

# 一个三维自互穿铜配位聚合物的结构、 光催化及电催化性质

陈雅萱, 卢雪, 赵莹, 钟宝琦, 王冰倩, 李爽, 刘国成

(渤海大学 化学与材料工程学院, 辽宁 锦州 121013)

**摘要** 利用对苯二甲酸(1,4- $H_2bdc$ )、N,N'-双(3-吡啶)-2,5-噻吩二甲酰胺(L)和  $Cu^{2+}$ , 通过水热合成法得到了一个三维金属-有机配位聚合物  $[Cu(L)(1,4-bdc)] \cdot 2H_2O(1)$ 。并通过元素分析、红外光谱、粉末 X 射线衍射和紫外-可见吸收光谱等实验方法对该配合物进行了表征。单晶结构分析表明,  $Cu(II)$  通过 1,4- $bdc$  的羧基连接形成二维  $Cu-(1,4-bdc)$  网络, L 配体连接相邻的  $Cu^{2+}$  形成一维波浪状的外消旋  $Cu-L$  链。 $Cu-L$  链与上述二维  $Cu-(1,4-bdc)$  网络连接形成三维自互穿框架。另外, 研究了该配位聚合物对罗丹明 B (RhB)、龙胆紫 (CV)、亚甲基蓝 (MB) 和甲基橙 (MO) 的光催化降解性质以及对过氧化氢 ( $H_2O_2$ ) 和亚硝酸钾 ( $KNO_2$ ) 的电催化活性。

**关键词** 铜; 噻吩二甲酰胺; 自互穿; 电催化; 光催化性质

**中图分类号** O614.12

**文献标识码** A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



## Structure, Photocatalytic and Electrocatalytic Properties of a 3D Self-interpenetrating Copper Coordination Polymer

CHEN Yaxuan, LU Xue, ZHAO Ying, ZHONG Baoqi,  
WANG Bingqian, LI Shuang, LIU Guocheng

(School of Chemistry and Materials Engineering, Bohai University, Jinzhou 121013, China)

**Abstract** A 3D metal-organic coordination polymer  $[Cu(L)(1,4-bdc)] \cdot 2H_2O(1)$  was synthesized by hydrothermal method using terephthalic acid (1,4- $H_2bdc$ ), N,N'-bis(3-pyridine)-2,5-thiophene dicarbonamide (L) and  $Cu^{2+}$ . The complex was characterized by elemental analysis, infrared spectrum, powder X-ray diffraction and UV-Vis absorption spectrum. Single crystal structure analysis shows that  $Cu^{2+}$  connected by 1,4- $bdc$  anions to form a 2D  $Cu-(1,4-bdc)$  network. The L ligand connects the adjacent  $Cu^{2+}$  to generate a 1D wave like racemic  $Cu-L$  chain. The  $Cu-L$  chain is connected with the 2D  $Cu-(1,4-bdc)$  network to form a 3D self-interpenetrating framework. In addition, the photocatalytic degradation properties of the coordination polymer for rhodamine B, gentian violet, methylene blue and methyl orange and its electrocatalytic activities for hydrogen peroxide and potassium nitrite were studied.

**Key words** copper; thiophene dicarbonamide; self-interpenetrating; electrocatalysis; photocatalytic property

收稿日期: 2020-11-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(21401010); 辽宁省教育厅基金项目(LJ2020008)资助

通讯作者: 刘国成, 男, 满族, 博士, 副教授, 研究方向: 功能配合物材料; E-mail: lgch1004@sina.com。

金属-有机配位聚合物是金属离子与有机配体通过自组装而形成的一类化合物,其合成是目前化学学科研究最活跃的领域之一。由于配位聚合物具有新颖的结构,多变的组分,丰富的功能位点<sup>[1-4]</sup>等优点,因此在催化<sup>[5,6]</sup>,化学传感<sup>[7-9]</sup>,气体储存和分离<sup>[10,11]</sup>,磁性<sup>[12-15]</sup>和光学等<sup>[16]</sup>方面具有多种应用。近几年来,亚硝酸盐和有机染料等污染物对水环境和人体健康危害严重<sup>[17-22]</sup>。因此,设计合成一种新型高效的双功能材料对上述污染物的检测或降解具有重要意义。获得配位聚合物的主要策略是设计或选择合适的有机配体。双吡啶基双酰胺是一类优良的有机配体,其吡啶和酰胺基团均可以与过渡金属离子发生配位,从而使其具有丰富的配位模式<sup>[23]</sup>。芳香二羧酸根是重要的 O 供给配体,具有多种配位方式,在配位聚合物的构建中起着非常重要的作用<sup>[24]</sup>。如何将上述两种有机配体进行结合,来构筑新型高维配合物功能材料,实现亚硝酸根的检测以及染料的降解,对新型配合物材料的研发具有重要的学术意义和社会价值。

