

## 基于柔性四羧酸及 4,4'-联吡啶的 *sqc422* 型钴(II)配位聚合物

邱文革\* 邓芳 刘虎冰 訾学红 张桂臻 何洪 李建荣

(北京工业大学,环境与能源工程学院化学化工系,北京 100124)

**摘要:** 采用水热法合成了一种基于 1,3-二[3,5-(二羧基)苯氧基]-2-羟基丙烷( $H_4L$ )和 4,4'-联吡啶(Bipy)的 Co(II)配合物:  $[Co_2(L)(Bipy)]_n$  (**1**), 并利用红外光谱(IR)、紫外-可见光谱(UV-Vis)、热重分析(TGA)、单晶 X-射线衍射、粉末 X 射线衍射(XRD)及元素分析对其结构进行了表征。配合物 **1** 属单斜晶系,  $C2/c$  空间群。在配合物 **1** 中, 由 2 个六配位钴原子组成的双核原子簇可简化为八面体型 6-连接点, 连接 4 个羧酸配体分子 L 和其他 2 个双核原子簇。羧酸配体 L 可简化为四面体型 4-连接点, 连接 4 个双核原子簇。平行排列的 2 个联吡啶分子连接两个相邻双核原子簇, 相当于“双桥”, 简化为拓扑回路的边。因此, 配合物 **1** 的骨架描述为 *sqc422* 拓扑网络。

**关键词:** 1,3-二[3,5-(二羧基)苯氧基]-2-羟基丙烷; 4,4'-联吡啶; 钴配合物; 金属有机骨架材料; *sqc422* 拓扑网络;  $\pi-\pi$  堆积作用  
中图分类号: O614.81<sup>2</sup> 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2013)10-2021-06

DOI:10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.335

## A *sqc422*-Type Coordination Polymer Based on Flexible Tetracarboxylate and 4,4'-Bipyridine Ligands

QIU Wen-Ge\* DENG Fang LIU Hu-Bing ZI Xue-Hong ZHANG Gui-Zhen HE Hong LI Jian-Rong

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract:** By using hydrothermal method, a cobalt complex, namely,  $[Co_2(L)(Bipy)]_n$ , (**1**), was synthesized based on flexible 1,3-bis[3,5-(dicarboxylate)phenoxy]-2-hydroxypropane( $H_4L$ ) and 4,4'-bipyridine(Bipy). The complex **1** was characterized by infra-red spectrum (IR), UV-Vis spectrum, thermo-gravimetric analysis (TGA), single crystal X-ray diffraction, powder X-ray diffraction and elemental analysis. Complex **1** crystallizes in monoclinic system, space group  $C2/c$ . In complex **1**, two six-coordinated cobalt atoms were connected by two bidentate carboxylic groups, forming an octahedral dimetallic cluster, which can be considered as a 6-connected node to connect four L ligand molecules and two other dimetallic clusters. The flexible tetracarboxylate ligand L can be considered as a tetrahedral 4-connected node to connect four dimetallic clusters. The two parallel Bipy molecules bridging two dimetallic clusters are transformed into edge during simplification. Thus, the framework of **1** features a *sqc422* net. CCDC: 947285.

**Key words:** 1,3-bis[3,5-(dicarboxylate)phenoxy]-2-hydroxypropane; 4,4'-bipyridine; cobalt complex; metal-organic frameworks; *sqc422* net;  $\pi-\pi$  stacking interaction

近年来金属有机骨架材料 (Metal -organic frameworks, MOFs) 的设计合成引起人们的极大兴

趣, 源于其独特的结构及在气体吸附、分离、催化、药物传输等领域的潜在应用<sup>[1-7]</sup>。有机配体在 MOFs

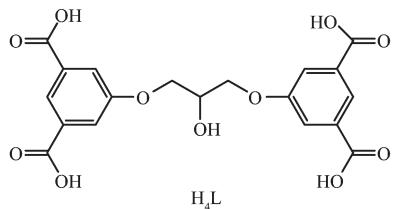
收稿日期: 2013-01-04。收修改稿日期: 2013-05-27。

国家自然科学基金(No.21007002)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: quiwenge@bjut.edu.cn

