

两个新型锌的配位聚合物的合成与晶体结构

陈金喜* 范巧玉

(东南大学化学化工学院, 南京 211189)

摘要: 本文以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分别与 1,3,5-均苯三甲酸(1,3,5- H_3BTC)和 2,5-噻吩二羧酸(2,5- H_2TDC)通过水热/溶剂热反应合成了 2 个锌的配位聚合物 $[\text{Zn}_3(\text{OH})(\text{BTC})_2(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{11})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**1**)($\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{11}$ =质子化的哌嗪)和 $[\text{Zn}(2,5\text{-TDC})(i\text{-PrOH})]_n$ (**2**)。并对配位聚合物 **1** 和 **2** 进行了元素分析、FTIR 和 X-射线单晶结构解析等表征。X-射线单晶结构解析表明配位聚合物 **1** 和 **2** 的晶体均属于正交晶系,空间群分别为 $Pbca$ 和 $P2_12_12_1$ 。化合物 **1** 中含有 Zn_3O 结构单元, Zn_3O 结构单元通过 BTC 的连接构成 1 个层状结构,层状结构再通过堆积形成 1 个三维结构。化合物 **2** 中含有无机的 Zn-O 链。无机 Zn-O 链通过 TDC 配体与相邻的 6 个无机 Zn-O 链相连形成三维开放式的框架结构。

关键词: 配位聚合物; 1,3,5-均苯三甲酸; 2,5-噻吩二羧酸

中图分类号: O614.24*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)01-0087-05

Syntheses and Crystal Structures of Two Novel Zinc Coordination Polymers

CHEN Jin-Xi* FAN Qiao-Yu

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

Abstract: Two coordination polymers $[\text{Zn}_3(\text{OH})(\text{BTC})_2(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{11})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**1**) ($\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{11}$ =protonated piperazine) and $[\text{Zn}(2,5\text{-TDC})(i\text{-PrOH})]_n$ (**2**) have been hydrothermally/solvothermally synthesized by the reactions of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and 1,3,5-benzenetricarboxylic acid (1,3,5- H_3BTC) or 2,5-thiophenedicarboxylic acid (2,5- H_2TDC), and characterized by elemental analysis, FTIR and X-ray diffraction single-crystal structural analysis. Both compounds crystallize in the orthorhombic, space group $Pbca$ and $P2_12_12_1$ for **1** and **2**, respectively. Complex **1** shows two-dimensional layered structure, which formed from Zn_3O building blocks linked by BTC ligands. Complex **2** displays an open three-dimensional framework structure formed from inorganic Zn-O chains linked by TDC ligands. CCDC: 798456, **1**; 798457, **2**.

Key words: coordination polymers; 1,3,5-benzenetricarboxylic acid; 2,5-thiophenedicarboxylic acid

配位聚合物是利用金属离子或金属簇与有机桥连配体通过自组装而形成的一类分子基材料。近年来,得益于研究工具的不断改进、物质的多尺度物理化学性质研究以及化学合成技术等各方面的进步,人们已经制备了大量结构新颖、多样化,甚至具有各种功能的配位聚合物。其主要的功能包

括:气体分子的吸附与分离、多相催化、手性识别与分离、发光与非线性光学性质、多铁性等^[1-12]。因此,配位聚合物正吸引科学家的广泛兴趣,成为学术界广泛关注的研究热点课题。

从大量文献报道来看,目前配位聚合物研究的焦点大多集中在对有机配体的选择和设计合成上,

收稿日期:2010-04-08。收修改稿日期:2010-10-11。

教育部留学回国人员科研启动基金项目,江苏省自然科学基金项目(No.BK2009262)资助。

*通讯联系人。E-mail: chenjinxi@seu.edu.cn; 会员登记号: S060019162M。

这是由于有机配体对配位聚合物的生成起着决定性的作用。常用的桥连配体有吡啶类和羧酸类^[13-14]。羧酸类配体对大多数金属离子有着较强的配位能力和灵活的配位模式,可以作为功能基团连接到芳香环上。最常见的有对苯二甲酸和 1,3,5-苯三甲酸。后者的 3 个羧基均匀地分布在苯环的不同位置上,具有高对称性,可以在不同的方向上将金属离子连接成高维的具有开放型结构的配位聚合物。Williams 报道了均苯三甲酸与铜组装形成的具有纳米孔洞的化合物 $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ ^[15]。2,5-噻吩二羧酸中 2 个羧基的配位角度和无机分子筛中 Si-O-Si 的角度(平均约 144°)接近,因此,用金属离子与 2,5-噻吩二羧酸可以构筑具有经典无机分子筛拓扑结构的配位聚合物。

