

4,4'-二羧基二苯基砜的镧系配合物的合成和结构

庄文娟 郑向军* 孙豪岭 金林培*
(北京师范大学化学学院, 北京 100875)

摘要: 合成了 V 型半刚性配体 4,4'-二羧基二苯基砜的 3 个新的镧系配合物 $[\text{Nd}_2(\text{dbsf})_3(\text{DMF})_{2.25}(\text{H}_2\text{O})_{1.75}] \cdot 1.25\text{DMF} \cdot 0.5\text{MeOH}$ (**1**), $[\text{Yb}_2(\text{dbsf})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**2**) 和 $[\text{Er}_2(\text{dbsf})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ (**3**) (H_2dbsf =4,4'-二羧基二苯基砜, DMF =*N,N*-二甲基甲酰胺, MeOH =甲醇), 并测定了它们的晶体结构。结构表明配合物 **1** 具有一维孔道的三维镧系金属-有机骨架结构(LnOF), 未配位的 DMF 和 MeOH 填充在孔道中; 配合物 **2** 和 **3** 也具有三维的 LnOF 结构, 但晶格水存在于洞穴里。它们的形成与结构特征可能与半刚性 V 型配体 H_2dbsf 和镧系收缩效应有关。

关键词: 镧系配合物; V 型配体; 晶体结构

中图分类号: O614.33*5; O614.346; O614.344

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)08-1305-06

Synthesis and Structure of Lanthanide Complexes with 4,4'-dicarboxybiphenyl Sulfone

ZHUANG Wen-Juan ZHENG Xiang-Jun* SUN Hao-Ling JIN Lin-Pei*
(College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875)

Abstract: Three new lanthanide complexes with semi-rigid V-shape 4,4'-dicarboxybiphenyl sulfone, $[\text{Nd}_2(\text{dbsf})_3(\text{DMF})_{2.25}(\text{H}_2\text{O})_{1.75}] \cdot 1.25\text{DMF} \cdot 0.5\text{MeOH}$ (**1**), $[\text{Yb}_2(\text{dbsf})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**2**) and $[\text{Er}_2(\text{dbsf})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ (**3**) (H_2dbsf =4,4'-dicarboxybiphenyl sulfone, DMF =*N,N*-dimethyl formamide, MeOH =methanol) were synthesized and characterized by X-ray diffraction single-crystal structural analysis. The crystal structures show that complex **1** is composed of 3D lanthanide-organic framework (LnOF) with 1D channels, in which uncoordinated DMF and MeOH molecules are filled; while the complexes **2** and **3** have 3D LnOFs with cavities, in which lattice water molecules are located. Their formation and structural characteristics are possibly due to the semi-rigid V-shape ligand H_2dbsf and lanthanide contraction effect. CCDC: 683617, **1**; 683618, **2**; 683619, **3**.

Key words: lanthanide complex; V-shape ligand; crystal structure

近 15 年,金属-有机骨架(MOF_s)因其不但具有新颖结构,而且在吸附、分离、催化、磁性和发光等方面具有潜在的应用前景而成为配位化学的一个重要研究领域^[1-11],并取得了重大的进展,尤其是过渡金属配位聚合物,文献上有大量的报道^[12-24]。

镧系元素由于具有较大的离子半径,较高的电荷,镧系配合物的中心离子具有较高而且易变的配位数,相对于过渡金属元素,形成微孔配位聚合物

的可能性小得多,但是,由于镧系元素具有特殊的光电性质,多孔镧系配位聚合物(LnOF_s)的研究也时有报道^[25-27],其中的配位体主要是刚性或线型配体。有效设计合成多孔镧系配位聚合物可采用选择功能配位基团间隔较大的配体^[28,29],或是合成 3d-4f 异金属配合物^[30-32]。本文报道镧系离子与配位原子位于两端的 V 型半刚性配体组装的 3 个新的配位聚合物 $[\text{Nd}_2(\text{dbsf})_3(\text{DMF})_{2.25}(\text{H}_2\text{O})_{1.75}] \cdot 1.25\text{DMF} \cdot 0.5\text{MeOH}$