骨架中主要起桥连作用,同时也直接影响 MOFs 的拓扑结构和物化性能。线性结构的有机配体(如 1,4-BDC, benzenedicarboxylate)可以桥连具有四面体、平面四方形及八面体型的节点分别形成金刚石(diamondoid)、平面四方格子及立方结构的网状骨架<sup>[8]</sup>。而带有一定角度的二羧酸配体在连接次级结构单元时则会导致结构的弯曲,引起产物结构的多样性。研究发现 1,3-BDC(二羧基间夹角 120°)与过渡金属离子(如 Cu, Zn)配位可以形成多种超分子构筑单元<sup>[9-12]</sup>。通过 1,3-BDC 的“5-位”刚性桥连 2 个或 3 个 1,3-BDC 单元得到的多羧酸配体,可与金属离子配位形成具有 *nbo*、*pts*<sup>[13-14]</sup> 及 *rht* 拓扑结构的 MOFs<sup>[15-17]</sup>。与刚性配体相比,以柔性链段桥连的相似多羧酸配体在空间上则有着更多可能的构型,可得到刚性配体难以实现的全新拓扑结构<sup>[18-19]</sup>。

我们已采用含 2 个 1,3-BDC 单元的柔性四羧酸配体成功合成出以金属有机多面体为节点的 *pcu* 和 *acs* 拓扑网络<sup>[20-21]</sup>。在此基础上探索了柔性四羧酸和刚性联吡啶配体的混合体系,拟借助两种配体的协同作用,进一步丰富金属离子的配位模式。本文报道了柔性四羧酸配体,1,3-二[3,5-(二羧基)苯氧基]-2-羟基丙烷(H<sub>4</sub>L),和 4,4'-联吡啶(Bipy)与硝酸钴反应得到的一种三维 MOF,[Co<sub>2</sub>(L)(Bipy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>,(**1**)。



## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂及仪器

5-羟基-1,3-苯二甲酸二乙酯、环氧氯丙烷、4,4'-联吡啶、六水合硝酸钴、氢氧化钠及各种溶剂等均为市售分析纯试剂。1,3-二-[3,5-(二羧基)苯氧基]-2-羟基丙烷参照文献方法合成<sup>[22-23]</sup>。具体操作:称取 10.71 g (45 mmol) 5-羟基-1,3-苯二甲酸二乙酯和 0.45 g(11.25 mmol) NaOH,加入到装有 150 mL 无水乙醇的烧瓶中,常温下搅拌 30 min。随后加入 2.104 g(22.75 mmol)环氧氯丙烷,回流 30 h。减压除去乙醇,残余固体用二氯甲烷萃取,洗涤 3 次,有机相用无水 MgSO<sub>4</sub> 干燥。减压蒸干。硅胶柱层析分离得到 H<sub>4</sub>L 的乙酯衍生物。称取 H<sub>4</sub>L 乙酯衍生物

1.382 g(2.61 mmol)和 KOH 0.731 g(13.05 mmol),在 180 mL 乙醇/水 (2/1, V/V) 混合液中回流 24 h。减压除去溶剂中的乙醇,用盐酸调节 pH 值至酸性,过滤,得到配体 H<sub>4</sub>L,产率为 50%。FT-IR(KBr, cm<sup>-1</sup>): 3 090, 1 710, 1 600, 1 468, 1 422, 1 290, 1 132, 1 062, 960, 900, 760, 727; <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): 4.24(5H, s), 5.52(1H, s), 7.7(4H, m), 8.08(2H, m), 13.29(4H, m)。

Bruker TENSOR 27 红外光谱仪;UV-2540 紫外光谱仪;Bruker ARX-400 核磁共振仪;Bruker APEX-II CCD X-射线单晶衍射仪;D8 ADVANCE 粉末 X-射线衍射仪;SDT Q600 热重分析仪;Perkin-Elmer 2400 CHN 元素分析仪。