本文设计并合成了一种以 N,N'-双(3-吡啶)-2,5-噻吩二甲酰胺(L)作为中性配体<sup>[25]</sup>,以对苯二甲酸根作为阴离子配体,结合过渡金属 Cu<sup>2+</sup>,在水热条件下进行自组装,得到了一个新型三维配位聚合物[Cu(L)(1,4-bdc)]·2H<sub>2</sub>O(1)。利用单晶 X-射线衍射、粉末 X 射线衍射和红外光谱对配合物的组成和结构进行了基本表征,并研究了该配合物对罗丹明 B(RhB)、龙胆紫(CV)、亚甲基蓝(MB)和甲基橙(MO)的光催化降解活性以及对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 KNO<sub>2</sub> 的电化学传感行为。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

所用试剂均购自国药集团沈阳有限公司。Perkin-Elmer 240 型元素分析仪、Rigaku Ultima IV 型 X 射线粉末衍射仪、Varian 640 型红外光谱仪、APEX-II 型 X 射线单晶衍射仪、PerkinElmer Lambda 750 UV-Vis 光谱仪、CHI 740 电化学工作站、SP-1900 型 UV-vis 分光光度计。

### 1.2 配位聚合物[Cu(L)(1,4-bdc)]·2H<sub>2</sub>O 的合成

将 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(0.0362 g), L(0.0384 g), 1,4-H<sub>2</sub>bdc(0.0366 g), NaOH(2 mL 0.1 mol/L)与 H<sub>2</sub>O(9 mL)置于 25 mL 聚四氟乙烯反应釜中,在 120 °C 反应 4 d。得蓝色块状晶体,产率约为 17% (以 Cu 计算)。C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>CuN<sub>4</sub>O<sub>8</sub>S 元素分析计算值:C 49.02, H 3.43, N 9.53。实验值:C 49.06, H 3.41, N 9.55。红外光谱(KBr, cm<sup>-1</sup>): 3400 s, 3396 s, 1649 s, 1532 s, 1432 s, 1268 w, 897 w, 791 m, 752 s, 652 w。

### 1.3 晶体结构测定

在 239 K 下,选择尺寸适合的单晶置于德国 Bruker Smart APEX II 单晶衍射仪上(MoK $\alpha$  射线,  $\lambda = 0.071073$  nm)进行数据收集。采用 olex2 程序通过直接法和全矩阵最小二乘法进行数据精修。配合物 1 的晶体学参数以及主要键长和键角见表 1 和表 2。

表 1 配合物 1 的晶体学参数

参数	数据结果	参数	数据结果
分子式	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>8</sub> S	V/Å <sup>3</sup>	2349.7(4)
相对分子质量	588.05	Z	4
晶系	单斜	D <sub>c</sub> /(g·cm <sup>-3</sup> )	1.662
空间群	P2 <sub>1</sub> /c	$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	1.079
a/Å	12.3445(14)	F(000)	1204
b/Å	8.7857(9)	$\theta$ / °	1.66-25.17
c/Å	21.811(2)	R <sub>int</sub>	0.0989
$\alpha$ / °	90	Goof on F <sup>2</sup>	1.043
$\beta$ / °	96.618(2)	R <sub>1</sub> , $\omega$ R <sub>2</sub> [I > 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0574, $\omega$ R <sub>2</sub> = 0.1098
$\gamma$ / °	90	R <sub>1</sub> , $\omega$ R <sub>2</sub> (所有数据)	R <sub>1</sub> = 0.1186, $\omega$ R <sub>2</sub> = 0.1301

表 2 配合物1的主要键长和键角

化学键	键长/Å	化学键	键长/Å
Cu(1)-O(3)	1.937(3)	Cu(1)-O(6)A	1.950(3)
Cu(1)-N(1)	2.019(4)	Cu(1)-N(4)B	2.017(4)
Cu(1)-O(5)C	2.549(4)		
化学键	键角/°	化学键	键角/°
O(3)-Cu(1)-O(6)A	173.32(16)	O(6)A-Cu(1)-N(1)	86.93(15)
O(3)-Cu(1)-N(4)	90.10(15)	N(4)B-Cu(1)-N(1)	177.04(16)
O(6)A-Cu(1)-N(4)B	90.12(15)	O(3)-Cu(1)-O(5)C	92.53(14)
O(3)-Cu(1)-N(1)	92.83(16)	O(6)A-Cu(1)-O(5)C	94.15(14)
N(1)-Cu(1)-O(5)C	93.92(16)	N(4)B-Cu(1)-O(5)C	86.36(16)