本文以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分别与 1,3,5-苯三甲酸和 2,5-噻吩二羧酸通过水热/溶剂热反应合成了 2 个锌的配位聚合物 $[\text{Zn}_3(\text{OH})(\text{BTC})_2(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{11})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**1**) 和 $[\text{Zn}(2,5\text{-TDC})(i\text{-PrOH})]_n$ (**2**)。并用元素分析,FTIR 和 X-射线单晶结构分析进行了表征。

1 实验部分

1.1 试剂

所用试剂均为市售,没有经过进一步纯化。

1.2 测试仪器

Nicolet Avatar 360 FTIR 仪,Bruker Smart Apex CCD 衍射仪(德国 Bruker 公司),Perkin-Elmer 240C elemental analyzer 元素分析仪。

1.3 配合物的合成

1.3.1 $[\text{Zn}_3(\text{OH})(\text{BTC})_2(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{11})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**1**) 的合成

称取 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.151 g(0.5 mmol),1,3,5- H_3BTC 0.207 g(1.0 mmol),哌嗪 0.297 g(1.5 mmol)溶于 10 mL H_2O 中,将混合物转入内衬 23 mL Teflon 反应管的不锈钢反应釜中,加热至 160 °C,在该温度下保持 72 h,然后取出,冷却至室温,经抽滤得无色晶体,用水洗涤 3 次,最后干燥得无色晶体。产率 84%(基于 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。FTIR(cm^{-1} ,KBr 固体压片):3 441(vs),1 624(vs),1 558(vs),1 438(vs),1 378(vs),1 245(vw,sh),1 205(w),1 180(vw),1 169(vw),1 109(m),1 041(m),1 024(w),995(w),935(w),845(w),764(s),733(vs),677(m),607(m),523(m)。元素分析(按 $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{14}\text{N}_2\text{Zn}_3$ 计算,括号内为计算值,%):C 35.91(36.04),H 2.95(2.73),N 3.67(3.82)。

1.3.2 $[\text{Zn}(2,5\text{-TDC})(i\text{-PrOH})]_n$ (**2**) 的合成

称取 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.150 g(0.5 mmol),2,5- H_2TDC 0.086 g(0.5 mmol),哌嗪 0.100 g(0.5 mmol)溶于 10 mL $i\text{-PrOH}$ 中,将混合物转入内衬 23 mL Teflon 反应管的不锈钢反应釜中,加热至 150 °C,在该温度下保持 72 h,然后取出,冷却至室温,经抽滤得无色晶体,用水洗涤 3 次,最后干燥得无色晶体。产率 52%(基于 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。FTIR(cm^{-1} ,KBr 固体压片):2 972(m),2 876(m),1 610(vs),1 558(vs),1 460(s),1 378(vs),1 244(vw,sh),1 215(w),1 182(vw),1 179(vw),1 061(m),1 014(w),990(w),805(w),732(s),654(m),624(m),543(m)。元素分析(按 $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_9\text{S}_2\text{Zn}_2$ 计算,括号内为计算值,%):C 34.11(33.89),H 2.19(2.26)。

1.4 配合物的晶体测定

分别取 0.20 mm×0.10 mm×0.10 mm 的无色晶体 **1** 和 0.15 mm×0.10 mm×0.10 mm 的无色晶体 **2** 于 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪上,用石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$)辐射为光源,在室温下收集衍射点。**1** 以 φ - ω 扫描方式在 $1.87^\circ \leq \theta \leq 26.01^\circ$ 范围内共收集 20 515 个衍射点,其中独立衍射点 4 677 个, ($R_{\text{int}}=0.056\,5$), $I>2\sigma(I)$ 的可观测点为 3 647 个。**2** 以 φ - ω 扫描方式在 $2.12^\circ \leq \theta \leq 27.15^\circ$ 范围内共收集 9 548 个衍射点,其中独立衍射点 4 154 个, ($R_{\text{int}}=0.060\,2$), $I>2\sigma(I)$ 的可观测点为 2 883 个。数据还原和结构解析工作分别使用 SAINT 和 SHELXTL-97 程序^[16]完成,晶体结构用直接法解出。对全部的非氢原子的坐标及各向异性参数进行全矩阵最小二乘法修正。氢原子除了 **1** 中的 H(1a),H(13a),H(14a),H(14b)和 **2** 中的 H(9a)从电子密度图确定外,其余的都通过理论加氢确定,并进行各向同性精修。