### 1.2 配合物的合成

将 H<sub>4</sub>L (0.02 mol, 8.4 mg)、Bipy (0.04 mmol, 3.1 mg)、六水合硝酸钴(0.04 mmol, 11.6 mg)、KOH(0.04 mmol, 2.2 mg)和 4 mL 水加入到自压釜中,160 ℃下反应 3 d,冷却后得紫色块状晶体。收率 52%(以 H<sub>4</sub>L 计)。

### 1.3 晶体结构测定

选取尺寸为 0.24 mm×0.20 mm×0.18 mm 的单晶,置于 Bruker APEX-II CCD 型衍射仪上,采用经过石墨单色器单色化的 Mo K $\alpha$  射线 ( $\lambda=0.710\text{73 nm}$ ),在 296(2) K 下,以  $\omega$  方式扫描,在  $1.80^\circ \leq \theta \leq 26.46^\circ$  范围内共收集衍射点 14 688 个,其中独立衍射点 3 864 个( $R_{\text{int}}=0.051\text{1}$ ),可观察衍射点( $I>2\sigma(I)$ ) 3 419 个。全部数据经过 multi-scan 吸收校正。晶体结构采用 SHELEXL-97 程序由直接法解出,结构精修采用 SHELXL-97 程序,对非氢原子采用各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法修正, $w=1/[\sigma^2(F)^2+(0.036\text{0}P)^2+1.853\text{6}P]$ ,其中  $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ 。所有氢原子被定位在根据几何结构计算的位置上,利用“骑式模型”参与结构计算,各向同性温度因子: $U_{\text{iso}}(\text{H})=1.2U_{\text{eq}}(-\text{CH}, -\text{CH}_2, -\text{OH})$ 。配合物**1** 中无序的溶剂分子采用 Squeeze 程序进行了处理<sup>[24]</sup>。配合物**1** 的晶体学数据见表 1,部分键长和键角列于表 2。

CCDC: 947285。

## 2 结果与讨论

### 2.1 配合物的晶体结构

单晶 X-射线衍射数据表明,化合物**1** 为三维结构的配位聚合物。其不对称单元包含 1 个晶体学独立的 Co(II)、1 个联吡啶分子和半个羧酸配体分子 L

表 1 配合物 1 的晶体学数据

Table 1 Crystal data and structure refinement of complex 1

Empirical formula	C <sub>39</sub> H <sub>28</sub> Co <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>11</sub>	F(000)	1 728
Formula weight	846.51	D <sub>c</sub> / (g·cm <sup>-3</sup> )	1.48
Temperature / K	296(2)	μ / mm <sup>-1</sup>	0.939
Crystal size / mm	0.24×0.20×0.18	θ range / (°)	1.80 to 26.46
Crystal system	Monoclinic	Limiting indices	-21 ≤ h ≤ 21, -18 ≤ k ≤ 18, -18 ≤ l ≤ 18
Space group	C2/c	Reflections collected	14 688
a / nm	1.744 1(5)	Unique (R <sub>w</sub> ) / observed reflections (I>2σ(I))	3 864 (0.051 1) / 3 419
b / nm	1.486 0(5)	Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
c / nm	1.469 2(4)	Goodness of fit on F <sup>2</sup>	1.077
β / (°)	93.812(3)	final R indices (I>2σ(I))	R <sub>1</sub> =0.039 9, wR <sub>2</sub> =0.100 7
V / nm <sup>3</sup>	3.800(2)	R indices (all data)	R <sub>1</sub> =0.044 2, wR <sub>2</sub> =0.102 8
Z	4	Larg. peak and hole / (e·nm <sup>-3</sup> )	1 429 and -900