注:对称代码: A:  $x, -y+1/2, z+1/2$ ; B:  $x+1, -y+3/2, z+1/2$ ; C:  $-x+2, -y+1, -z+1$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 配位聚合物[Cu(L)(1,4-bdc)]·2H<sub>2</sub>O (1)的晶体结构

单晶 X-射线衍射表明,配合物1 属于单斜晶系,结晶于  $P2_1/c$  空间群。如图 1(a)所示,配合物1 包含一个  $\text{Cu}^{2+}$ 、两个 L 配体、三个 1,4-bdc 阴离子和两个结晶水分子。每一个  $\text{Cu}^{2+}$  中心离子都与来自两个有机配体中的两个吡啶基 N 原子(N1, N4B)、三个来自 1,4-bdc 的羧基氧原子(O3, O5C, O6A)配位,形成五配位模式。

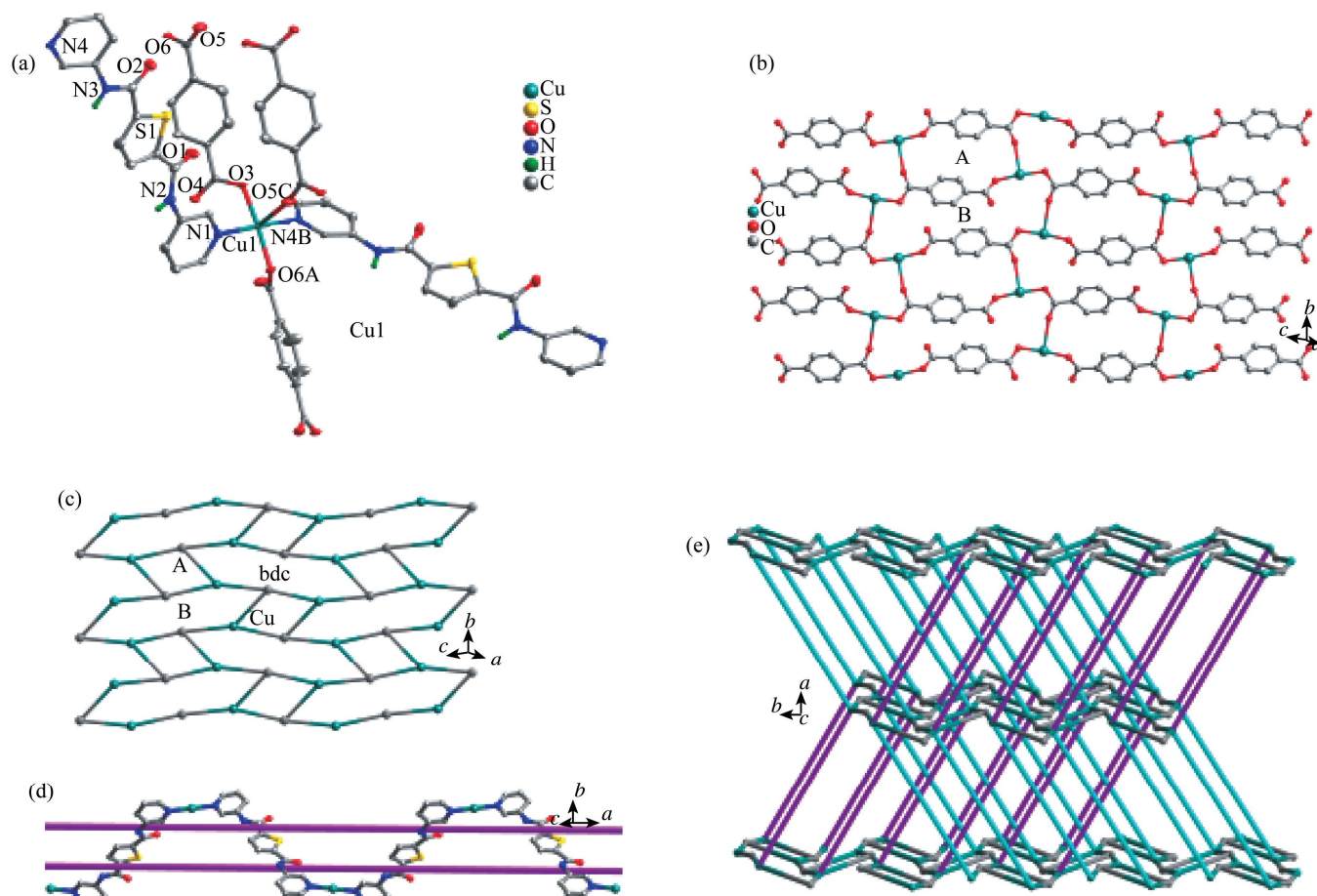


图 1 (a) Cu(II)离子在配合物1 中的配位环境;(b)二维 Cu-(1,4-bdc)网络;(c)二维 Cu-(1,4-bdc)拓扑示意图;(d)外消旋 Cu-L 链;(e)自互穿拓扑结构

中心金属离子  $\text{Cu}^{2+}$  处于一个扭曲三角双锥构型。Cu-O 键的长度在 1.937(3)到 2.549(4) Å 之间,Cu-N 键的长度为 2.017(4)和 2.019(4) Å,Cu(II)离子和周围配位原子所形成的键角为 86.36(16)到 177.04(16)°,所有键长和键角均在合理范围内。在配合物1 中,相邻的两个 Cu(II)之间通过周围羧酸上的氧原子进一步

