

基于阴离子调控策略的 Co(II)配位聚合物的合成、晶体结构及荧光性质

李 响¹ 赵怀安¹ 苏 剑² 程军妍³ 王 鹏^{*,1}

(¹ 山东科技大学化学与环境工程学院, 青岛 266590)

(² 南京大学化学化工学院, 配位化学国家重点实验室, 人工微结构科学与技术协同创新中心, 南京 210023)

(³ 山东师范大学化学化工与材料科学学院, 济南 250014)

摘要: 以三键桥联吡啶类配体 2,6-二(3'-吡啶乙炔基)-4-甲基苯胺(L)为配体,在常温混合溶剂(二氯甲烷-甲醇)中分别与 CoCl₂、Co(SCN)₂ 通过自组装反应,获得了一维及二维配位聚合物[Co(L)Cl₂]_n (**1**)及[Co(L)₂(SCN)₂]_n (**2**),通过红外、元素分析、X 射线单晶衍射等检测手段对所合成的配合物进行了结构表征。对比 **1** 和 **2** 的单晶结构可以发现,配体 L 在配位聚合物 **1** 和 **2** 中的配位取向及结构相似,不同的是 Co(II)离子的配位数受配位阴离子的影响而不同,配位聚合物 **1** 中四配位的 Co(II)通过 2 个配体的相互连接呈现一维的弯曲链状结构,而配位聚合物 **2** 中六配位的 Co(II)则通过 4 个配体的相互连接得到二维的平面结构。2 个配合物中均存在氢键及 π - π 相互作用。通过粉末衍射证明了配位聚合物 **1** 和 **2** 为单一晶相,其固态下的荧光测试显示,二者的荧光均减弱,并相对于配体 L 有红移(**1**)及蓝移(**2**)。

关键词: 吡啶配体; 阴离子调控; Co(II)配位聚合物; 晶体结构

中图分类号: O614.81² 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2019)01-0109-07

DOI: 10.11862/CJIC.2019.020

Syntheses, Crystal Structures and Fluorescence Properties of Co(II) Coordination Polymers Based on Anion Regulation Strategy

LI Xiang¹ ZHAO Huai-An¹ SU Jian² CHENG Jun-Yan³ WANG Peng^{*,1}

(¹College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of
Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China)

(²State Key Laboratory of Coordination Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering,
Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(³College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Shandong Normal University, Jinan 250014, China)

Abstract: Two coordination polymers [Co(L)Cl₂]_n (**1**) and [Co(L)₂(SCN)₂]_n (**2**) were obtained by using 4-methyl-2,6-bis(pyridin-3-ylethynyl) aniline (L) and Co(II) salts in CH₂Cl₂/MeOH mixed solvent under room temperature. The complexes **1** and **2** were characterized by IR, elemental analysis and X-ray single crystal diffraction. The structural analysis revealed that complex **1** has 1D chain structure and **2** has 2D plane structure. The reason of the structure difference was anion choice because the L in both of the coordination complexes adopts almost same *trans*-N,N donor configuration. Complex **1** has four-coordinated Co(II) which coordinated to two L molecules, while complex **2** has six-coordinated Co(II) which coordinated to four L molecules. The XRD and fluorescence property of two complexes were investigated. Compared to the emission spectrum of L, the emission maximum of the complex **1** was red shift and **2** was blue shift. CCDC: 1869513, **1**; 1869512, **2**.

Keywords: pyridine ligand; anion regulation; Co(II) coordinate complexes; crystal structure