表 2 配合物 1 主要键长和键角

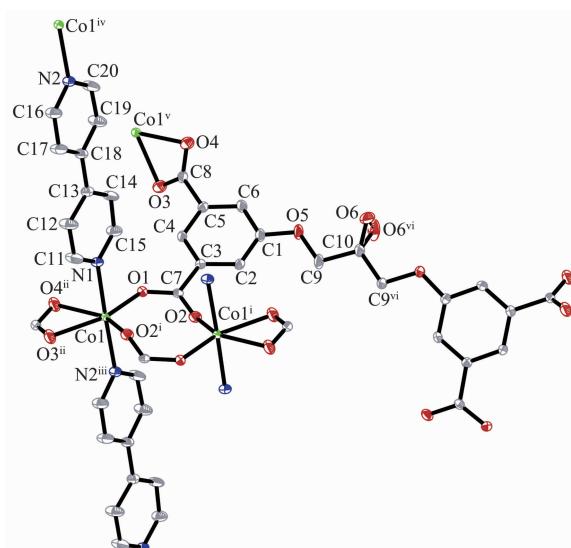
Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) of complex 1

Co1-O1	0.202 19(17)	Co1-O3 <sup>ii</sup>	0.212 1(2)	Co1-N1	0.216 7(2)
Co1-O2 <sup>i</sup>	0.201 16(18)	Co1-O4 <sup>ii</sup>	0.233 1(2)	Co1-N2 <sup>iii</sup>	0.217 9(2)
O2 <sup>i</sup> -Co1-O1	115.81(7)	O3 <sup>ii</sup> -Co1-N1	94.62(8)	O2 <sup>i</sup> -Co1-O4 <sup>ii</sup>	151.55(8)
O2 <sup>i</sup> -Co1-O3 <sup>ii</sup>	93.94(8)	O2 <sup>i</sup> -Co1-N2 <sup>iii</sup>	92.03(8)	O1-Co1-O4 <sup>ii</sup>	92.19(7)
O1-Co1-O3 <sup>ii</sup>	150.25(8)	O1-Co1-N2 <sup>iii</sup>	91.63(8)	O3 <sup>ii</sup> -Co1-O4 <sup>ii</sup>	58.23(8)
O2 <sup>i</sup> -Co1-N1	86.59(8)	O3 <sup>ii</sup> -Co1-N2 <sup>iii</sup>	86.72(8)	N1-Co1-O4 <sup>ii</sup>	89.74(8)
O1-Co1-N1	87.85(8)	N1-Co1-N2 <sup>iii</sup>	178.14(8)	N2 <sup>iii</sup> -Co1-O4 <sup>ii</sup>	92.06(8)

Symmetry codes: <sup>i</sup> -x+3/2, -y-1/2, -z+1; <sup>ii</sup> -x+3/2, y-1/2, -z+1/2; <sup>iii</sup> x+1/2, y-1/2, z; <sup>iv</sup> x-1/2, y+1/2, z; <sup>v</sup> -x+3/2, y+1/2, -z+1/2; <sup>vi</sup> -x+2, y, -z+3/2.

(图 1)。在化合物 1 中 Co(II)为六配位的扭曲八面体构型, 来自 3 个不同羧酸配体分子的 4 个氧原子位于八面体的底部, 而 2 个联吡啶分子的 N 原子位于八面体的顶点。2 个 Co-N 键的键长分别为 0.216 7 和 0.217 9 nm。由于羧基配位方式的不同, Co-O 键的键长差异较大, 在 0.201 16~0.233 1 nm 之间。但所有这些和普通六配位的钴配合物的 Co-O 和 Co-N 键长接近<sup>[25-26]</sup>。2 个双齿配位的羧基将 2 个钴原子桥连形成双核原子簇, 又称次级构筑单元(Secondary Building Units, SBUs), Co<sub>2</sub>(COO)<sub>4</sub>(Bipy)<sub>4</sub>, 2 个钴离子之间的距离为 0.418 6 nm。每个 L 配体和联吡啶分子分别连接 4 个和 2 个 SBUs, 形成三维的网络结构(图 2b)。

在双核 SBU 中, 与钴原子轴向配位的联吡啶分子几乎平行排列, 2 个联吡啶分子平面间的夹角仅为 4.801°, 最小面间距为 0.336 nm(图 2a)。在同一苯环上 2 个羧基所连接的 2 个 SBUs 中, 联吡啶分子平面也相互平行, 但呈交错配列(图 2a), 夹角为



Symmetry codes: <sup>i</sup> -x+3/2, -y-1/2, -z+1; <sup>ii</sup> -x+3/2, y-1/2, -z+1/2; <sup>iii</sup> x+1/2, y-1/2, z; <sup>iv</sup> x-1/2, y+1/2, z; <sup>v</sup> -x+3/2, y+1/2, -z+1/2; <sup>vi</sup> -x+2, y, -z+3/2.