桥连,形成二维 Cu-(1,4-bdc)网络,如图 1(b)-(c)。图 1(d)显示了每个 L 配体连接相邻的 Cu(II)形成一维波浪状的外消旋 Cu-L 链。Cu-L 链穿插在二维 Cu-(1,4-bdc)网络中,形成自互穿拓扑结构,如图 1(e)。

## 2.2 配位聚合物[Cu(L)(1,4-bdc)]·2H<sub>2</sub>O (1)的红外吸收光谱和相纯度

配合物1的 IR 光谱如图 2 所示,其测试的频率范围为 500-4000 cm<sup>-1</sup>。来自 L 配体的羰基的特征峰显示为 1649 cm<sup>-1</sup>。酰胺基团的吸收峰出现在 752 cm<sup>-1</sup>[26]。791 cm<sup>-1</sup>的峰值可归因于 L 配体的噻吩环的 ν<sub>C-S</sub> 振动[27]。1532 和 1432 cm<sup>-1</sup>的强峰可归因于羧基的不对称和对称振动[28]。通过粉末 X 射线衍射(PXRD)测试确定了配合物1的相纯度。如图 3 所示,实验测定的谱图与根据单晶数据模拟所得到的曲线基本吻合,表明样品纯度较好[29]。

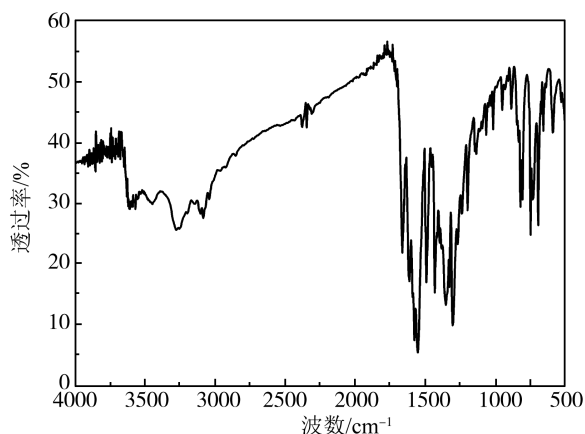


图 2 配合物1的 IR 光谱

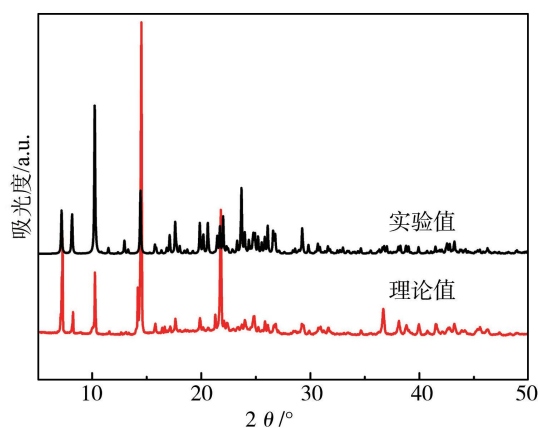


图 3 配合物1的粉末 X 射线衍射图

## 2.3 配位聚合物[Cu(L)(1,4-bdc)]·2H<sub>2</sub>O (1)的光学性质和光催化降解活性

为了探究标题配合物的光学性质,测量了配合物1的紫外-可见吸收光谱。结果如图 4(a)所示,可以看出配合物1在紫外光波长和可见光波长范围内均有吸收。根据 Kubelka-Munk 理论估算配合物1的  $E_g$  值为 3.14 eV,表明配合物1具有半导体行为[30]。