收稿日期:2008-04-21。收修改稿日期:2008-06-13。

国家自然科学基金资助项目(No.0331010,20501003)。

*通讯联系人。E-mail:lpjin@bnu.edu.cn;Tel:010-58805522

第一作者:庄文娟,女,29 岁,博士;研究方向:配位化学。

(**1**), $[\text{Ln}_2(\text{dbsf})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Yb}, n=1.50$ (**2**); $\text{Er}, n=0.75$ (**3**))。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

德国 Bruker SMART 1000 CCD 衍射仪, 美国 Nicolet Avatar 360 FTIR 红外光谱仪 (KBr 压片), 德国 ELEMENTA 公司 Vario EL 元素分析仪。镧系氯化物自制, 其余试剂均为市售, 使用前未进行纯化。

1.2 配合物的合成

1.2.1 $[\text{Nd}_2(\text{dbsf})_3(\text{DMF})_{2.25}(\text{H}_2\text{O})_{1.75}]\cdot 1.25\text{DMF} \cdot 0.5\text{MeOH}$ (**1**) 的合成

将 3 mL 甲醇和 3 mL DMF 小心地加入到 2 mL $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.036 g, 0.1 mmol) 的甲醇上, 作为缓冲层, 再加入 2 mL 含 H_2dbsf (0.030 g, 0.1 mmol) 的 DMF 溶液。静置数月后得到淡紫色小块状晶体。产率: 0.008 g (15.9%)。 $\text{C}_{53}\text{H}_{54}\text{N}_{3.5}\text{Nd}_2\text{O}_{23.75}\text{S}_3$ (1 509.19)。元素分析计算值(%): C 42.18, H 3.61, N 3.25; 晶体易风化, 元素分析实测值未得到满意的结果。红外数据 (KBr pellet, cm^{-1}): 3 453(s), 1 660(s), 1 598(s), 1 557(s), 1 490(w), 1 412(s), 1 324(w), 1 298(m), 1 165(s), 1 138(m), 1 100(m), 1 069(w), 1 013(w), 851(w), 781(m), 741(s), 718(m), 694(w), 616(s)。

1.2.2 $[\text{Yb}_2(\text{dbsf})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**2**) 和 $[\text{Er}_2(\text{dbsf})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ (**3**) 的合成

将 $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.039 g, 0.1 mmol), H_2dbsf (0.015 g, 0.05 mmol), NaOH (0.05 mL, 0.65 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), HCl (0.05 mL, 1.20 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 水 (5 mL), 乙醇 (5 mL) 和 N,N -二甲基甲酰胺 (0.1 mL) 混合, 把混合物置于容积为 23 mL 的密封反应釜中, 在 180 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 3 d, 然后降至室温, 得到无色小块状晶体。产率: 0.006 g (13.2%)。 $\text{C}_{42}\text{H}_{31}\text{O}_{21.5}\text{S}_3\text{Yb}_2$ (1 321.93)。元素分析计算值

(%): C 38.16, H 2.36; 元素分析实验值(%): C 38.23, H 2.72。红外数据 (KBr pellet, cm^{-1}): 3 433(m), 1 629(s), 1 567(m), 1 484(w), 1 409(s), 1 324(w), 1 302(m), 1 213(w), 1 169(s), 1 100(m), 1 010(w), 866(w), 847(w), 810(w), 777(w), 739(s), 723(m), 696(w), 648(w), 618(m)。除以 $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 代替 $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 外, 配合物 **3** 的合成与 **2** 的相同。产率: 0.004 g (8.8%)。 $\text{C}_{42}\text{H}_{29.5}\text{O}_{20.75}\text{S}_3\text{Er}_2$ (1 296.86)。元素分析计算值(%): C 38.90, H 2.29; 元素分析实验值(%): C 37.99, H 2.68。红外光谱数据与 **2** 的类似。采用配合物 **2** 的合成方法未得到 Nd(III) 的配合物。

1.3 配合物的晶体结构测定

选取合适尺寸的单晶体使用 Bruker SMART 1000 CCD 单晶衍射仪, 采用石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$) 为光源, 在 298(2) K 下以 φ - ω 方式收集数据。用 SADABS 程序进行吸收校正^[31]。配合物的结构用直接法解出, 对非氢原子坐标及其各项异性温度因子进行全矩阵最小二乘法精修。水分子上的氢原子通过差值 Fourier 合成得到, 并对键长和键角加以限制 ($d(\text{O}-\text{H})=0.096\ \text{nm}$, $d(\text{H}-\text{H})=0.155\ \text{nm}$), 其余氢原子均为理论加氢。分别采用 SHELXS-97 程序^[34]和 SHELXL-97 程序^[35]解析和精修结构。