图 1 配合物 1 中 Co(II)的配位环境

Fig.1 Coordination environment of Co(II) in complex 1

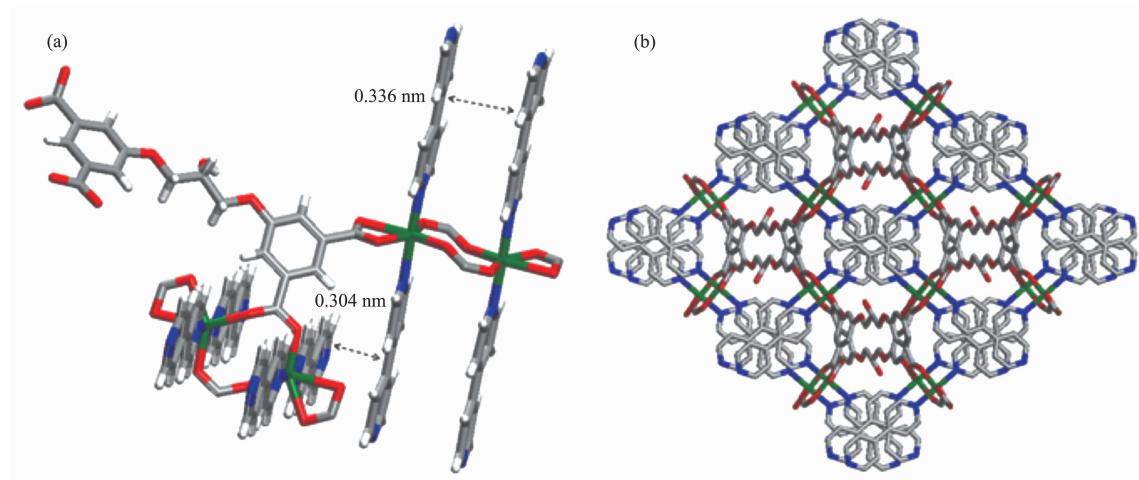


图2 配合物1中SBUs的排列方式(a)及三维骨架结构(b)

Fig.2 Arrangement of SBUs (a) and the three-dimensional framework of complex 1 viewing along the *c* axis (b)

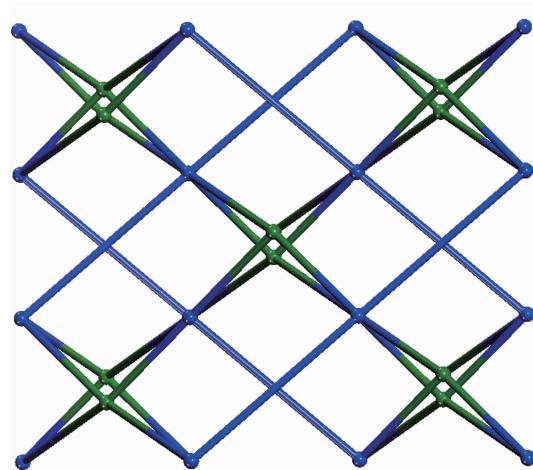
84.35°。最小面间距为0.304 nm(图2a)。说明在配合物1中,相邻的联吡啶分子间存在较强的 $\pi$ - $\pi$ 堆积作用<sup>[27]</sup>。也正是这种 $\pi$ - $\pi$ 堆积作用促使与同一苯环相连的2个SBUs呈交错排列。另外,这种 $\pi$ - $\pi$ 堆积作用也限制了吡啶环的旋转,使得所有联吡啶分子呈平面结构,而不是常见的扭曲结构<sup>[28-29]</sup>。由于大量联吡啶环在配合物骨架中的交叉重叠,使得配合物1中的孔隙率显著降低。根据PLOTON<sup>[30]</sup>程序计算配合物1去除溶剂分子后的孔隙率仅为11.9%。

