

氰基合钴(III)氢键型笼状超分子晶体的合成、结构及介电性质

郑晓媛 刘 洋* 秦刘磊 俞非凡 朱春立 刘尊奇*

(新疆农业大学化学工程学院, 乌鲁木齐 830052)

摘要: 以 2-氯苯胺(*o*-chloroaniline, *o*-CA)、18-冠醚-6(18-crown-6)和钴氰酸为原料, 在甲醇和水的混合溶液内通过蒸发法合成氰基合钴配合物氢键笼状超分子晶体材料($(\text{H})_{0.5}(\text{o-CAH})[\text{Co}(\text{CN})_6]_{0.5} \cdot (18\text{-crown-6})_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**)). 并通过单晶 X 射线衍射、红外光谱、粉末 X 射线衍射、元素分析、热重分析(TG)和介电常数测试等对超分子晶体进行了结构及电性能表征。测试结果表明, 该晶体在低温下属于三斜晶系, 空间群为 $P\bar{1}$, 晶胞参数为 $a=0.869\ 22(1)\ \text{nm}$, $b=0.964\ 09(12)\ \text{nm}$, $c=1.129\ 93(14)\ \text{nm}$, $\alpha=77.894\ 0(10)^\circ$, $\beta=78.877\ 0(10)^\circ$, $\gamma=88.684\ 0(10)^\circ$ 。结构显示氰基合钴配合物、超分子阳离子和水分子通过氢键相互作用在空间内形成三维笼状。笼状顶点的钴原子随着温度的变化其间距发生明显的伸缩, 导致晶体在 260 K 附近观察到明显的介电异常现象。

关键词: 晶体结构; 氢键; 金属有机; 介电性质

中图分类号: O164.81*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)02-0277-08

DOI: 10.11862/CJIC.2019.036

Synthesis, Structure and Dielectric Properties of Cyanide Cobalt(III) Hydrogen-Bonding Cage-like Supramolecular Crystal

ZHENG Xiao-Yuan LIU Yang* QIN Liu-Lei YU Fei-Fan ZHU Chun-Li LIU Zun-Qi*

(Chemical Engineering College, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, China)

Abstract: Using *o*-chloroaniline (*o*-CA), 18-crown-6 and cobalt cyanide as reactant, a small-molecule metal complex $(\text{H})_{0.5}(\text{o-CAH})[\text{Co}(\text{CN})_6]_{0.5} \cdot (18\text{-crown-6})_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**) was synthesized by evaporation in the mixed solution of methanol and water. The structure and electrical properties of **1** were characterized by single crystal X-ray diffraction, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis (TG) and dielectric measurements. The results showed that **1** crystalizes in the triclinic system with the space group $P\bar{1}$ at low-temperature (100 K). The cell parameters are as follows: $a=0.869\ 22(1)\ \text{nm}$, $b=0.964\ 09(12)\ \text{nm}$, $c=1.129\ 93(14)\ \text{nm}$, $\alpha=77.894\ 0(10)^\circ$, $\beta=78.877\ 0(10)^\circ$, $\gamma=88.684\ 0(10)^\circ$. Single crystal X-ray diffraction show a three-dimensional cage-like structure through hydrogen bonds of cyanide cobalt, supramolecular cations and water molecules. When the temperature changed, the space between the cobalt atoms of the cage-like vertex showed significant stretching deformation, which resulted in the distinct dielectric anomaly observed around 260 K. CCDC: 1858374, LT, 1858375, RT.

Keywords: crystal structure; hydrogen bond; metal organic; dielectric property

金属有机配合物因其多样的结构、易组装、多功能化、独特的空间限域性等特点, 在光学、磁学、电学、识别与分离、信息存储、催化等领域中具有广泛的应用前景。近年来, 利用金属有机框架设计和制备无机-有机杂化材料, 一直为化学工作者所关注^[1-8]。为了构筑具有新颖结构的多维配位聚合物, 人们常

使用含 N 的金属有机化合物^[9-15]。以氰基为配体的金属有机杂化材料, 由于八面体结构易于变形, 在晶体内可以利用氢键的相互作用, 与超分子阳离子自组装形成具有一维链状、二维层状和三维网架等新型功能材料^[16-22]。东南大学熊仁根课题组报道了一种新型钙钛矿结构的有机-无机杂化笼状化合物(HIm)₂