CCDC: 683617, **1**; 683618, **2**; 683619, **3**。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

配合物的晶体学数据在表 1 中列出, 主要键长和键角在表 2 中列出。在配合物 **1** 的不对称单位中, 有 2 个晶体学独立的 Nd^{3+} 离子。2 个 Nd^{3+} 离子均与氧原子配位, 配位数为 9 (图 1)。

在该配合物中, dbsf 配体呈“V”字型, 有 3 种取

表 1 配合物 **1~3** 的晶体学数据和结构参数

Table 1 Crystal data and structure parameters for the complexes **1~3**

Complex	1	2	3
Empirical formula	$\text{C}_{53}\text{H}_{54}\text{N}_{3.50}\text{Nd}_2\text{O}_{23.75}\text{S}_3$	$\text{C}_{42}\text{H}_{31}\text{O}_{21.50}\text{S}_3\text{Yb}_2$	$\text{C}_{42}\text{H}_{29.50}\text{Er}_2\text{O}_{20.75}\text{S}_3$
Formular weight	1 504.66	1 321.93	1 296.86
T / K	294(2)	294(2)	294(2)
Wavelength / nm	0.071 073	0.071 073	0.071 073
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a / nm	1.488 3(3)	1.258 9(1)	1.261 4(1)
b / nm	1.679 5(4)	1.270 2(1)	1.270 7(1)

续表 1

c / nm	1.749 0(4)	1.758 9(2)	1.763 6(2)
$\alpha / (^{\circ})$	93.192(4)	101.382(1)	101.474(1)
$\beta / (^{\circ})$	114.063(3)	94.941(1)	94.904(2)
$\gamma / (^{\circ})$	103.782(4)	117.694(1)	117.645(1)
V / nm^3	3.819 0(14)	2.389 6(4)	2.402 1(4)
Z	2	2	2
$D_c / (\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	1.308	1.837	1.793
μ / mm^{-1}	1.491	4.101	3.678
$F(000)$	1 509	1 286	1 263
Reflections collected / unique (R_{int})	19 523 / 13 345 (0.034 6)	12 269 / 8 363 (0.029 1)	123 00 / 8 411 (0.022 5)
Reflections observed [$I > 2\sigma(I)$]	7 954	6 500	6 898
Data / restraints / parameters	13 345 / 763 / 998	8 363 / 24 / 640	8 411 / 24 / 645
Goodness-of-fit	1.064	1.1	1.092
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.061\ 6$, $wR_2=0.155\ 1$	$R_1=0.034\ 4$, $wR_2=0.086\ 2$	$R_1=0.027\ 9$, $wR_2=0.081\ 9$
R indices (all data)	$R_1=0.120\ 0$, $wR_2=0.197\ 2$	$R_1=0.053\ 6$, $wR_2=0.096\ 0$	$R_1=0.039\ 9$, $wR_2=0.089\ 9$