为了进一步了解化合物1的结构,我们利用TOPOS 4.0<sup>[31]</sup>程序对其骨架进行了拓扑分析。在化合

物1中,2个相互平行的联吡啶分子桥连2个SBUs,可看作双链桥。每个SBU又同时连接4个羧酸配体,因此,每个SBU可简化为八面体型的6连接点。柔性四羧酸配体L呈扭曲四面体构象,连接4个SBUs,可简化为4连接点。每个6连接点连接2个四元回路,10个五元回路,2个七元回路和1个八元回路。每个4连接点连接2个四元回路和4个五元回路,而且2种节点的比例为1:1,故配合物1的骨架结构属少见的sqc422拓扑网络(图3)<sup>[32]</sup>,其点符号为 $(4^2 \cdot 5^{10} \cdot 7^2 \cdot 8)(4^2 \cdot 5^4)$ 。理想的sqc422拓扑网络属四方晶系, $P4_3/mmc$ 空间群<sup>[33]</sup>,而单晶X-射线衍射分析表明,配合物1属单斜晶系, $C2/c$ 空间群。配合物1显示相对较低的对称性归因于柔性配体L分子骨架在配位过程中的扭曲。

## 2.2 配合物的红外图谱

在配合物1的红外光谱图中,3 425 cm<sup>-1</sup>附近有中等强度的宽吸收带,归属于羧酸配体骨架上羟基和残存溶剂水分子的O-H伸缩振动。同时,在3 093 cm<sup>-1</sup>处可观察到弱的芳环C-H的伸缩振动吸收。位于1 551 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰对应羧基的不对称伸缩振动,1 412和1 389 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰对应羧基的对称伸缩振动。配体H<sub>4</sub>L的羰基振动吸收峰(1 705 cm<sup>-1</sup>)消失,说明配体上的羧基均参与了配位。其相应的 $\Delta\nu(\nu_{as,coo}-\nu_{s,coo})$ 分别为139和162 cm<sup>-1</sup>,说明羧基不是以单齿形式参加配位,这与配合物1结构中羧基采取两种双齿形式配位是一致的。根据文献<sup>[34]</sup>, $\Delta\nu$ 值小于200 cm<sup>-1</sup>时,羧基以双齿形式参与配位。在1 624、1 606和1 589 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰



Green and blue balls represent the 4-connected and 6-connected points, respectively

图3 配合物1的三维拓扑网络

Fig.3 Schematic drawing of the 3D  $(4^2 \cdot 5^{10} \cdot 7^2 \cdot 8)(4^2 \cdot 5^4)$  topological sheet in complex 1

归属为吡啶环和苯环上 C=N 和 C=C 双键的伸缩振动。1 466 cm<sup>-1</sup> 处的中等吸收峰归属于 H<sub>4</sub>L 分子上 CH<sub>2</sub> 的剪式变形振动。此外, 1 038 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰对应 C-O-C 的伸缩振动, 804 和 787 cm<sup>-1</sup> 分别对应吡啶环和苯环的 C-H 的面外弯曲振动。

### 2.3 配合物的紫外-可见固体漫反射光谱

配合物 **1** 的紫外-可见固体漫反射光谱如图 4 所示, 其与配体 H<sub>4</sub>L ( $\lambda_{\max}=316$  nm) 和 Bipy ( $\lambda_{\max}=294$  nm) 的电子吸收光谱差异很大。配合物 **1** 在 230~