收稿日期: 2018-10-07。收修改稿日期: 2018-11-29。

国家自然科学基金(No.21561030)和新疆农业大学研究生科研创新项目(No.XJAGRI2018029)资助。

*通信联系人。E-mail: liuyangxj85@163.com, zunqi85@163.com

[KFe(CN)₆], 该晶体内 Fe-CN-K 单元形成阴离子笼状结构, 有序-无序阳离子 HIm⁺ 处于该笼状结构内部。温度变化时, HIm⁺ 阳离子的极性改变导致该晶体材料发生明显介电异常^[23-28]。研究表明, 该类晶体材料在数据通信、信号处理和信息储存等方面具有良好潜在的应用价值^[29-31]。在此基础上, 本文以 2-氯苯胺(*o*-CA)、18-冠醚-6(18-crown-6) 和钴氰酸为原料, 设计合成了一例笼状新型氰基合钴配合物无机-有机杂化晶体材料(H)_{0.5}(*o*-CAH)[Co(CN)₆]_{0.5}·(18-crown-6)_{0.5}·H₂O (**1**), 并用红外光谱、XRD 图、变温-单晶 X 射线衍射结构、热稳定性及变温-介电常数等进行一系列表征。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

试剂: 2-氯苯胺(TCI), 18-冠醚-6(TCI), K₃[Co(CN)₆] (市售分析纯)。仪器: 红外光谱仪器(日本岛津 FT-IR 8700); 热重分析仪 (Thermogravimetric Analysis TA Q50); 介电性能测试仪器(同惠公司 TH2828A); 单晶衍射测试仪器(Bruker smart apex II); XRD 粉末衍射仪(德国 Bruker D2 PHASER), 设定电压为 40 kV, 电流为 150 mA, 辐射源为 Cu Kα₁, 波长为 0.154 056

nm, 扫描范围为 5°~50°; 元素分析仪器 (德国 Elementar 公司 VarioElCube)。

1.2 化合物的合成

钴氰酸 H₃[Co(CN)₆]的合成: 以 K₃[Co(CN)₆]和硫酸为原料, 在水溶液中恒温加热, 0.5 h 后加入乙醇溶液产生白色沉淀, 通过减压过滤除去沉淀, 将滤液体积浓缩至原来的 1/2, 静止放置 10 d 获得透明的钴氰酸 H₃[Co(CN)₆]晶体。

化合物 **1** 采用溶剂蒸发法合成: 称取钴氰酸 166.13 mg(0.76 mmol)溶解于 10 mL 蒸馏水中, 2-氯苯胺 97.14 mg(0.76 mmol)溶解于 10 mL 甲醇中, 另外称取 18-冠醚-6 200 mg(0.76 mmol)溶解于 10 mL 甲醇中。将 18-冠醚-6 溶液与 2-氯苯胺溶液混合, 再将钴氰酸溶液滴入上述的混合溶液中, 在室温条件下静置蒸发, 8 d 后获得粉色透明化合物 **1**, 合成路线如图 1 所示。产率为 56.5%。元素分析按 C₁₅H₂₂O₄N₄ClCo_{0.5} 计算值 (%): C 46.58, H 5.60, N 14.49; 实验值(%): C 46.60, H 5.34, N 14.32。红外光谱(KBr, cm⁻¹): 2 837(S), 2 584(m), 2 357(W), 2 135(S), 1 703(W), 1 606(W), 1 560(W), 1 477(S), 1 357(W), 1 296(W), 1 249(W), 1 097(S), 943(m), 833(m), 759(m), 673(W)。

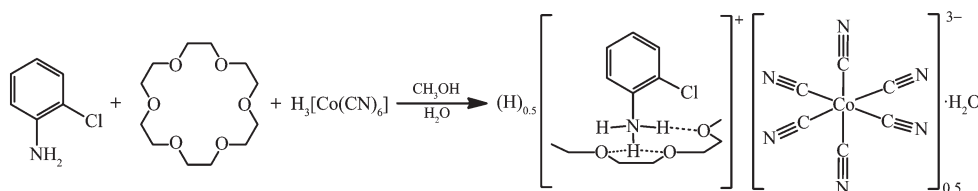


图 1 化合物 **1** 的合成

Fig.1 Synthesis of compound **1**

1.3 化合物晶体结构的测定

选择 0.18 mm×0.17 mm×0.16 mm 的透明晶体, 使用 Bruker AXS CCD 衍射仪, 用石墨单色器单色化的 Mo Kα 射线(λ=0.071 073 nm)在低温 T=100 K (LT)和室温 T=293 K (RT)下对单晶结构收集衍射数据, 得到的全部衍射数据通过经验吸收校正, 采用直接法解析单晶结构, 全部原子各向异性参数和非氢

原子坐标经最小二乘法修正。利用 SHELXL-97 对 F² 进行精修^[32], 获得非氢原子坐标和各向异性参数, 氢原子坐标由理论计算的方法得到。表 1 中显示了化合物 **1** 的结构数据和精修参数。表 2 为化合物 **1** 的主要键长和键角。