收稿日期: 2018-10-03。收修改稿日期: 2018-11-20。

国家自然科学基金(No.21101099)资助项目。

*通信联系人。E-mail: pengwang@sdust.edu.cn

以晶体工程学为策略,通过配位键驱动的方式构建配位聚合物成为连接无机化学与有机化学的一个重要桥梁,这种方式不仅可以合成众多新颖的微观结构,更在众多新的功能化领域得到广泛的发展^[1]。配合物在溶液中展现出重要的催化及生理活性已经是众所周知的应用,而固态下的配位聚合物的化学性质则更为特殊,这一点随着金属有机框架化合物(metal-organic frameworks, MOFs)的发展和广泛研究得到了人们进一步的关注^[2-3]。化学家们合成了一系列结构新颖、复杂的化合物,从零维的配位化合物到一维、二维的配位聚合物再到三维的金属有机框架化合物,初步实现了配位聚合物的可控合成^[4-14]。同时,配位聚合物的性质研究也从最初的磁性、小分子气体吸附、存储与分离等领域扩展到了二阶非线性光学、可调谐发光、离子交换与识别、选择性分离乃至非均相催化领域^[15-21]。伴随着结构分析技术的发展,有机-无机影响因素越来越清晰。大部分无机化学家都认为配位聚合物的结构主要受到配体、金属种类、配体金属比例、温度、溶剂和阴离子种类等方面的影响^[22]。对于同一种配体和同一种金属离子,影响最终配位化合物结构的则主要是温度、溶剂以及阴离子种类 3 个因素的组合。阴离子也称平衡阴离子,除所带负电荷与金属离子的正电性中和平衡以维持中性之外,阴离子本身也是一种配体,具有典型 Lewis 碱的特性^[23]。根据阴离子的配位能力,阴离子可以分为紧密型如卤素、醋酸根等;半紧密型如硝酸根、硫酸根以及松散型如四氟硼酸根、六氟磷酸根等。相同种类的阴离子所得到的配合物或者 MOFs 往往具有相同的结构,也容易进行阴离子置换。考虑阴离子的影响,紧密型的阴离子由于直接配位于金属离子,占据金属离子的配位点,容易导致有机无机配位聚合物或者 MOFs 材料的孔穴尺寸小、活化处理较为困难,因此合成多孔的 MOFs 材料多使用金属离子的硝酸盐、醋酸盐甚至四氟硼酸盐等为原料,而氟化物、氯化物等则使用较少。对于配位能力较强的阴离子如卤素及硫氰酸根离子,在配位环境中则受到溶剂的竞争性影响,会导致配位数可变的金属离子在不同情况下形成不同配位数的结构,从而导致配位聚合物的结构发生改变,这对于合成特定三维结构的 MOFs 化合物并不有利。其中,硫氰酸根离子配位能力更强,属于强配体,会导致中心金属离子采用 *d* 轨道杂化的高配位数配位模式,因此一般为六配位模式;而氯原子则属于中强配体,其

连接的中心金属离子配位数往往取决于配体的种类,因此多为四配位或者六配位的配位模式^[24]。

为探究阴离子对同一配体所获得的配位聚合物结构的影响,我们使用吡啶端基、不发生阴离子竞争的三键桥联二吡啶 2,6-二(3'-吡啶乙炔基)-4-甲基苯胺(L)与 CoCl_2 和 $\text{Co}(\text{SCN})_2$ 在相同的溶剂体系、相同的温度及相同的反应条件下进行反应,得到了 2 种完全不同的 Co 配位聚合物:一维的 $[\text{Co}(\text{L})\text{Cl}_2]_n$ (**1**)和二维的 $[\text{Co}(\text{L})_2(\text{SCN})_2]_n$ (**2**),分析了阴离子对 **1** 和 **2** 的结构的影响,研究了 2 个配位聚合物在固态下的荧光发射性质,并与配体 L 进行了荧光发射对比。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

甲醇、二氯甲烷、六水合二氯化钴、二硫氰酸钴均为市售分析纯,未经提纯直接使用,配体 L 按文献方法合成^[25]。红外光谱使用 Nicolet IS50 傅立叶变换红外光谱仪,采用透射法(KBr 压片)在 4 000~400 cm^{-1} 范围进行测试;元素分析使用 Perkin-Elemental 2400 元素分析仪测定碳、氢、氮元素含量;固体荧光发射性质在 HITACHI F-4600 型荧光光谱仪上完成测试,激发波长 385 nm;X 射线粉末衍射(XRD)测试使用日本理学 Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射仪(Cu 靶 $K\alpha$ 射线, $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$) 在 40 kV 电压及 40 mA 电流条件下收集 2θ 范围 $5^\circ\sim 50^\circ$ 的粉末衍射数据以完成测试。

1.2 配位聚合物 1 的合成

将配体 L (61.8 mg, 0.2 mmol) 溶解于二氯甲烷 (20 mL) 中,将所得淡黄色溶液缓缓加入含有六水合二氯化钴 (49.9 mg, 0.21 mmol) 的 30 mL 甲醇中,混合均匀后静置于室温中缓慢挥发至有蓝绿色晶体析出,液体量较少时过滤,并用少量二氯甲烷-甲醇混合液洗涤得到 **1** 的蓝绿色片状晶体 (58.8 mg, 67%)。元素分析 (括号内为按 $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{CoN}_3$ 计算值, %): C, 56.11 (57.43); H, 4.21 (3.44); N, 10.98 (9.57)。IR (KBr, cm^{-1}): 3 446(m), 3 354(m), 2 964(w), 2 198(m), 1 607(s), 1 462(s), 1 388(m), 1 052(m), 814(m), 614(m)。