表 2 配合物 1~3 的部分键长

Table 2 Selected bond distances (nm) of the complexes 1~3

Complex 1					
Nd(1)-O(1)	0.246 1(6)	Nd(1)-O(20)	0.247 0(7)	Nd(2)-O(22)	0.250 1(9)
Nd(1)-O(7)	0.272 6(6)	Nd(1)-O(2)#1	0.240 6(7)	Nd(2)-O(6)#2	0.242 7(8)
Nd(1)-O(8)	0.250 4(7)	Nd(1)-O(7)#1	0.242 8(7)	Nd(2)-O(11)#3	0.243 5(7)
Nd(1)-O(13)	0.253 5(6)	Nd(2)-O(5)	0.249 0(7)	Nd(2)-O(12)#4	0.245 5(7)
Nd(1)-O(14)	0.250 6(7)	Nd(2)-O(6)	0.279 1(7)	Nd(2)-O(17)#5	0.249 8(7)
Nd(1)-O(19)	0.250 6(7)	Nd(2)-O(21)	0.249 2(10)	Nd(2)-O(18)#5	0.257 4(7)
Complex 2					
Yb(1)-O(1)	0.223 5(5)	Yb(1)-O(6)#1	0.221 7(5)	Yb(2)-O(12)#2	0.227 1(5)
Yb(1)-O(7)	0.233 0(5)	Yb(1)-O(11)#2	0.222 8(5)	Yb(2)-O(14)#6	0.228 2(5)
Yb(1)-O(19)	0.234 0(5)	Yb(2)-O(8)	0.219 3(5)	Yb(2)-O(17)#7	0.231 7(5)
Yb(1)-O(2)#3	0.227 2(5)	Yb(2)-O(13)	0.223 1(5)	Yb(2)-O(18)#5	0.222 9(5)
Yb(1)-O(5)#4	0.229 8(5)	Yb(2)-O(20)	0.236 8(6)	Yb(2)-O(18)#7	0.285 0(5)
Complex 3					
Er(1)-O(1)	0.226 3(4)	Er(1)-O(6)#1	0.223 6(4)	Er(2)-O(11)#2	0.229 4(4)
Er(1)-O(7)	0.235 4(4)	Er(1)-O(12)#2	0.225 1(4)	Er(2)-O(14)#6	0.230 9(4)
Er(1)-O(19)	0.236 2(5)	Er(2)-O(8)	0.221 4(4)	Er(2)-O(17)#7	0.235 0(4)
Er(1)-O(2)#3	0.230 2(4)	Er(2)-O(13)	0.226 0(4)	Er(2)-O(18)#5	0.226 3(4)
Er(1)-O(5)#4	0.232 4(4)	Er(2)-O(20)	0.239 8(5)	Er(2)-O(18)#7	0.279 7(4)

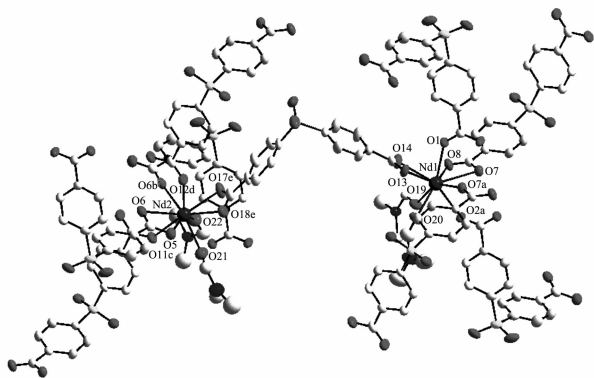
1: #1: $-x+2, -y, -z+1$; #2: $-x+2, -y+1, -z+2$; #3: $-x+2, -y, -z+2$; #4: $x, y+1, z$; #5: $-x+1, -y+1, -z+1$; 2: #1: $-x, -y+1, -z+2$; #2: $x, y-1, z$; #3: $-x+1, -y+1, -z+2$; #4: $x+1, y, z$; #5: $-x+1, -y, -z+1$; #6: $-x+1, -y+1, -z+1$; #7: $x, y+1, z$; 3: #1: $-x+1, -y+2, -z+1$; #2: $x, y-1, z$;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

向,“V”型弯曲角度分别为 101.85° , 103.26° , 104.26° , 采取桥联双齿-螯合桥联三齿配位模式(Scheme 1a)和二(螯合双齿)模式(Scheme 1b)。

在不对称单位中,采用二(螯合双齿)模式的配体将 2 个金属离子联结成双核单元,而采取桥联双

齿-螯合桥联三齿配位模式的配体将 2 个双核单元连接成四核单元(如图 2 插图 b 所示)。此四核单元作为构筑块,被 dbsf 配体连接成三维的金属-有机骨架结构(图 2)。在此四核构筑块中,桥连配体 dbsf 向不同的方向弯曲,使得四核内没有足够的空隙。

而沿 c 轴方向,四核单元被桥联起来,邻近的四核之间具有较大的空隙,所以在三维的堆积图中形成了一维的长方形孔道(图 2 插图 a),DMF 分子、水分子及甲醇分子填充在孔道中,孔道尺寸约为 $0.96\text{ nm} \times 0.72\text{ nm}$ 。