CCDC: 1858374, LT; 1858375, RT。

表 1 化合物 **1** 的 X 射线单晶衍射数据

Table 1 X-ray single crystal diffraction data of crystal **1**

	LT	RT
Temperature / K	100(2)	293(2)
Chemical formula	C ₁₅ H ₂₂ O ₄ N ₄ ClCo _{0.5}	C ₁₅ H ₂₂ O ₄ N ₄ ClCo _{0.5}
Formula weight	386.73	386.73
Crystal system	Triclinic	Triclinic

续表 1

Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a / nm	0.869 22(11)	0.868 80(11)
b / nm	0.964 09(12)	0.972 67(12)
c / nm	1.129 93(14)	1.144 42(14)
$\alpha / (^{\circ})$	77.894 0(10)	77.802 6(10)
$\beta / (^{\circ})$	78.877 0(10)	78.728 5(10)
$\gamma / (^{\circ})$	88.684 0(10)	88.937 8(10)
V / nm^3	0.908 3(2)	0.926 8(2)
Z	1	1
$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.414	1.386
$F(000)$	404	404
μ / mm^{-1}	0.678	0.664
$2\theta \text{ range} / (^{\circ})$	0.994~25.009	0.994~25.009
R_{int}	0.032 0	0.035 5
$R_1 [I > 2\sigma(I)]^a$	0.033 4	0.037 6
$wR_2 (\text{all data})^b$	0.083 0	0.087 9
GOF	1.055	1.018

$$^a R = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|; ^b wR = [\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \sum w(F_o^2)]^{1/2}.$$

表 2 化合物 1 的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^{\circ}$) of compound 1

LT					
Co1-C13	0.189 64(19)	Co1-C15	0.190 49(18)	Co1-C14	0.190 57(18)
Cl1-C8	0.173 6(2)	N1-C7	0.146 3(2)	N2-C13	0.115 3(3)
N3-C14	0.115 5(2)	N4-C15	0.115 4(2)		
C13-Co1-C13	180.0	C13-Co1-C15	89.56(8)	C13-Co1-C15	90.44(8)
C15-Co1-C15	180.0	C13-Co1-C14	89.85(7)	C13-Co1-C14	90.15(7)
C15-Co1-C14	89.07(7)	C15-Co1-C14	90.93(7)	C14-Co1-C14	180.0
C8-C7-N1	121.22(17)	C12-C7-N1	118.69(18)	N2-C13-Co1	179.58(18)
N3-C14-Co1	179.77(17)	N4-C15-Co1	178.08(16)		
RT					
Co1-C13	0.189 9(2)	Co1-C14	0.190 59(19)	Co1-C15	0.190 59(19)
Cl1-C8	0.173 6(2)	N1-C7	0.146 0(3)	N2-C13	0.115 0(3)
N3-C14	0.114 9(3)	N4-C15	0.115 0(3)		
C13-Co1-C13	180.0	C13-Co1-C15	89.50(8)	C13-Co1-C15	90.50(8)
C15-Co1-C15	180.0	C13-Co1-C14	89.63(8)	C13-Co1-C14	90.37(8)
C14-Co1-C15	90.62(8)	C14-Co1-C15	89.38(8)	C14-Co1-C14	180.0
C8-C7-N1	121.15(19)	C12-C7-N1	118.7(2)	N2-C13-Co1	179.42(18)
N3-C14-Co1	179.8(2)	N4-C15-Co1	178.12(18)		

表 3 化合物 1 的部分氢键参数

Table 3 Selected hydrogen bond parameters of compound 1

D-H...A	$d(\text{D-H}) / \text{nm}$	$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$\angle \text{DHA} / (^{\circ})$
LT				
N1-H1C...O1	0.091 0	0.197 8	0.282 9	155.056

续表 1

N1-H1C...O1A	0.091 0	0.196 8	0.285 8	165.292
N1-H1C...O2	0.091 0	0.265 5	0.332 7	131.320
N1-H1C...O2A	0.091 0	0.272 5	0.326 6	119.143
N1-H1D...O3	0.091 0	0.261 6	0.281 4	93.014
N1-H1C...O3A	0.091 0	0.255 4	0.281 4	97.037
N1-H1E...N2	0.091 0	0.192 4	0.276 4	152.570
O1W-H1WA...N3	0.086 0	0.185 4	0.271 3	176.470
O1W ⁱ -H1WC...N4	0.085 2	0.186 3	0.271 3	175.050
O1W-H1WB...O1W ⁱ	0.122 7	0.122 7	0.245 5	180.000
RT				
N1-H1C...O1	0.089 1	0.200 6	0.284 1	155.743
N1-H1C...O1A	0.089 1	0.200 1	0.288 7	167.539
N1-H1C...O2	0.089 1	0.264 5	0.330 8	132.012
N1-H1C...O2A	0.089 1	0.273 4	0.323 6	116.954
N1-H1D...O3	0.089 0	0.250 2	0.288 7	106.723
N1-H1C...O3A	0.089 1	0.258 6	0.290 1	101.757
N1-H1E...N2	0.089 0	0.194 8	0.277 3	153.470
O1W-H1WA...N3	0.086 4	0.185 6	0.271 8	175.210
O1W ⁱ -H1WC...N4	0.085 1	0.186 9	0.271 4	172.350
O1W-H1WB...O1W ⁱ	0.123 2	0.123 2	0.246 4	180.000

Symmetry codes: ⁱ -x, -y, -z.

