9-diamide-1,10-phenanthroline ligand in highly acidic solution: A hard-soft donor combined strategy[J]. Inorg Chem, 2014, **53**:1712 – 1720.
- [22] TSUKUDA T, MAEDA S, YASUI M, *et al.* Structure of a barium(II) complex sandwiched by a Schiff base macrocycle[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2008, **81**(3):358 – 360.