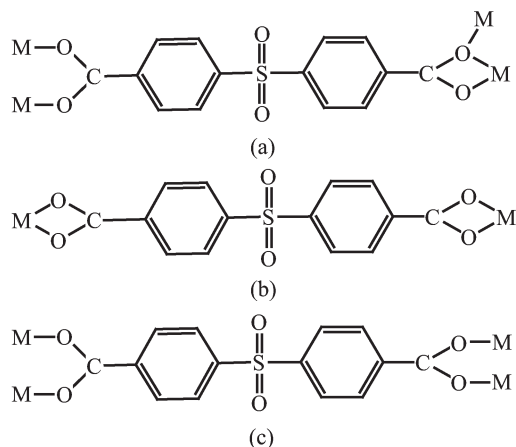


Symmetry code: a: $-x+2, -y, -z+1$; b: $-x+2, -y+1, -z+2$; c: $-x+2, -y, -z+2$; d: $x, y+1, z$; e: $-x+1, -y+1, -z+1$

图 1 配合物 1 中 Nd^{3+} 离子的配位环境

Fig.1 Coordination environment of Nd^{3+} ions in complex 1 (ellipsoid probability 30%, hydrogen atoms are omitted)

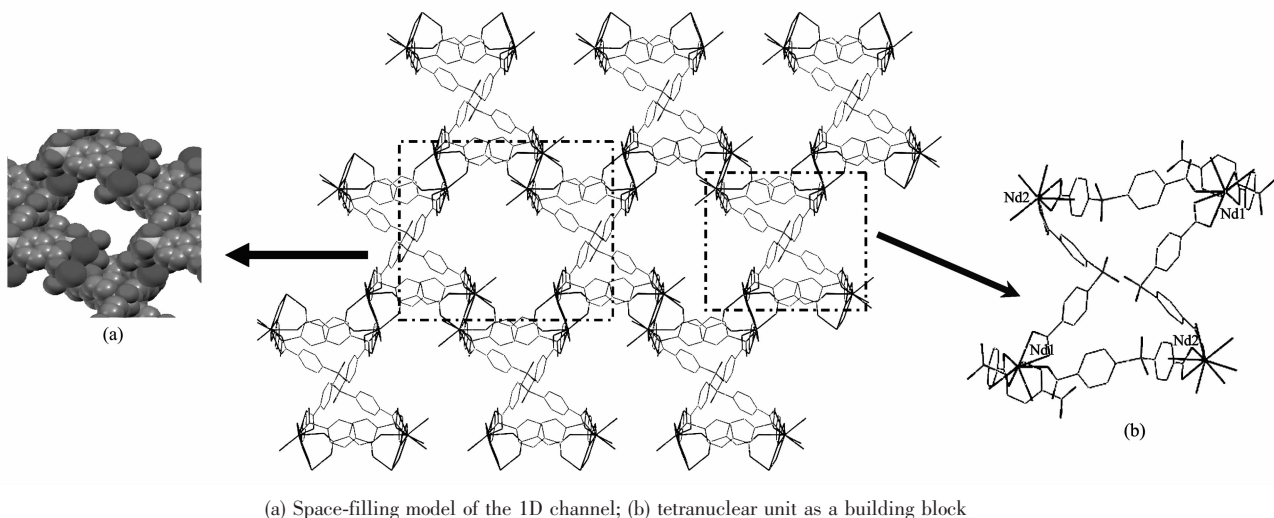
配合物 2 与配合物 3 的结构相同,在此只以配合物 2 为例进行讨论。在配合物 2 的不对称单位中,有 2 个 Yb^{3+} 离子,3 个 dbsf 配体,2 个配位水分子,1.5 个晶格水分子。 Yb^{3+} 离子均与氧原子配位(图 3)。在配合物 2 中,配体呈“V”字型,有 3 种取向,分别以 S1, S2, S3 表示,其 V 型夹角 (C-S-C) 分别为 103.66° , 103.1° 和 103.4° 。其中 S1 与 S2 采用二(桥联双齿)模式(如 Scheme 1c 所示),S3 采取桥联双齿-



Scheme 1 配合物 1~3 中配体 dbsf 的配位模式

Scheme 1 Coordination modes of ligand dbsf in complexes 1~3

整合桥联三齿配位模式(Scheme 1a)。由图 3 可知, Yb1 周围有 6 个 dbsf 配体,配位数为 7,其中 1 个氧原子来自于水分子 (O19),2 个氧原子来自 2 个 S2 配体,其余 4 个氧原子来自 4 个 S1 配体。 Yb2 周围也有 6 个 dbsf 配体,但配位数为 8,其中 1 个氧原子来自于水分子 (O20),5 个氧原子来自 4 个 S3 配体,其余 2 个氧原子来自 2 个 S2 配体。配体 S1 只与 Yb1 配位,一对 Yb1 离子被 4 个 S1 配体桥联成双核单元。该单元中, Yb1 - Yb1 距离为 0.4196 nm , S1 连接着 Yb1 双核单元成一维链(图 4),链间平行且相距 1.76 nm 。S3 配体只连接 Yb2 离子,而 S2 配体将 Yb1 与 Yb2 离子连接起来,形成一个三维的网络结构(图 5)。由于配体弯曲成近似直角,所以三维