2 结果与讨论

2.1 化合物 1 的单晶结构描述

在 100 K 和 293 K 对化合物 1 的单晶 X 衍射结构进行解析,显示该晶体属于三斜晶系,呈中心对称的 $P\bar{1}$ 空间群,具体晶胞参数见表 1,晶胞参数中 b 、 c 、 β 、 γ 在温度升高时发生明显的变化,表明该晶体存在同结构相变。图 2a 为该晶体的最小不对称结构单元 $(\text{H})_{0.5}(\text{o-CAH})[\text{Co}(\text{CN})_{6}]_{0.5} \cdot (18\text{-crown-6})_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$,

该单元包括半个 18-冠醚-6 分子、一个质子化 2-氯苯胺离子、半个钴氰酸阴离子、半个质子和一个水分子(即水合质子为 2 个水分子共用,图 3a)。图中显示 18-冠醚-6 分子存在明显的分子无序现象,说明在一定温度条件下冠醚分子出现摆动或转动,在其中碳原子 C1、C2、C3、C4、C5、C6 的占有率为 0.677(RT)和 0.671(LT),而 C1A、C2A、C3A、C4A、C5A、C6A 原子的占有率为 0.323(RT)和 0.329(LT)。图 2b 为该晶体的对称操作结构。2-氯苯胺的 -NH_3^+ 基团与 18-冠醚-6

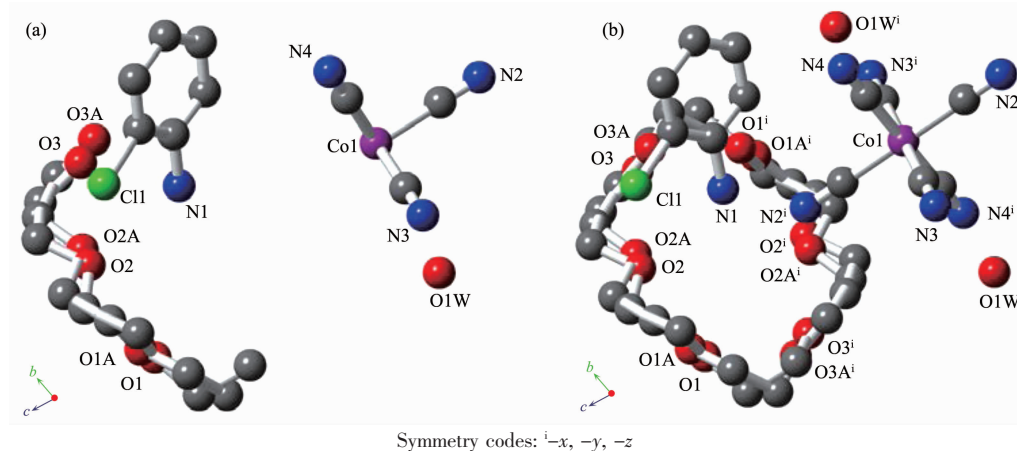


图 2 化合物 1 的不对称结构单元 (a)和结构 (b)

Fig.2 Asymmetric unit (a) and structure of compound 1 (b)

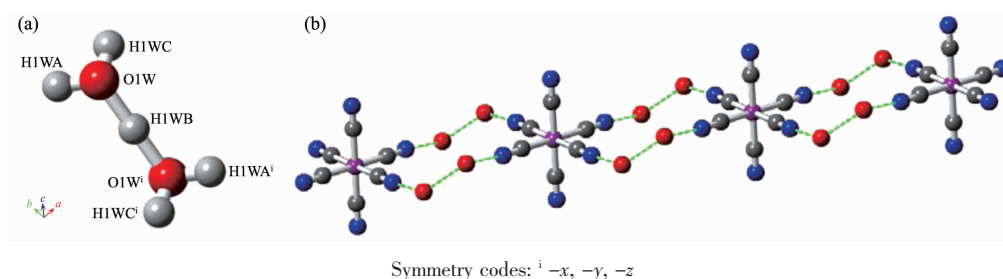


图 3 (a) 共用氢离子的水分子结构; (b) 钴氰酸阴离子与相邻的水分子中的 O 原子形成的 N-H...O 氢键

Fig.3 (a) Molecular structure of water sharing a hydrogen ion; (b) N-H...O hydrogen bonds formed between cobalt cyanide anions and O atoms in adjacent water molecules