配位聚合物 **1** 为正交晶系,空间群为 $Pbca$,晶胞参数 $a=1.605\,4(5)\text{ nm}$, $b=1.358\,5(5)\text{ nm}$, $c=2.182\,5(7)\text{ nm}$, $V=4.760(3)\text{ nm}^3$, $Z=8$, $D_c=2.044\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu=3.082\text{ mm}^{-1}$, $F(000)=2\,944$, $R_1(I>2\sigma(I))=0.044\,9$, $wR_2(I>2\sigma(I))=0.124\,5$, 差值电子密度最高和最低峰分别为 $1\,480$ 和 $-570\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。**2** 也为正交晶系,空间群为 $P2_12_12_1$, 晶胞参数 $a=1.021\,51(19)\text{ nm}$, $b=1.311\,7(2)\text{ nm}$, $c=1.413\,6(3)\text{ nm}$, $V=1.894\,1(6)\text{ nm}^3$, $Z=4$, $D_c=1.862\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu=2.800\text{ mm}^{-1}$, $F(000)=1\,064$, Flack 因子为 $0.024(17)$, $R_1(I>2\sigma(I))=0.039\,9$, $wR_2(I>2\sigma(I))=0.059\,1$ 。差值电子密度最高和最低峰分别为 568 和 $-324\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。

CCDC:798456, **1**;798457, **2**。

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

配合物 **1** 和 **2** 的晶体学数据及结构修正数据见表 1, 主要的键长键角数据见表 2。

X 射线单晶结构分析表明化合物 **1** 为二维层

状结构。Zn 的配位环境见图 1。化合物 **1** 的非对称单元中含有 3 个独立的 Zn 离子, 1 个 μ_3 -OH, 2 个 BTC 阴离子, 1 个质子化的哌嗪分子, 1 个配位水分子。通过键价法对 Zn-O(13) 键进行计算^[17], 得到 1.41, 表明 O(13) 上有 1 个氢原子, 即存在 μ_3 -OH。Zn1 为四配位, 其中 3 个氧原子来自 3 个不同的

表 1 配位聚合物 **1** 和 **2** 的晶体学数据及结构修正数据

Table 1 Crystal data and structure refinement parameters for compound **1** and **2**

Compound	1	2
Empirical formula	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₁₄ Zn ₃	C ₁₅ H ₁₂ O ₉ S ₂ Zn ₂
Formula weight	732.51	531.11
Crystal size / mm	0.20×0.10×0.10	0.15×0.10×0.10
<i>T</i> / K	293(2)	298(2)
$\lambda(\text{Mo } K\alpha)$ / nm	0.071 073	0.071 073
Crystal system	Orthorhombic	Orthorhombic
Space group	<i>Pbca</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>
<i>a</i> / nm	1.605 4(5)	1.021 51(19)
<i>b</i> / nm	1.358 5(5)	1.311 7(2)
<i>c</i> / nm	2.182 5(7)	1.413 6(3)
Flack		0.024(17)
<i>V</i> / nm ³	4.760(3)	1.894 1(6)
<i>Z</i>	8	4
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	2.044	1.862
μ / mm ⁻¹	3.082	2.8
<i>F</i> (000)	2 944	1 064
θ range for data collection / (°)	1.87~26.01	2.12~27.15
Limiting indices	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Reflections collected / unique (<i>R_{int}</i>)	20 515 / 4 677 (0.056 5)	9 548 / 4 154 (0.060 2)
Completeness to $\theta=25.01^\circ$ / %	99.9	99.6
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	4 677 / 4 / 384	4 154 / 7 / 257
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.119	0.634
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	<i>R</i> ₁ ^a =0.044 9, <i>wR</i> ₂ ^b =0.124 5	<i>R</i> ₁ ^a =0.039 9, <i>wR</i> ₂ ^b =0.059 1
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ ^a =0.062 5, <i>wR</i> ₂ ^b =0.133 8	<i>R</i> ₁ ^a =0.065 1, <i>wR</i> ₂ ^b =0.067 7
Largest diff. peak and hole / (e·nm ⁻³)	1 480 and -570	568 and -324

^a $R = \sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\|$, $wR(F^2) = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$, $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.077 7P)^2 + 1.47P]$, where $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2) / 3$ for **1**.
^b $w = 1 / [\sigma^2(F_c^2) + (0.021 0P)^2 + 0.68P]$, where $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2) / 3$ for **2**.