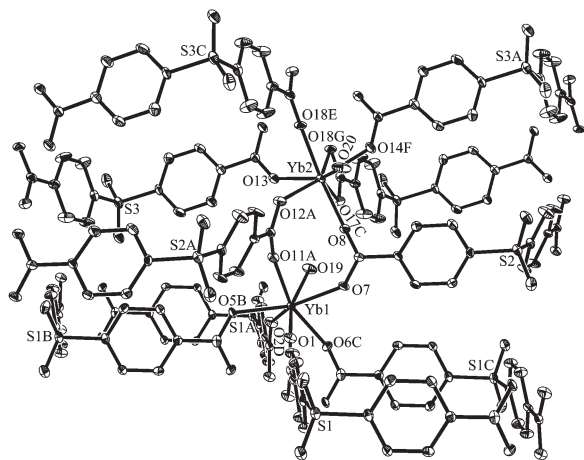


(a) Space-filling model of the 1D channel; (b) tetranuclear unit as a building block

图 2 沿 b 轴方向,配合物 1 形成的具有一维孔道的三维金属-有机骨架结构

Fig.2 3D metal-organic framework of complex 1 with 1D channel (DMF, MeOH and H_2O molecules are omitted for clarity)

网络中有孔洞,晶格水分子填充在孔洞中。



Symmetry code: A: $x, y-1, z$; B: $x+1, y, z$; C: $-x, -y+1, -z+2$; D: $-x+1, -y+1, -z+2$; E: $-x+1, -y, -z+1$; F: $-x+1, -y+1, -z+1$; G: $x, y+1, z$
All hydrogen atoms are omitted, and only sulfur atoms and coordination atoms are labeled for clarity

图 3 配合物 2 中 Yb^{3+} 离子的配位环境图

Fig.3 Coordination environment of Yb^{3+} ions in complex 2

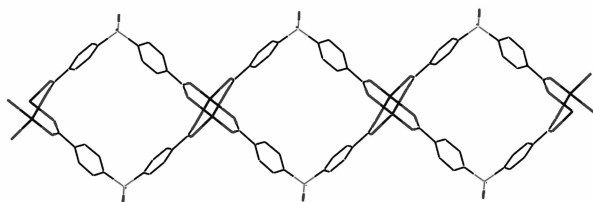


图 4 配体 S1 将 Yb1 离子联成一维链状结构

Fig.4 1D chain formed by Yb1 ions linked through ligand S1

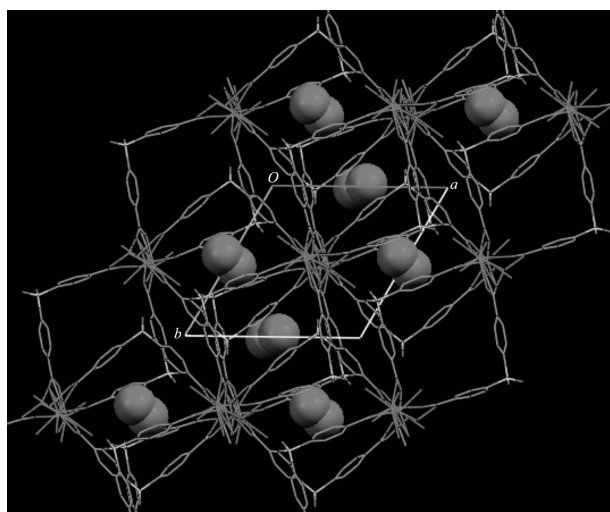


图 5 配合物 2 沿 c 轴方向的堆积图(晶格水分子以空间填充模式给出)

Fig.5 Packing diagram of complex 2 viewed along the c -axis (lattice water molecules are given in space-filling model)