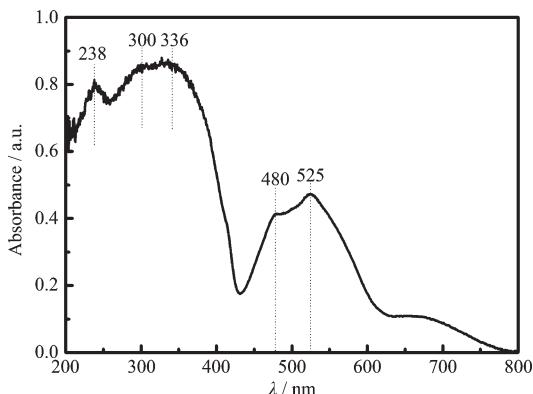


图 4 配合物 **1** 的固体漫反射光谱

Fig.4 UV-Vis diffuse reflectance spectrum of complex **1**

400 nm 和 430~600 nm 范围内呈现出 2 个明显的吸收带。在前一吸收带中包含三部分, 其中 238 nm 处的肩峰和 300 nm 附近的吸收带归属为配体自身的  $\pi-\pi^*$  跃迁; 336 nm 附近的吸收带可归属为配体到中心钴原子的电荷跃迁光谱(LMCT)。后一吸收带由位于 480 和 525 nm 的 2 个肩峰组成, 归因于 Co(II) 的  $d \rightarrow d^*$  跃迁, 分别对应  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$  和  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  跃迁<sup>[26,35]</sup>。

### 2.4 粉末 X 射线衍射和热重分析

为了进一步了解配合物 **1** 的晶相纯度, 我们对其进行了粉末 X-射线衍射分析。从图 5a 可以看出, 配合物 **1** 样品的主要衍射峰强度和位置与计算模拟值吻合较好, 表明配合物 **1** 为单一晶相。图 5b 为配合物 **1** 的热重分析曲线。从 TGA 曲线可以看出, 配合物 **1** 存在一个较小的失重过程和一个剧烈的失重过程。370 °C 以前的较小失重(5.92%)对应失去配合物表面及空腔内的残存水分子, 与元素分析值(5.48%)基本吻合。370 °C 以上配合物的有机骨架开始分解, 失重明显。分解后的剩余质量为 16.85%, 剩余物可能为 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(计算值 17.84%)<sup>[36]</sup>。上述热重分析结果表明配合物 **1** 的骨架结构在 370 °C 以下是稳定的。

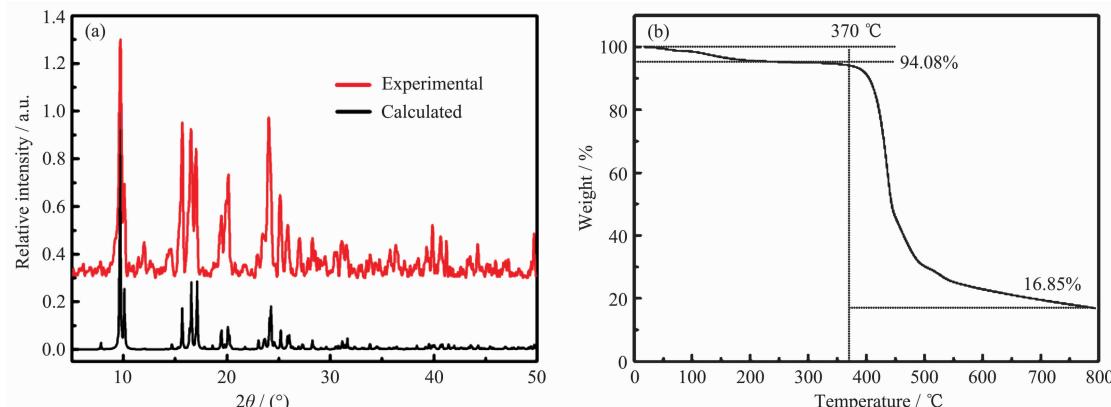


图 5 配合物 **1** 的粉末 X 射线衍射图(a)和热重分析曲线(b)

Fig.5 Powder X-ray diffraction patterns (a) and TGA curve (b) of complex **1**

## 3 结 论

本文采用柔性 1,3-二[3,5-(二羧基)苯氧基]-2-羟基丙烷、刚性 4,4'-联吡啶配体和硝酸钴合成了一种具有 sqc422 拓扑结构的三维配位聚合物。受联吡啶分子间较强  $\pi-\pi$  堆积作用的影响, 柔性四羧酸分子呈扭曲四面体构象, 对于形成三维 sqc422 拓扑网络骨架起到了一定促进作用。这一结果对于借助配体分子结构设计合成具有新颖拓扑结构的 MOFs 具有一定的指导意义。