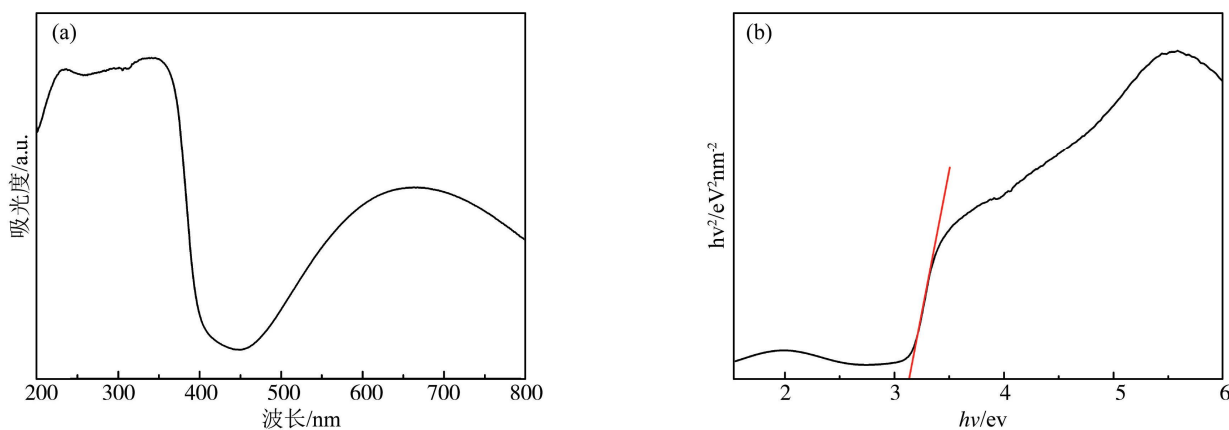


图 4 配合物的(a)紫外-可见光谱和(b)Kubelka-Munk 变换漫反射光谱

金属有机配合物对有机染料具有很好的光催化降解性能[31],因此探究了配合物1对 RhB、CV、MB 和 MO 的光催化降解活性。将 120 mg 配合物1分别与 RhB(10 mg/L,100 mL)、CV(10 mg/L,100 mL)、MB (10 mg/L,100 mL)和 MO(10 mg/L,100 mL)水溶液在黑暗条件下搅拌 30 min 以使染料分子在配合物1表面达到吸附-解吸平衡。然后将上述混合物边搅拌边在装有 125 W 高压汞灯的 UV 光下进行照射,每隔 30 min 取上清液进行紫外吸收光谱测试。如图 5(a)-(d)所示,在 8 h 后,RhB 的可见区的最大吸收峰强度由 1.51 降至 0.67,下降了约 54%。大约 2.5 h 后,配合物1对 CV 的降解率可达到 53%。MB 的可见区最大吸收峰强度由 1.86 降至 0.95,降解率在 2.5 h 后约为 51%。配合物1对 MO 也具有光催化降解效果,降解率在 5 h 后可达到 52%。实验结果表明,配合物1对上述四种有机染料都具有良好光催化活性,是降解有机染料的优良催化剂。