分子通过氢键的相互作用形成超分子阳离子 $[(o\text{-CAH})(18\text{-crown-6})]^+$, 其 N-H...O 氢键平均键长为 0.298 5 nm (LT) 和 0.301 0 nm (RT)。

如图 3a 所示, 化合物 1 结构中相邻的 2 个水分子共用一个氢离子 (H1WB), 导致 2 个水分子成为半质子化分子。而钴氰酸阴离子与上述相邻的 2 个水分子形成 O-H...N 氢键, 在 b 轴方向形成了一维的氢键链状结构, 在空间内呈阶梯状排列 (图 3b)。低温下, 相邻钴原子之间距离为 0.964 1 nm, 随着温度升高至室温, 钴原子之间距离增大为 0.972 7 nm, 说明随着温度变化, 以钴原子为拐点一维链状结构在一定幅度内发生伸缩变化。在晶体结构内, 图 3 所示的一维氢键链状结构之间以 2 个水分子所形成的 O-H...O 氢键为相互作用力, 在 ab 平面内形成二维氢键层状结构 (图 4)。二维氢键型平面层状结构在 c 轴方向排列, 其中层与层之间的钴离子的距离随着温度的升高, 呈现出明显的增加。如图 5 所示, 在温度 100 K 时, 两层之间钴原子距离为 1.129 9 nm, 温度为 293 K 时, 距离为 1.144 4 nm, 显示随着温度的改变, 晶体结构在 c 轴方向产生一定伸缩变化。

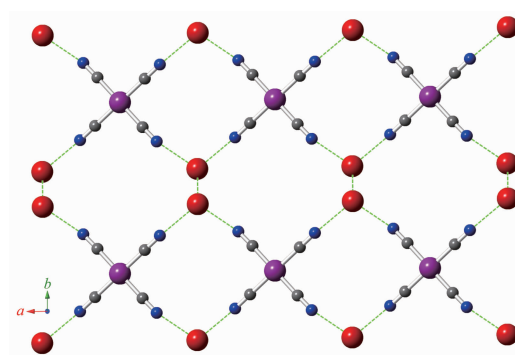
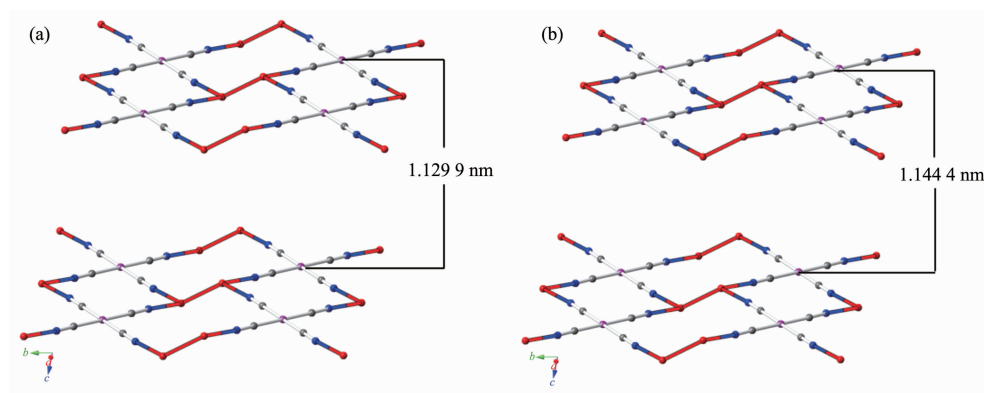


图 4 化合物 1 的二维层状结构

Fig.4 Two-dimensional layered structure of compound 1

两个质子化 2-氯苯胺离子通过 N-H...O 氢键相互作用与冠醚分子形成二聚体结构 (18-crown-6) $(o\text{-CAH})_2$ (图 6c)。该二聚体与图 5 所显示层状结构以 N-H...N 氢键相互作用, 将两层连接在一起形成二维层状结构 (图 6a)。通过 2 种氢键的相互作用, 在晶体结构内部形成了以钴原子为顶点的新型框架结构, 该结构呈现出六面体的笼状结构 (图 6b)。值得注意的是这种六面体笼状结构将一个钴氰酸阴离子、2 个质子化的邻氯苯胺、一个冠醚分子包含在其中, 形



(a) Low temperature (100 K); (b) Room temperature (293 K)