表 2 配位聚合物 **1** 和 **2** 的主要键长和键角数据

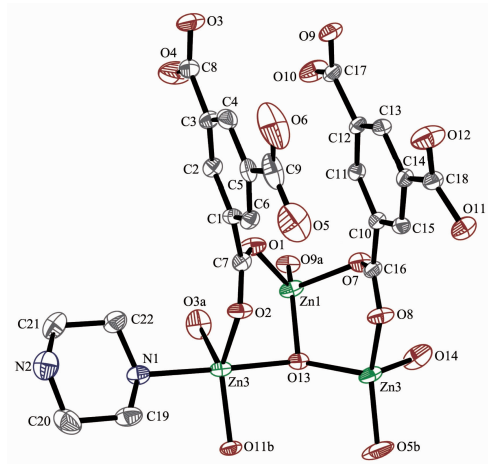
Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for **1** and **2**

1					
Zn(1)-O(9a)	0.189 2(3)	Zn(2)-O(3a)	0.202 6(4)	Zn(3)-O(8)	0.196 3(3)
Zn(1)-O(13)	0.195 6(3)	Zn(2)-O(2)	0.203 8(3)	Zn(3)-O(5b)	0.196 3(4)
Zn(1)-O(1)	0.195 9(3)	Zn(2)-N(1)	0.216 7(4)	Zn(3)-O(13)	0.200 0(3)
Zn(1)-O(7)	0.206 7(3)	Zn(2)-O(13)	0.221 6(3)	Zn(3)-O(14)	0.201 1(4)
Zn(2)-O(11b)	0.201 2(3)				

续表 2

O(9a)-Zn(1)-O(13)	127.76(14)	O(3a)-Zn(2)-O(2)	100.26(15)	N(1)-Zn(2)-O(13)	173.87(14)
O(9a)-Zn(1)-O(1)	113.40(14)	O(11b)-Zn(2)-N(1)	93.22(14)	O(8)-Zn(3)-O(5b)	145.60(17)
O(13)-Zn(1)-O(1)	112.36(14)	O(3a)-Zn(2)-N(1)	90.29(15)	O(8)-Zn(3)-O(13)	101.79(13)
O(9a)-Zn(1)-O(7)	107.13(14)	O(2)-Zn(2)-N(1)	92.82(15)	O(5b)-Zn(3)-O(13)	101.76(17)
O(13)-Zn(1)-O(7)	97.20(13)	O(11b)-Zn(2)-O(13)	88.50(12)	O(8)-Zn(3)-O(14)	104.44(18)
O(1)-Zn(1)-O(7)	89.31(15)	O(3a)-Zn(2)-O(13)	83.97(14)	O(5b)-Zn(3)-O(14)	92.65(18)
O(11b)-Zn(2)-O(3a)	126.69(15)	O(2)-Zn(2)-O(13)	90.34(13)	O(13)-Zn(3)-O(14)	106.10(17)
O(11b)-Zn(2)-O(2)	132.58(13)				
2					
Zn(1)-O(1)	0.191 8(3)	Zn(1)-O(4c)	0.194 0(4)	Zn(2)-O(7d)	0.196 8(4)
Zn(1)-O(2a)	0.192 5(3)	Zn(2)-O(5)	0.195 9(3)	Zn(2)-O(6)	0.210 7(4)
Zn(1)-O(3b)	0.193 8(4)	Zn(2)-O(8e)	0.195 5(3)	Zn(2)-O(9)	0.215 5(4)
O(1)-Zn(1)-O(2a)	94.25(14)	O(5)-Zn(2)-O(8e)	127.17(14)	O(7d)-Zn(2)-O(6)	93.69(16)
O(1)-Zn(1)-O(4c)	105.43(16)	O(5)-Zn(2)-O(7d)	107.94(16)	O(5)-Zn(2)-O(9)	93.11(16)
O(2a)-Zn(1)-O(4c)	115.44(17)	O(8e)-Zn(2)-O(7d)	124.54(16)	O(8e)-Zn(2)-O(9)	83.52(15)
O(1)-Zn(1)-O(3b)	113.62(17)	O(5)-Zn(2)-O(6)	86.45(15)	O(7d)-Zn(2)-O(9)	88.26(16)
O(2a)-Zn(1)-O(3b)	117.22(16)	O(8e)-Zn(2)-O(6)	95.23(15)	O(6)-Zn(2)-O(9)	178.05(15)
O(4c)-Zn(1)-O(3b)	109.51(16)				