1.3 配位聚合物 2 的合成

使用二硫氰酸钴 (36.7 mg, 0.21 mmol) 代替六水合二氯化钴重复上述步骤,得到 **2** 的黄色片状晶体 (43.6 mg, 55%)。元素分析 (括号内为按 $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{S}_2\text{Co}$ 计算值, %): C, 65.49 (66.57); H, 4.07 (3.81); N, 15.38 (14.12), S, 9.21 (8.08)。IR (KBr, cm^{-1}): 3 444(m), 3 355

(m), 2 976(m), 2 202(s), 2 050(vs), 1 614(m), 1 564(m), 1 472(m), 1 405(m), 1 306(m), 1 235(s), 804(m), 696(m)。

1.4 配位聚合物 1 和 2 晶体结构的测定

选取合适尺寸的单晶, 在 173(2)或 123(2) K 的低温下以 φ - ω 扫描方式收集衍射点。数据经经验吸收校正后使用 Shelxtl 软件包, 采用直接法解出晶体结构。全部非氢原子坐标及各向异性热参数用全矩

阵最小二乘法修正。非水分子上的氢原子的坐标由理论加氢方法得到, 水分子上的氢原子坐标通过 Fourier 合成方法确定。晶体的结构解析及精修通过 SHELXL-2014 软件包完成^[26]。晶体学数据列于表 1 中。配位聚合物 1 和 2 的主要键长和键角列于表 2。配位聚合物的氢键列于表 3。

CCDC: 1869513, 1; 1869512, 2。

表 1 配位聚合物 1 和 2 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for complexes 1 and 2

	1	2
Empirical formula	C ₂₁ H ₁₅ N ₃ Cl ₂ Co	C ₄₄ H ₃₀ N ₈ S ₂ Co
Formula weight	439.19	793.81
Temperature / K	173(2)	123(2)
λ / nm	0.071 073	0.071 073
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic
Space group	<i>Pbca</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> / nm	1.342 7(5)	2.817 0(9)
<i>b</i> / nm	1.572 8(6)	0.895 2(3)
<i>c</i> / nm	1.795 5(6)	1.771 7(5)
β / (°)		119.689(4)
<i>V</i> / nm ³	3.792(2)	3.881(2)
<i>Z</i>	8	4
<i>D_c</i> / (Mg·m ⁻³)	1.539	1.358
μ / mm ⁻¹	1.197	0.593
<i>F</i> (000)	1 784	1 636
Crystal size / mm	0.2×0.15×0.09	0.34×0.18×0.05
θ range for data collection / (°)	2.27~27.52	1.66~25.49
Limiting indices	$-17 \leq h \leq 17, -13 \leq k \leq 20, -22 \leq l \leq 23$	$-34 \leq h \leq 28, -10 \leq k \leq 7, -20 \leq l \leq 21$
Reflection collected, unique	21 465, 4 334	9 790, 3 600
Completeness / %	99.30	99.90
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data, restraint, parameter	4 334, 0, 253	3 600, 0, 251
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.172	1.04
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.084 3, <i>wR</i> ₂ =0.155 3	<i>R</i> ₁ =0.061 5, <i>wR</i> ₂ =0.138 3
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ =0.124 9, <i>wR</i> ₂ =0.169 9	<i>R</i> ₁ =0.086 2, <i>wR</i> ₂ =0.149 8
Largest diff. peak and hole / (e·nm ⁻³)	667 and -414	901 and -427

表 2 配位聚合物 1 和 2 的部分键长(nm)与键角(°)

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

1					
Co1-N1	0.203 1(4)	Co1-Cl2	0.223 25(16)	Co1-Cl1	0.224 26(17)
Co1-N3	0.203 7(4)				
N1-Co1-N3	118.46(17)	N3-Co1-Cl2	107.43(12)	N3-Co1-Cl1	102.54(13)