图 5 相邻层中的钴原子之间的距离

Fig.5 Distance between cobalt atoms in adjacent layers

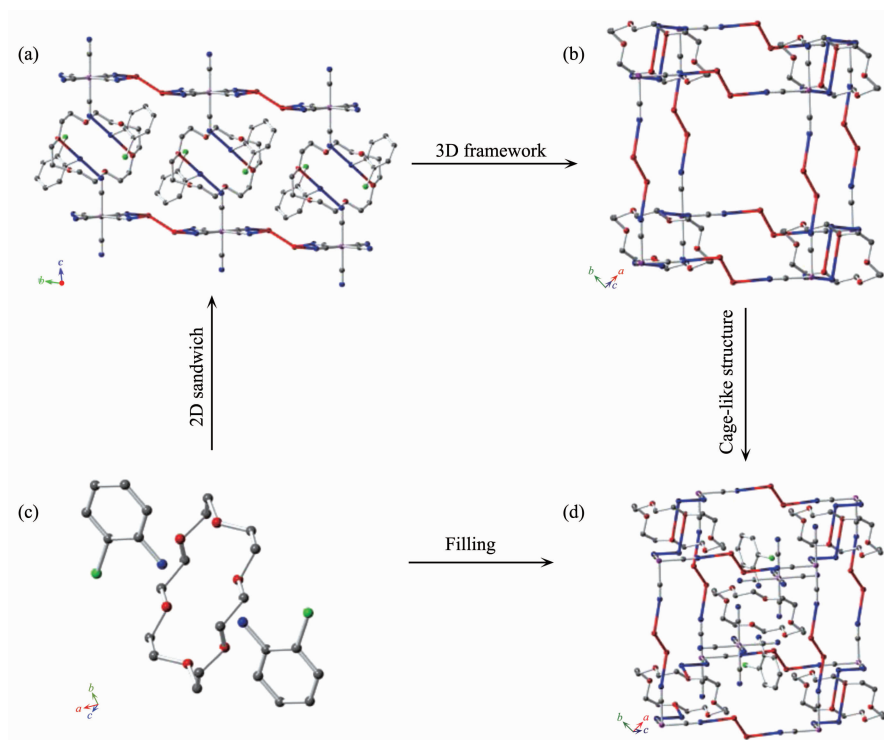


图 6 (a) (18-crown-6)(*o*-CAH)与 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 通过氢键形成二维层状结构; (b) 二维层状结构与两个水分子形成三维笼状结构; (c) (18-crown-6)(*o*-CAH)₂的二聚体结构; (d) 二聚体填入笼状包合结构

Fig.6 (a) Two dimensional layered structure formed by (18-crown-6)(*o*-CAH) and $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ through hydrogen bonds; (b) Three dimensional cage-like construction forming by 2D layered structure and two water molecules; (c) Dimeric structure of (18-crown-6)(*o*-CAH)₂; (d) Cage-like clathrate hydrate structure filled with the dimer

成包合物构造(图 6d)。该笼状结构中钴离子的距离在不同温度条件下发生明显的改变,说明该笼状结构随温度变化会发生形变。

2.2 化合物 1 的红外光谱和 X 射线粉末衍射

在 4 000~400 cm^{-1} 范围内,使用高温干燥后的 KBr 压片进行红外测试,结果如图 7 所示。各振动峰归属如下:833、943、1 097 cm^{-1} 属于 18-冠醚-6 的 -C-O-C-基团的弯曲振动峰,2 837 cm^{-1} 属于质子化

2-氯苯胺中- NH_3^+ 基团的特征峰,1 357~1 606 cm^{-1} 范围的特征峰属于芳香环骨架振动峰,2 135 cm^{-1} 属于钴氰酸中-CN 基团的特征吸收峰。从化合物 1 的红外光谱图分析能够确定化合物中存在钴氰酸根、2-氯苯胺、18-冠醚-6 三种主要成分。

图 8a 是化合物 1 粉末样品在 293K 测定的 XRD 图,而图 8b 为根据该化合物室温相单晶结构

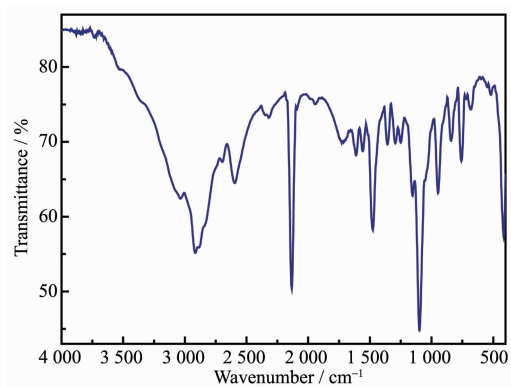


图 7 化合物 1 的 IR

Fig.7 IR spectrum of compound 1

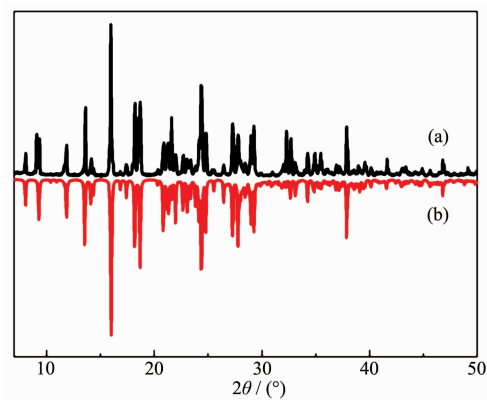


图 8 化合物 1 的 XRD 图 (a)和模拟 XRD 图 (b)