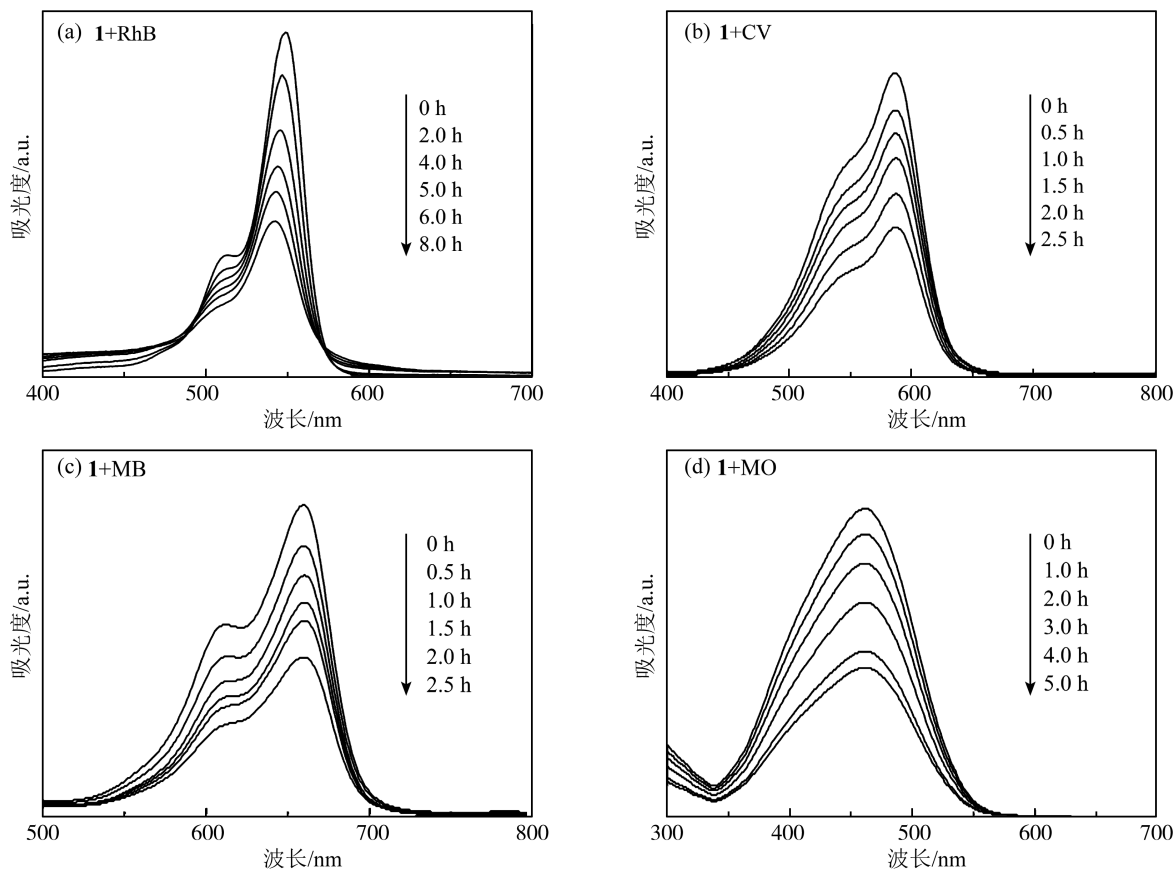


图5 配合物1在UV光照射下对(a)RhB;(b)CV;(c)MB;(d)MO的光催化降解吸收光谱

配合物1对以上四种有机染料降解的机理可能为:在紫外光照射下,配合物1表面的光生电子 $e^-$ 易被水中溶解氧等氧化性物质所捕获生成超氧自由基( $\cdot O_2^-$ );价带中的电子被激发进入导带,使价带中的空穴( $h^+$ )数量增加。而带正电的空穴回到稳定状态需要从溶剂 $H_2O$ 分子中捕获一个电子,将 $H_2O$ 氧化成羟基自由基( $\cdot OH$ )。 $\cdot OH$ 和 $\cdot O_2^-$ 的氧化能力极强,二者共同作用使以上四种有机染料氧化分解,导致体系的吸光度降低,最终完成光催化降解过程。<sup>[32]</sup>

#### 2.4 配位聚合物 $[Cu(L)(1,4-bdc)] \cdot 2H_2O$ (1)的电催化性质

本文研究了配合物1修饰的碳糊电极(1-CPE)在 $0.01 M H_2SO_4 + 0.5 M Na_2SO_4$ 的水溶液中的电化学性质。图6为配合物1在不同扫速下的循环伏安曲线图。在图中可以看出,在 $-400-400 mV$ 的电位范围内可以看见一对氧化还原峰,这主要归因于 $Cu^{II}/Cu^I$ 的氧化还原。当扫描速率从20增加到 $500 mV \cdot s^{-1}$ 时,阴极峰值电位向负方向移动,相应的阳极峰值电位向正方向移动。阳极电流和阴极电流峰值与扫描速率成正比,这表明1-CPE的氧化还原过程是受表面控制的<sup>[33]</sup>。