续表 2

N1-Co1-Cl2	108.34(12)	N1-Co1-Cl1	104.23(12)	Cl2-Co1-Cl1	116.19(7)
2					
Co1-N1	0.223 7(3)	Co1-N2 ⁱⁱⁱ	0.216 4(3)	Co1-N4	0.206 5(3)
Co1-N2 ⁱⁱ	0.216 3(3)				
N4i-Co1-N4	179.999(1)	N4 ⁱ -Co1-N1	91.95(11)	N2 ⁱⁱⁱ -Co1-N1	92.39(11)
N4i-Co1-N2 ⁱⁱ	90.05(12)	N4-Co1-N1	88.05(11)	N1-Co1-N1 ⁱ	180.000
N4-Co1-N2 ⁱⁱ	89.95(12)	N2 ⁱⁱ -Co1-N1	87.61(11)		

Symmetry codes: ⁱ $-x+3/2, -y+5/2, -z$; ⁱⁱ $x-1/2, -y+3/2, z-1/2$; ⁱⁱⁱ $-x+2, y+1, -z+1/2$ for **2**.

表 3 配位聚合物 **1** 和 **2** 的氢键键长和键角Table 3 Hydrogen bond lengths (nm) and bond angles (°) for complexes **1** and **2**

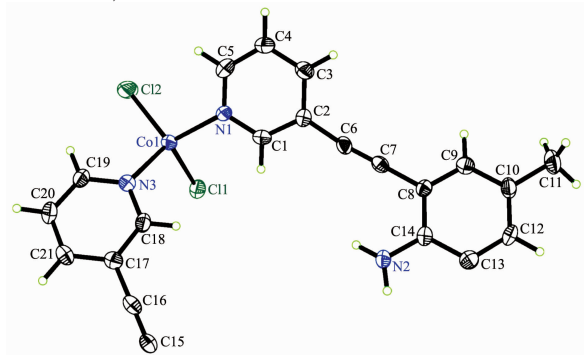
D-H...A	<i>d</i> (D-H) / nm	<i>d</i> (H...A) / nm	<i>d</i> (D...A) / nm	∠DHA / (°)
1				
N2-H2A...Cl2 ⁱ	0.090	0.284	0.351 3(5)	132(4)
N2-H2B...Cl1 ⁱ	0.090	0.265	0.342 0(5)	144(4)
2				
N3-H3A ^{iv} ...S1	0.088	0.294	0.350 5(3)	123.5
N3-H3B ^v ...S1	0.088	0.299	0.359 1(4)	127.2

Symmetry codes: ⁱ $-x+2, -y+1, -z+2$ for **1**; ^{iv} $-x+3/2, -y+5/2, -z$; ^v $x-1/2, -y+5/2, z-1/2$ for **2**.

2 结果与讨论

2.1 配位聚合物 **1** 的晶体结构

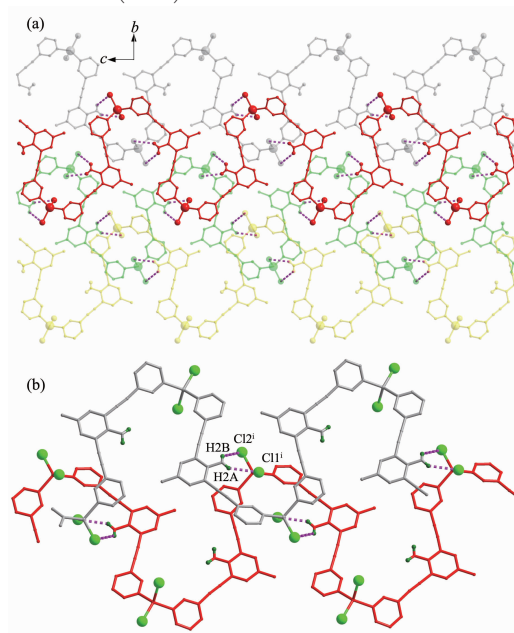
配位聚合物 **1** 结晶于正交晶系 *Pbca* 空间群, 其不对称结构单元中包含一个配体 L 分子, 一个 Co(II) 离子, 以及 2 个与 Co(II) 离子键合的配位氯离子(图 1)。中心 Co(II) 离子处于 {CoN₂Cl₂} 的四面体配位环境的中心, 2 个氮原子分别来自 2 个不同的配体 L, 配体 L 的 2 个吡啶氮原子呈现 N, N 反式结构, 指向相反方向, 形成了一维的 Z 形长链。相邻的 Z 形长链之间存在 2 组 N-H...Cl 氢键(N2-H2A...Cl1ⁱ 及 N2-H2B...Cl2ⁱ), 这些氢键将一条链上的 Co(II) 配位结构