## 参考文献:

- [1] Bastin L, Barcia P S, Hurtado E J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*:1575-1581
- [2] Pan L, Olson D H, Ciemolonski L R, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*:616-619
- [3] Ma S, Sun D, Simmons J M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*:1012-1016
- [4] Rowsell J L C, Millward A R, Park K S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*:5666-5667

- [5] Seo J S, Whang D, Lee H, et al. *Nature*, **2000**, **404**:982-986
- [6] Ma L, Abney C, Lin W. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, **38**:1248-1256
- [7] Horcajada P, Serre C, Vallet-Regi M, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, **45**:5974-5978
- [8] Moulton B, Zaworotko M J. *Chem. Rev.*, **2001**, **101**:1629-1658
- [9] Bourne S A, Lu J, Mondal A, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, **40**:2111-2113
- [10]Moulton B, Lu J, Mondal A, et al. *Chem. Commun.*, **2001**:863-864
- [11]Eddaoudi M, Kim J, Wachter J B, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**:4368-4369
- [12]Ke Y, Collins D J, Zhou H C. *Inorg. Chem.*, **2005**, **44**:4154-4156
- [13]Lin X, Telepeni I, Blake A J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131**:2159-2171
- [14]Perman J A, Cairns A J, Wojtas L, et al. *CrystEngComm*, **2011**, **11**:3130-3133
- [15]Zhao D, Yuan D, Sun D, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131**:9186-9188
- [16]Yuan D, Zhao D, Sun D, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, **49**:5357-5361
- [17]Yan Y, Telepeni I, Yang S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, **132**:4092-4094
- [18]Perry IV J J, Kravtsov V C, McManus G J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, **129**:10076-10077
- [19]Wang X S, Ma S, Forster P M, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, **47**:7263-7266
- [20]Qiu W G, Perman J A, Wojtas L, et al. *Chem. Comm.*, **2010**, **46**:8734-8736
- [21]Li C Q, Qiu W G, Shi W, et al. *CrystEngComm*, **2012**, **14**:1929-1932
- [22]Piantadosi C, Hall I H, Wyryck S D, et al. *J. Med. Chem.*, **1976**, **19**:222-229
- [23]Gupta S, Pandey G, Rahuja N, et al. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2010**, **20**:5732-5734
- [24]Sluis P van der, Spek A L. *Acta Cryst.*, **1990**, **A46**:194-201
- [25]Pan L, Ching N, Huang X, et al. *Inorg. Chem.*, **2000**, **39**:5333-5340
- [26]SHI Zhong-Feng(史忠丰), JIN Jing(金晶), LI Lei(李雷), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(10):2011-2019
- [27]Taddei M, Costantino F, Vivani R, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2012**, **12**:2327-2335
- [28]Prior T J, Bradshaw D, Teat S J, et al. *Chem. Commun.*, **2003**:500-501
- [29]Choi E Y, Kwon Y U. *Inorg. Chem.*, **2005**, **44**:538-545
- [30]Spek A L. *J. Appl. Crystallogr.*, **2003**, **36**:7-13
- [31]Blatov V A, Shevchenko A P. *TOPOS, V4.0 Professional*, Samara State University, Samara, Russia, **2006**.
- [32]Yang W T, Guo M, Yi F Y, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2012**, **12**:5529-5534
- [33]For More Information about sqc422 Net, see:<http://epinet.anu.edu.au/sqc422>
- [34]Deacon G B, Phillips R J. *Coord. Chem. Rev.*, **1980**, **33**(3):227-250
- [35]Shen C J, Sheng T L, Zhu Q L, et al. *CrystEngComm*, **2012**, **14**:3189-3198
- [36]GUO Jin-Yu(郭金玉), ZHANG Jian-Guo(张建国), ZHANG Tong-Lai(张同来). *Acta Chim. Sin.(Huaxue Xuebao)*, **2006**, **64**(16):1693-1699