此外,本文研究了1-CPE对 $H_2O_2$ 和 $KNO_2$ 的电催化活性。图7(a)-(b)分别为在 $0.01 M H_2SO_4 + 0.5 M Na_2SO_4$ 的水溶液中,不同浓度的 $H_2O_2$ 和 $KNO_2$ 条件下,1-CPE的循环伏安图。如图7(a)-(b)所示,随着 $H_2O_2$ 以及 $KNO_2$ 浓度的增加,1-CPE的还原峰电流值随之增加,然而相应的氧化峰电流值随之减少。而对没有配合物1修饰的空白电极及其在 $H_2O_2$ 和 $KNO_2$ 溶液中进行测试时,没有发现明显的峰电流变化,说明1-CPE对 $H_2O_2$ 以及 $KNO_2$ 具有良好的电催化活性。

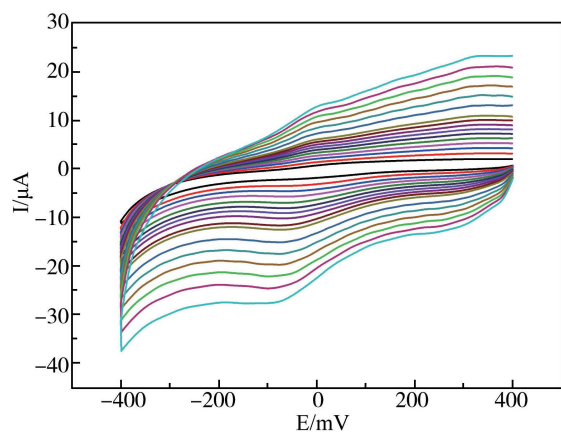


图6 1-CPE在 $0.01 M H_2SO_4 + 0.5 M Na_2SO_4$ 水溶液中不同扫速下(从里到外:20,40,60,80,100,120,140,160,180,200,250,300,350,400,450,500  $mV \cdot s^{-1}$ )的循环伏安图

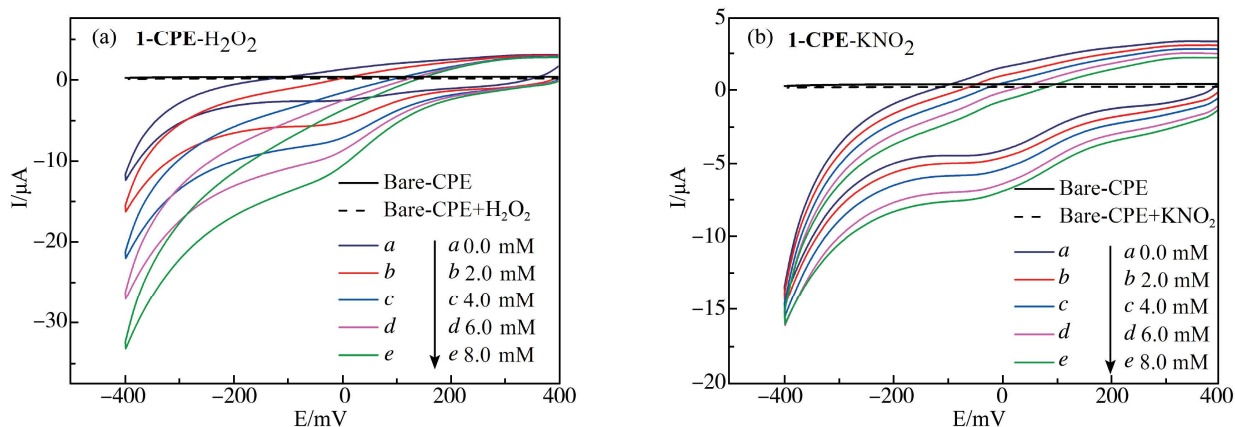


图 7 1-CPE 随着 (a)  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; (b)  $\text{KNO}_2$  浓度的增加,在  $0.01 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  水溶液中的循环伏安图(扫速  $40 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ )

### 3 结论

本文利用一种噻吩-桥双酰胺有机配体和对苯二甲酸在水热条件下合成了一个三维自互穿铜配位聚合物  $[\text{Cu}(\text{L})(1,4\text{-bdc})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 并对其结构进行了表征。配合物 1 具有良好的相纯度, 可以光催化降解罗丹明 B、龙胆紫、亚甲基蓝和甲基橙, 且其本体修饰的 1-CPE 显示出对  $\text{H}_2\text{O}_2$  和亚硝酸盐的良好电催化活性。该配合物出色的光催化降解活性和电催化性能使其有望成为一种潜在的功能配合物材料。