Thermal ellipsoid probability level: 50%

图 1 配位聚合物 **1** 的不对称结构单元Fig.1 Asymmetric unit of complex **1**

单元和另一条链上的配体上的氨基连接起来, 导致链与链之间相互连接形成平行于晶体学 *bc* 平面的二维平面结构(图 2)。



Symmetry codes: ⁱ $x, -y+1/2, z+1/2$

图 2 配位聚合物 **1** 中平行于晶体学 *bc* 面排列的一维长链 (a) 及链间氢键作用 (b)Fig.2 One dimensional chain structures parallel to *bc* plane (a) and H-bonds in complex **1** (b)

配合物 **1** 的配体上 2 个吡啶环之间存在 28.36° 的二面角,且 N3 所在的吡啶环与苯环仅存在 6.196° 的二面角,这导致相邻的 Z 形长链存在平行的关系,从而具备 π - π 堆积作用发生的条件。通过氢键作用相互连接形成的二维平面之间不存在氢键相互作用,仅通过 π - π 堆积作用相互连接,沿晶体学 a 轴方向按照 AB 堆积方式形成三维的空间结构,相邻的二维面中芳环间存在 0.325 nm 的间距。沿晶体学 b 轴方向观察,能够看到呈 AB 交替排列方式存在的双面结构,晶体中没有出现大的孔穴(图 3)。

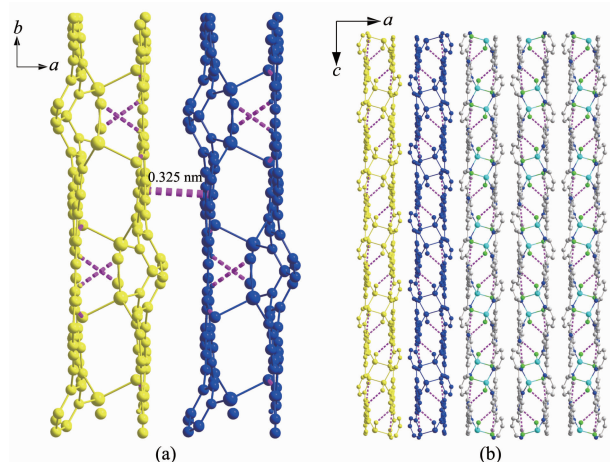


图 3 配位聚合物 **1** 中相邻二维面间的 π - π 堆积作用 (a)及 AB 排列模式的二维平面 (b)

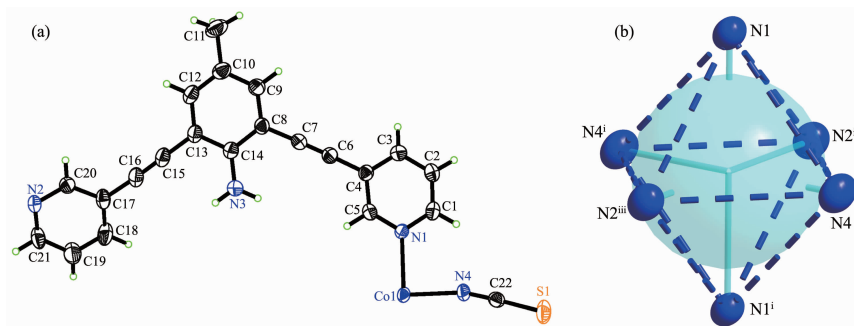
Fig.3 π - π interaction between 2D planes (a) and 2D planes of AB arrangement mode viewed along b -axis (b) in complex **1**

用,仅通过 π - π 堆积作用相互连接,沿晶体学 a 轴方向按照 AB 堆积方式形成三维的空间结构,相邻的二维面中芳环间存在 0.325 nm 的间距。沿晶体学 b 轴方向观察,能够看到呈 AB 交替排列方式存在的双面结构,晶体中没有出现大的孔穴(图 3)。

2.2 配位聚合物 **2** 的晶体结构

配位聚合物 **2** 结晶于单斜晶系 $C2/c$ 空间群。晶态下,不对称结构单元中包含 1 个配体 L 分子, $1/2$ 个 Co(II)离子和 1 个通过氮原子配位的硫氰酸根离子(图 4a)。与配位聚合物 **1** 相同,晶体中没有溶剂分子的存在。与 **1** 不同的是,受硫氰酸根的强配位模式影响,Co(II)中心处于 6 个氮原子围成的八面体 $\{\text{CoN}_6\}$ 配位环境的中心(图 4b)。