Fig.8 XRD pattern (a) and simulated pattern (b) of compound 1

模拟得到的 XRD 图。将 2 张图对比可以看到实验谱图和模拟谱图的峰位吻合的非常好,表明化合物 **1** 为单一相的纯样品。

2.3 热重分析

图 9 是化合物 **1** 的 TG 和 DTA 曲线图。由图可知,从室温至 414 K 左右,DTA 曲线没有出现热吸收峰,化合物 **1** 表现出较高的稳定性,但是随着温度的升高,化合物出现明显失重现象。在 414 K 附近,化合物 **1** 开始出现分解,第一阶段的失重为 28.7%,与钴氰酸根的理论含量(27.9%)相近,说明该温度阶段为钴氰酸根分解。随着温度的升高,在 493.8 K 左右出现第二阶段的分解,失重为 39.2%,与水(含半个质子)和 18-冠醚-6 的理论含量(38.9%)相近,说明该温度阶段化合物 **1** 失去水和 18-冠醚-6;第三阶段的失重为 32.1%,与质子化 2-氯苯胺的理论含量(33.3%)相近,说明在该阶段对应的是质子化 2-氯苯胺发生分解。

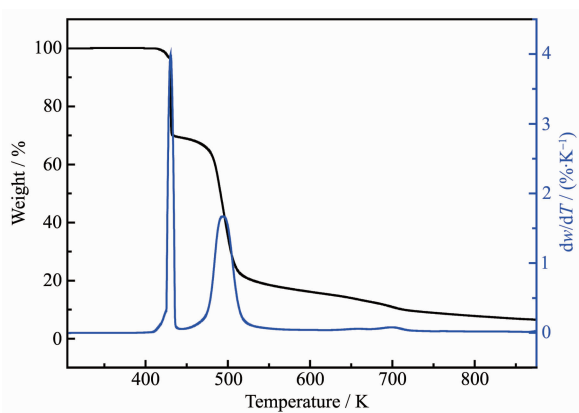


图 9 化合物 **1** 的 TG 和 DTA 曲线

Fig.9 TG and DTA curves of compound **1**

2.4 介电性质测定

通过溶剂蒸发的方式获得化合物 **1** 的单晶,但单晶体积较小不能满足各轴方向的介电常数测试,只能通过压片的形式对化合物 **1** 进行介电常数测试,将晶体以片剂的形式通过银胶和铜丝制作成电容器。该晶体在温度为 158~350 K,频率为 500 Hz~1 MHz 范围内,于 260 K 附近呈现出明显的介电异常(图 10)。在低温到 240 K 之间,化合物 **1** 的介电常数并没有随着频率的改变而明显改变。随着温度超过 240 K,介电常数快速增加,并且随着频率的降低介电常数也在增大,在 260 K 附近获得最大的介电异常峰。当温度超过 260 K,化合物 **1** 的介电常数随着温度升高而迅速降低,直到 300 K 附近介电常数

恢复正常。结合对化合物 **1** 的不同温度下的结构分析,介电异常可能来自随温度变化发生的二维层状结构之间的伸缩以及笼状结构的变形,表明该化合物为介电异常型功能材料。

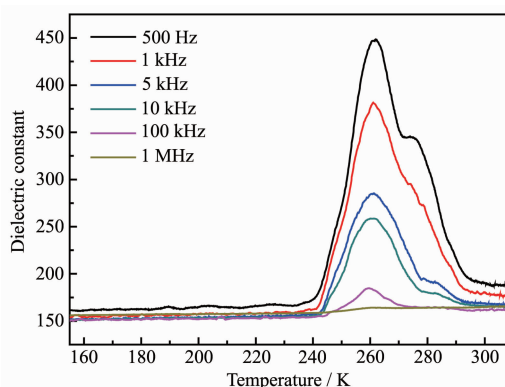


图 10 化合物 **1** 的介电常数随温度的变化

Fig.10 Changes of dielectric constant of compound **1** with different temperatures