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: **1**: a: $x+1/2, y, -z+1/2$; b: $x+1/2, -y+1/2, -z+1$; **2**: a: $-x+1, y+1/2, -z+3/2$; b: $-x+2, y+1/2, -z+3/2$; c: $x+1/2, -y+3/2, -z+2$; d: $-x+3/2, -y+1, z-1/2$; e: $x+1, y, z$.



Symmetry code: a: $x+1/2, y, -z+1/2$; b: $x+1/2, -y+1/2, -z+1$; All hydrogen atoms are omitted for clarity

图 1 化合物 **1** 中 Zn 离子的配位环境

Fig.1 Coordination environment of the zinc atoms in the compound **1**

BTC 配体, 1 个氧原子来自 μ_3 -OH。Zn2 为五配位, 三角双锥配位构型, 其中 3 个氧原子来自 3 个不同的 BTC 配体, 1 个氧原子来自 μ_3 -OH, 另外还有来自哌嗪分子的 1 个 N 原子。Zn3 为四配位, 其中 2 个氧原子来自 2 个不同的 BTC 配体, 1 个氧原子来自 μ_3 -OH, 还有 1 个氧原子来自水分子。3 个 Zn 离子通

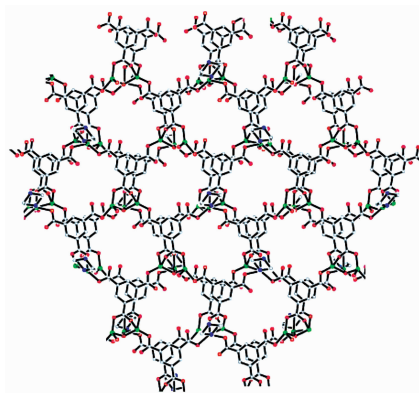
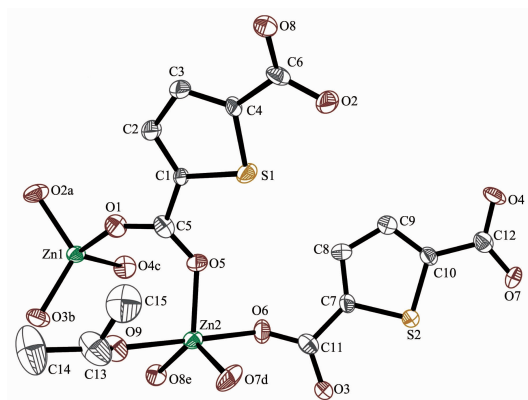


图 2 化合物 **1** 中平行于 ac 平面的二维层状结构

Fig.2 Two-dimensional layer structure, parallel to the ac plane, of the coordination polymer **1**

过 μ_3 -OH (Zn(1)-O(13), 0.195 6(3) nm, Zn(2)-O(13), 0.221 6(3) nm, Zn(3)-O(13), 0.200 0(3) nm) 构成 1 个 Zn_3O 核, 该 Zn_3O 核通过 BTC 的连接构成 1 个层状结构, 层状结构再通过堆积形成 1 个三维结构。沿着 b 轴方向此化合物有 1 个大约 0.80 nm×0.80 nm 的孔道, 哌嗪分子填充在孔穴中。

X 射线单晶结构分析表明 **2** 是三维框架结构, Zn 的配位环境见图 3。非对称单元中含有 2 个 Zn 原子 (Zn(1), Zn(2)), 2 个 TDC 配体, 1 个配位的 i -PrOH 分子。



Symmetry code: a: $-x+1, y+1/2, -z+3/2$; b: $-x+2, y+1/2, -z+3/2$; c: $x+1/2, -y+3/2, -z+2$; d: $-x+3/2, -y+1, z-1/2$; e: $x+1, y, z$; All hydrogen atoms are omitted for clarity