配位聚合物 **2** 中的配体 L 分子采取了与配位聚合物 **1** 中的 L 相类似的 N,N'-反式构型,但由于 Co(II)中心采取的是八面体六配位结构,来自 4 个配体 L 分子的 4 个氮原子与 1 个 Co(II)中心键合,导致固态形成了 Co_4L_4 的菱形结构单元,并沿晶体学 a 、 b 轴延伸的波浪形二维网状结构(图 5a)。 Co_4L_4 菱形结构单元中的 Co-Co 间距分别为 1.790 和 2.476 nm ,但由于二维网状结构是沿晶体学 c 轴方向上按照



Thermal ellipsoid probability level: 50%; Symmetry codes: i - $x+1/2$, $-y+5/2$, $-z$; ii - $x+2$, $y+1$, $-z+1/2$; iii - $x-1/2$, $-y+1/2$, $z-1/2$

图 4 配位聚合物 **2** 的不对称结构单元 (a)及 Co(II)离子的配位环境 (b)

Fig.4 Asymmetric unit (a) and coordination environment of the Co(II) ion (b) of complex **2**

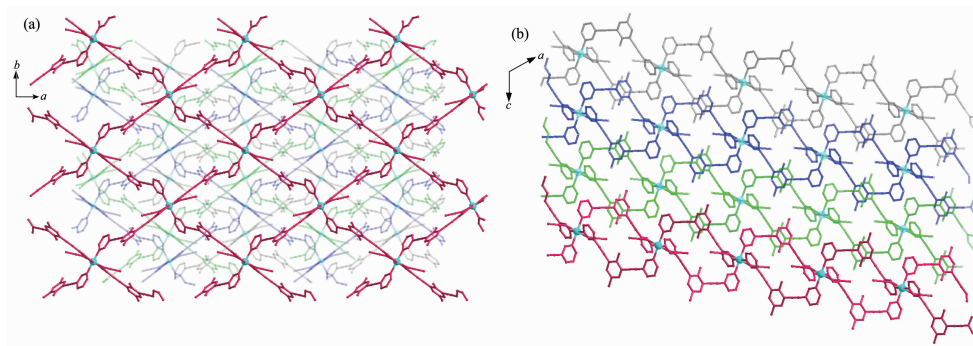


图 5 配位聚合物 **2** 中的二维平面结构 (a)及其 ABCD 堆积方式 (b)

Fig.5 Two dimensional sheet structures (a) and ABCD stacking model along c -axis (b) in complex **2**

ABCD 模式堆积排列的, 四重穿插结构导致最终形成的三维结构中并未出现大的孔穴结构(图 5b)。

与配位聚合物 **1** 相似, 配位聚合物 **2** 中也存在氨基上的氢与配位阴离子的 2 组氢键相互作用: $\text{N3-H3A}^{\text{iv}} \cdots \text{S1}$ 及 $\text{N3-H3B}^{\text{v}} \cdots \text{S1}$ (图 6a)。氢键相互作用将相邻的 2 个波浪形的二维平面结构紧密地连接为一个具有互补关系结构的二维平面。二维平面之间不存在氢键相互作用, 并且 0.34 nm 的间距显示二维平面间存在稍弱的 π - π 堆积作用。