3 结 论

以 2-氯苯胺、18-冠醚-6 和钴氰酸在甲醇和水的混合溶液内通过蒸发法合成了金属配合物 $(H)_{0.5}(o-CAH)[Co(CN)_6]_{0.5} \cdot (18-crown-6)_{0.5} \cdot H_2O$ (**1**),并对其结构进行了分析和表征。配合物中钴氰酸阴离子与相邻水分子中的 O 原子形成 N-H...O 氢键,且通过氢键形成二维层状结构和三维的笼状包合结构。当温度变化时,化合物内二维层状结构发生伸缩,而以钴原子为顶点的六面体笼状框架发生变形。结构的改变引起了化合物在 260 K 附近产生明显的介电异常,表明化合物 **1** 是一种新颖的介电异常型功能材料,可为超分子器件的设计提供一个崭新的途径。

参考文献:

- [1] Hang T, Zhang W, Ye H Y, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**,**40** (7):3577-3598
- [2] Zhang W, Xiong R G. *Chem. Rev.*, **2012**,**112**(2):1163-1195
- [3] ZHOU Qin-Qin(周琴琴), FU Da-Wei(付大伟). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**(8):1696-1702
- [4] XU Hai-Jun(徐海军), FU Da-Wei(付大伟). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2008**,**24**(8):1352-1355
- [5] Zhang W, Ye H Y, Xiong R G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**,**135**(14):5230-5233
- [6] Li L N, Shang X Y, Wang S S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**,**140**(22):6806-6809

- [7] Sun Z H, Li J, Ji C M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, **139** (44):15900-15906
- [8] ZHAO Min-Min(赵敏敏), GE Jia-Zhen(戈加震), ZHANG Yi(张毅), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**, **27**(6):1212-1218
- [9] Wang T T, Jia Y Y, Chen Q, et al. *Sci. Chin. Chem.*, **2016**, **59**(8):959-964
- [10] Li L N, Sun Z H, Wang P, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, **129**(40):12150-12154
- [11] LIU Yang(刘杨), WANG Zhen-Ping(王振平), WANG Qing-Lun(王庆伦), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**, **34**(8):1448-1454
- [12] Sun Z H, Liu X T, Khan T, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, **128**(22):6655-6660
- [13] Li Z Y, Dai J W, Gagnon K J, et al. *Dalton. Trans.*, **2013**, **42** (41):14685-14688
- [14] Sun Z H, Tang Y Y, Zhang S Q, et al. *Adv. Mater.*, **2015**, **27** (32):4795-4801
- [15] GUAN Lei(关磊), YAN Qi-Bo(闫启博), ZHANG Li-Qiang(张力强), et al. *Journal of Synthetic Crystals*(人工晶体学报), **2018**, **47**(6):1187-1191
- [16] Gil D M, Carbonio R E, Gómez M I. *J. Mol. Struct.*, **2013**, **1041**:23-28
- [17] Gonzalez R, Acosta A, Chiozzzone R, et al. *Inorg. Chem.*, **2012**, **51**(10):5737-5747
- [18] Kou H Z, Tang J K, Liao D Z, et al. *Inorg. Chem.*, **2001**, **40** (19):4839-4844
- [19] WANG Qi(王其), CHENG Ming(程明), CAO Yi-Han(曹逸涵), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2016**, **74**(1):9-16
- [20] NIU Mao-Fei(牛茂斐), CHANG Wen-Ming(常文明), NIU Mei-Ju(牛美菊). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**, **30**(9):2049-2056
- [21] Jia H L, Jia M J, Yu J H, et al. *Dalton. Trans.*, **2013**, **42**(18): 6429-6439
- [22] Wang X Q, Cheng X F, Zhang S J, et al. *Physica B*, **2010**, **405**(4):1071-1080
- [23] Xiao X W, Xu H, Xu W. *Synth. Met.*, **2004**, **144**(1):51-53
- [24] Yoshida R, Kodama T, Kikuchi K, et al. *Synth. Met.*, **2015**, **208**:43-48
- [25] Wong-Ng W, Culp J T, Chen Y S. *Solid State Sci.*, **2016**, **52** (1):1-9
- [26] Li S G, Luo J H, Sun Z H, et al. *Cryst. Growth. Des.*, **2013**, **13**(6):2675-2679
- [27] Ohshima Y, Kubo K, Matsumoto T, et al. *CrystEngComm*, **2016**, **18**(41):7959-7964
- [28] Zhang W, Cai Y, Xiong R G, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, **49**(37):6608-6610
- [29] YIN Fu-Jun(尹福军), YAN Yue-Rong(阎月荣), LI Zheng-Ming(李正明), et al. *Journal of Synthetic Crystals*(人工晶体学报), **2016**, **45**(7):1887-1891
- [30] Tang Y Z, Gu Z F, Yang C S, et al. *Chemistry Select*, **2016**, **1**(22):6772-6776
- [31] Rok M, Prytys J K, Kinzhybalo V, et al. *Dalton Trans.*, **2017**, **46**(7):2322-2331
- [32] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.