图 3 化合物 2 中 Zn 离子的配位环境

Fig.3 Coordination environment of the zinc atoms in the compound 2

化合物 2 含有四配位和五配位的 Zn 原子, 对应于这 2 种配位数, 有 2 种配位构型, 即四面体和三角双锥。Zn(1) 是四配位, 四面体构型, 其中 4 个氧原子来自 4 个 TDC 配体, 键长 Zn(1)-O(1)、Zn(1)-O(2a)、Zn(1)-O(3b) 和 Zn(1)-O(4c) 分别为 0.191 8(3)、0.192 5(3)、0.193 8(4) 和 0.194 0(4) nm。Zn(2) 是五配位, 三角双锥构型。3 个氧原子来自 3 个不同的 TDC 配体, 占据赤道平面的 3 个顶点, 而另外分别来自 TDC 配体和异丙醇的 2 个氧原子占据轴向位置, 键长 Zn(2)-O(5)、Zn(2)-O(6)、Zn(2)-O(7d)、Zn(2)-O(8e) 和 Zn(2)-O(9) 分别为 0.195 9(3)、0.210 7(4)、0.196 8(4)、0.195 5(3) 和 0.215 5(4) nm。金属 Zn 离子通过 TDC 配体的氧连接起来, 形成 1 个无机的 Zn-O 链。无机 Zn-O 链通过 TDC 配体与相邻的 6 个无机 Zn-O 链相连形成三维开放式的框架结构(图 4)。

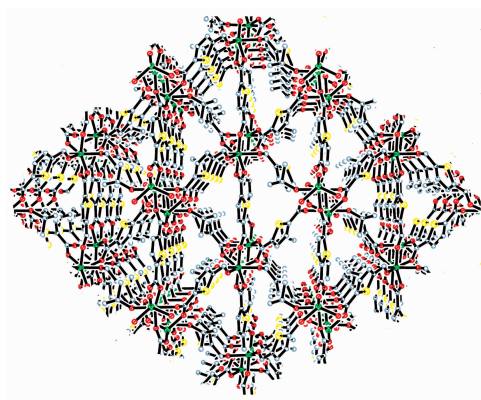


图 4 化合物 2 在 b 轴方向的投影图

Fig.4 Three-dimensional framework along the b-axis in the polymer compound 2

3 结 论

利用水热反应成功合成配位聚合物 $[\text{Zn}_3(\text{BTC})_2(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{11})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (1) 和 $[\text{Zn}(2,5\text{-TDC})(i\text{-PrOH})]_n$ (2), 化合物 1 中含有 Zn_3O 结构单元, 该 Zn_3O 结构单元通过 BTC 的连接构成 1 个层状结构, 层状结构再通过堆积形成 1 个三维结构。化合物 2 中含有无机的 Zn-O 链。无机 Zn-O 链通过 TDC 配体与相邻的 6 个无机 Zn-O 链相连形成三维开放式的框架结构。

参考文献:

- [1] Li J R, Ryan J K, Zhou H C. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, **38**: 1477-1504
- [2] Britt D, Furukawa H, Wang B, et al. *PNAS*, **2009**, **106**(49): 20637-20640
- [3] Xia S Q, Hu S M, Kong Z P, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**:271-273
- [4] GAO Shan(高山), HUO Li-Hua(霍丽华), GU Chang-Sheng (谷长生), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**(9):1344-1348
- [5] ZHANG Zhu-Yan(张竹燕), GAO Shan(高山), HUO Li-Hua (霍丽华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(5):905-908
- [6] Seo J S, Whang D, Lee H, et al. *Nature*, **2000**, **404**:982-986
- [7] Lee J Y, Farha O K, Roberts J, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, **38**:1450-1459
- [8] Ma L, Abney C, Lin W. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, **38**:1248-1256
- [9] Ye Q, Wang X S, Zhao H, et al. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2005**, **16**(9):1595-1602
- [10] Evans O R, Ngo H L, Lin W. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123** (42):10395-10396
- [11] Evans O R, Lin W. *Acc. Chem. Res.*, **2002**, **35**(7):511-522
- [12] Zhao H, Qu Z R, Ye H Y, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, **37**: 84-100
- [13] Sun D, Luo G G, Zhang N, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2010**, **13**(2):306-309
- [14] Wang X B, Feng J Z, Huang J, et al. *CrystEngComm*, **2010**, **12**:725-729
- [15] Chui S S, Lo S M, Charmant J P, et al. *Science*, **1999**, **283**: 1148-1150
- [16] Sheldrick G M. *SHELXTL V5.1, Software Reference Manual*, Bruker AXS, Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1997**.
- [17] Brese N E, O'Keeffe M. *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1991**, **47** (2):192-197