3 结 论

首次合成并表征了镧系元素与 4,4'-二羧基二苯基砜(H_2dbsf)形成的 3 个配合物。晶体结构表明 $\text{Nd}(\text{III})$ 配合物具有一维孔道,孔道中容纳 DMF, MeOH 和 H_2O 分子。 $\text{Er}(\text{III})$ 和 $\text{Yb}(\text{III})$ 配合物的 3D LnOFs 中存在洞穴。这些结构特点可能与下列因素相关:(1) H_2dbsf 是 2 个羧基的配位原子相距较远的桥连配体,有利于构筑多孔配位聚合物;(2) $\text{Nd}(\text{III})$ 离子半径比 $\text{Er}(\text{III})$ 和 $\text{Yb}(\text{III})$ 离子半径大,但 $\text{Nd}(\text{III})$ 离子周围仅有 5 个 dbsf 配体,而 $\text{Yb}(\text{III})$ (或 $\text{Er}(\text{III})$) 离子周围有 6 个 dbsf 配体,后者容易形成穿插结构,产生洞穴,作为溶剂的晶格水处于洞穴里。

参考文献:

- [1] Batten S R, Robson R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**,**37**: 1460~1494
- [2] Kitaura R, Kitagawa S, Kubota Y, et al. *Science*, **2002**,**298**: 2358~2361
- [3] Halder G J, Kepert C J, Moubaraki M, et al. *Science*, **2002**, **298**:1762~1765
- [4] Yaghi O M, Okeeffe M, Ockwig N W, et al. *Nature*, **2003**, **423**:705~714
- [5] Chae H K, Siberio-Perez D Y, Kim J, et al. *Nature*, **2004**, **427**:523~527
- [6] Rosi N L, Eckert J, Eddaoudi M, et al. *Science*, **2003**,**300**: 1127~1129
- [7] Ferey G, Mellot-Draznieks C, Serre C, et al. *Science*, **2005**, **309**:2040~2042
- [8] Zaworotko M J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**,**39**:3052~3054
- [9] Kitagawa S, Kitaura R, Noro S I. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,**43**:2334~2375
- [10] Zou R Q, Sakurai H, Xu Q. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, **45**:2542~2546
- [11] Wong K L, Law G L, Yang Y Y, et al. *Adv. Mater.*, **2006**, **18**:1051~1054
- [12] Sun J Y, Weng L H, Zhou Y M, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**,**41**:4471~4473
- [13] Wu C D, Hu A G, Zhang L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**:8940~8941
- [14] Xiang S C, Wu X T, Zhang J J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**:16352~16353
- [15] Kitagawa S, Uemura K. *Chem. Soc. Rev.*, **2005**,**34**:109~119
- [16] Halder G J, Kepert C J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**:7891~7900
- [17] Pan L, Olson D H, Ciemmolonski L R, et al. *Angew. Chem.*

- Int. Ed.*, **2006**,**45**:616~619
- [18]Horcajada P, Serre C, Vallet-Regi, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**,**45**:5974~5978
- [19]Wang X L, Qin C, Wang E B, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,**43**:5036~5040
- [20]Ohmori O, Kawano M, Fujita M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**:16292~16293
- [21]Zheng S L, Zhang J P, Wong W T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**:6882~6883
- [22]Liu X T, Wang X Y, Zhang W X, et al. *Adv. Mater.*, **2006**, **18**:2852~2856
- [23]Fang Q R, Zhu G S, Jin I, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**,**46**:6638~6642
- [24]Tian Y Q, Cai C X, Ji Y, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**,**41**:1384~1386
- [25]Zhou Y F, Jiang F L, Yuan D Q, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,**43**:5665~5668
- [26]Zhao B, Cheng P, Chen X Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**:3012~3013
- [27]Pan L, Adams K M, Hernandez H E, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**:3062~3067
- [28]Devic T, Serre C, Audebrand N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**:12788~12789
- [29]Rosi N L, Kim J, Eddaoudi M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**:1504~1518
- [30]Ren Y P, Long L S, Mao B W, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**,**42**:532~535
- [31]Zhao B, Cheng P, Dai Y, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**,**42**:934~936
- [32]Cheng J W, Zhang J, Zheng S T, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**,**45**:73~77
- [33]Sheldrick G M. *SADABS, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [34]Sheldrick G M. *SHLXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [35]Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.