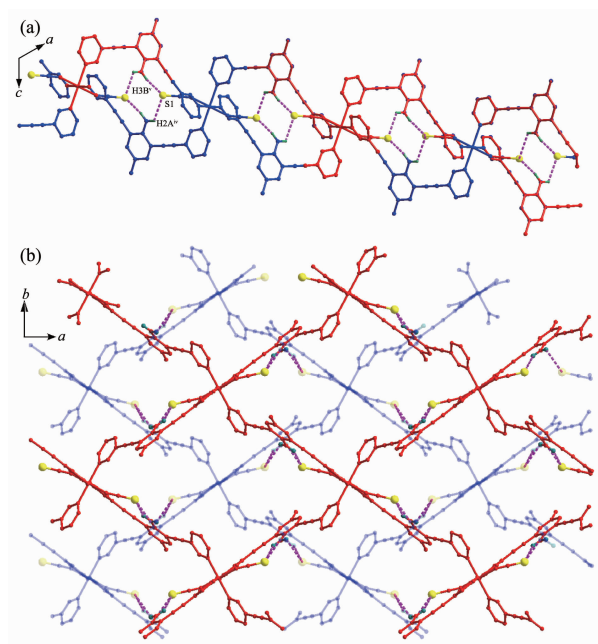


图 6 配位聚合物 **2** 中沿晶体学 b 轴 (a) 及 c 轴 (b) 方向观察到的 2 个相邻二维平面间的氢键结构

Fig.6 H-bonds in adjacent 2D sheets in complex **2** viewed along b -axis (a) and c -axis (b)

2.3 配位聚合物 **1** 和 **2** 的粉末衍射及固态荧光发射性质

为证明配位聚合物 **1** 和 **2** 的合成过程是否能获得单一的固相产物, 我们扩大合成用量重复 **1** 和 **2** 的合成过程, 收集所得的晶体颗粒后进行 X 射线粉末衍射测试, 并与 **1** 和 **2** 的单晶模拟数据对比, 所测的单晶粉末衍射与单晶的模拟粉末衍射图的对比如图 7 所示。结果显示得到的 **1** 和 **2** 的固体均为单一固相且与单晶模拟数据一致, 说明使用晶体合成的方法可以获得大量的结构同单晶衍射一致的配合物 **1** 和 **2**。

采用所获得的配位聚合物 **1** 和 **2** 的粉末进行了固态荧光测试, 使用 380 nm 的激发波长, 测定的 **1**

和 **2** 及 **L** 的固态荧光发射图如图 8 所示。结果显示 **1** 的荧光发射相比于 **L** 略微红移, 而 **2** 的荧光则有 20 nm 的蓝移。

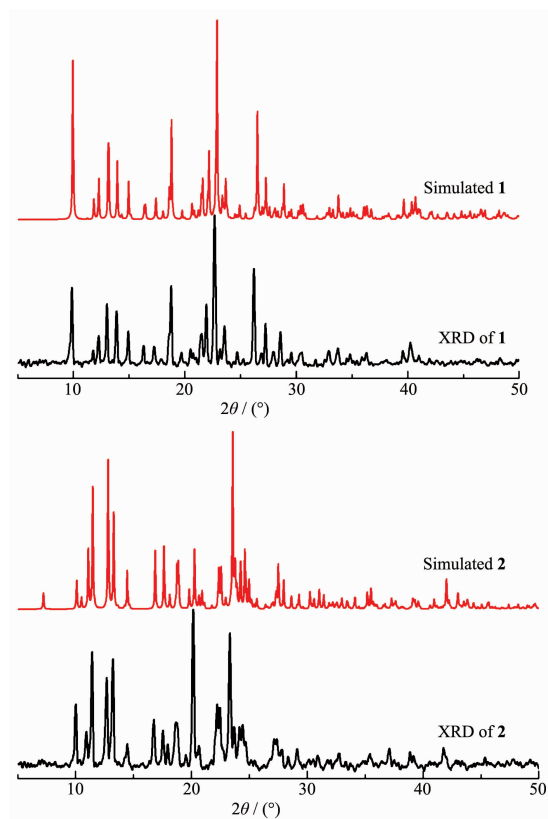


图 7 配位聚合物 **1** 和 **2** 的粉末衍射测试图与单晶模拟图
Fig.7 XRD patterns and simulated patterns of complexes **1** and **2**

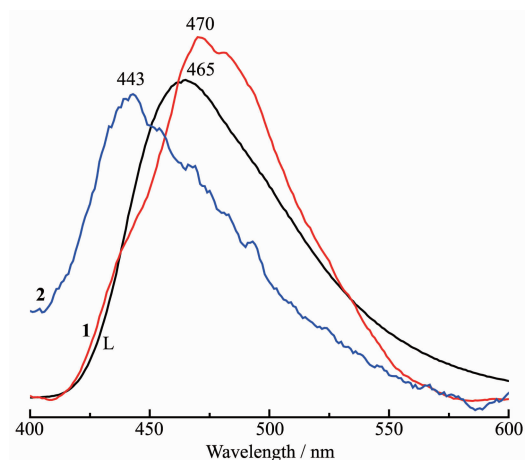


图 8 配位聚合物 **1** 和 **2** 及配体 **L** 的固态荧光发射对比图
Fig.8 Fluorescence spectra of complexes **1**, **2** and ligand **L**

3 结 论

配位聚合物 **1** 和 **2** 的结构表明, 阴离子的配位能力决定了 Co(II) 离子的配位模式。 **2** 中强配位的硫氰

酸根使得 Co(II)离子采用六配位结构,Co(II)中心通过 4 个配体的连接形成了两层穿插的二维层状结构;而在 **1** 中,中强配位的氯离子则使得 Co(II)离子采用四配位结构,Co(II)中心通过 2 个配体的连接形成了 Z 形一维长链。由于 Co(II)离子存在荧光猝灭的作用,其固态荧光的发射强度不高,配位聚合物 **1** 和 **2** 固态荧光相比于配体的固态荧光,具有相似的荧光发射,但发光强度有所降低,且 **1** 的荧光发射略微红移,而 **2** 的荧光则有 20 nm 的蓝移。

参考文献:

- [1] Zhao D, Timmons D J, Yuan D Q, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2011**,**44**(2):123-133
- [2] Zhang Y M, Yang X Y, Zhou H C. *Polyhedron*, **2018**,**6**:189-201
- [3] Yan Z H, Li D H, Yin X B. *Sci. Bull.*, **2017**,**62**(19):1344-1354
- [4] Ebrahimipour S Y, Sheikhshoae I, Mohamadi M, et al. *Spectrochim. Acta Part A*, **2015**,**142**:410-22
- [5] Ermolaev A V, Smolentsev A I, Brylev K A, et al. *J. Mol. Struct.*, **2018**,**1173**:627-634
- [6] Günay H, Colak A T, Yesilel O Z, et al. *J. Mol. Struct.*, **2015**,**1099**:108-113
- [7] Li Y G, Lu X J, Jing H R, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2017**, **467**:117-122
- [8] Mudsainiyan R K, Jassal A K, Chawla S K. *J. Solid State Chem.*, **2015**,**230**:61-69
- [9] Sun A H, Pan J, Han S D, et al. *Inorg. Chem.*, **2017**,**56**(22): 13785-13793
- [10] Getachew N, Chebude Y, Diaz I, et al. *J. Porous Mater.*, **2014**,**21**(5):769-773
- [11] Trivedi M, Ujjain S K, Sharma R K, et al. *New J. Chem.*, **2014**,**38**(9):4267-4274
- [12] Wang Y F, Wang L P, Zhou X L, et al. *J. Mol. Struct.*, **2018**,**1173**:612-619
- [13] Yang X K, Chang M N, Hsing J F, et al. *J. Mol. Struct.*, **2018**,**1171**:340-348
- [14] Zhang J W, Zhang R J, Ren Y N, et al. *J. Mol. Struct.*, **2018**,**1173**:552-556
- [15] Hu J S, Wu K, Dong S J, et al. *Polyhedron*, **2018**,**153**:261-267
- [16] Laurier K G, Vermoortele F, Ameloot R, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**,**135**(39):14488-14491
- [17] Li D Y, Xie H, Yao X Q, et al. *J. Mol. Struct.*, **2017**,**1134**: 171-173
- [18] LI Xin-Wei(李欣玮), WANG Peng(王鹏), ZHAO Ying(赵营), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30** (6):1361-1366
- [19] Ren X H, Wang P, Cheng J Y, et al. *J. Mol. Struct.*, **2018**, **1161**:145-151
- [20] Wang P, Zhang Y J, Qin J, et al. *J. Mol. Struct.*, **2015**,**1083**: 95-100
- [21] YU Qin(余沁), WANG Da-Peng(王大鹏), MA Jian-Ping(马建平), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**, **33**(12):2345-2350
- [22] KANG Min-Yan(康敏燕). *Thesis for the Master of Inner Mongolia University*(内蒙古大学硕士论文). **2012**.
- [23] DU Miao(杜淼), BU Xian-He(卜显和). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2003**,**19**(1):1-6
- [24] JIA Wei-Guo(贾卫国). *Journal of Anhui Normal University* (安徽师范大学学报), **2004**,**27**(4):430-436
- [25] WANG Peng(王鹏), ZHAO Jing-Jing(赵静静), WANG Zhong-Wei(王忠卫), et al. *Chinese J. Org. Chem.*(有机化学), **2011**,**31**(5):757-761
- [26] Sheldrick G M. *SHELXL-2014, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Germany, **2014**.