### 参 考 文 献

- [1] WANG Y, CHENG L, WANG K J, et al. Temperature-controlled degree of interpenetration in a single-crystal-to-single-crystal transformation within two Co(II)-triazole frameworks[J]. *Inorganic Chemistry*, 2019, 58(1): 18-21.
- [2] 初芷同, 何占宇, 刘厚亭, 等. 一个基于多羧酸刚性配体的铜配合物的合成、结构及质子传导性研究[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2020, 33(1): 47-52.
- [3] HE J, XU J L, YIN J C, et al. Recent advances in luminescent metal-organic frameworks for chemical sensors[J]. *Science China Materials*, 2019, 62(11): 1655-1678.
- [4] YAO Z Q, XU J, ZOU B, et al. A dual-stimuli-responsive coordination network featuring reversible wide-range luminescence-tuning behavior[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(17): 5614-5618.
- [5] WANG X N, ZHANG P, KIRCHON A, et al. Crystallographic visualization of post-synthetic nickel clusters into metal-organic framework[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(34): 13654-13663.
- [6] 肖格, 黄译娇, 马凤娟, 等. 多羧基配合物  $\text{Cu}(\text{bip})_2(\text{H}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$  的合成、结构及表征[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2019, 32(5): 37-41.
- [7] XIANG Z H, FANG C Q, LENG S H, et al. An amino group functionalized metal-organic framework as a luminescent probe for highly selective sensing of  $\text{Fe}^{3+}$  ions[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(21): 7662-7665.
- [8] YANG X G, MA L F, YAN D P. Facile synthesis of 1D organic-inorganic perovskite micro-belts with high water stability for sensing and photonic applications[J]. *Chemical Science*, 2019, 10(17): 4567-4572.
- [9] WANG Y, XU P, XIE Q, et al. Cadmium(II)-triazole framework as a luminescent probe for  $\text{Ca}^{2+}$  and cyano complexes[J]. *Chemistry - A European Journal*, 2016, 22(30): 10459-10474.
- [10] SUH M P, PARK H J, PRASAD T K, et al. Hydrogen storage in metal-organic frameworks[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(2): 782-835.
- [11] LI J, JIANG L Y, CHEN S, et al. Metal-organic framework containing planar metal-binding sites: efficiently and cost-effectively enhancing the kinetic separation of  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(9): 3807-3811.
- [12] 马惠彦, 张文洁, 杨娜, 等. 一个由双核  $\{\text{Cd}_2\}$  簇构成的一维链状配位聚合物的合成、结构及荧光性质研究[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2018, 31(4): 94-98.
- [13] WANG H Y, GE J Y, HUA C, et al. Photo- and electronically switchable spin-crossover iron(II) metal-organic frameworks based on a tetrathiafulvalene ligand[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(20): 5465-5470.
- [14] CAO C, LIU S J, YAO S L, et al. Spin-canted antiferromagnetic ordering in transition metal-organic frameworks based on tetranuclear

- clusters with mixed V-and Y-shaped ligands[J].*Crystal Growth&Design*,2017,17(9): 4757-4765.
- [15] 曹桐,郝晓云,兰文龙,等.氰根桥联手性双核、三核 Fe(III)-Cu(II) 配合物的合成、结构及磁性研究[J].*聊城大学学报(自然科学版)*,2020,33(6): 12-18.
- [16] CUI Y J, YUE Y F, QIAN G D, et al. Luminescent functional metal-organic frameworks[J].*Chemical Reviews*,2012,112(2): 1126-1162.
- [17] SHAKOOR M B, NAWAZ R, HUSSAIN F, et al. Human health implications, risk assessment and remediation of As-contaminated water: A critical review[J].*Science of the Total Environment*,2017,601-602: 756-769.
- [18] 陈志伟,宓秀娜,王昱皓,等.基于硫修饰芳香羧酸配体的一维 Cd 配合物:合成、结构及荧光传感性质[J].*聊城大学学报(自然科学版)*,2018,31(4): 83-93.
- [19] SHARMA V K, FENG M B. Water depollution using metal-organic frameworks-catalyzed advanced oxidation processes: a review[J].*Journal of Hazardous Materials*,2019,372: 3-16.
- [20] LI Z, ZHU M S. Detection of pollutants in water bodies: electrochemical detection or photo-electrochemical detection[J].*Chemical Communications*,2020,56(93): 14541-14552.
- [21] REN G L, ZHAO K, ZHAO L. A fenton-like method using ZnO doped MIL-88A for degradation of methylene blue dyes[J].*RSC Advances*,2020,10(66): 39973-39980.
- [22] YUAN F, YUAN C M, CAO B Y. Two Ln-based metal-organic frameworks based on the 5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-1,3-benzenedicarboxylic acid ligand: syntheses, structures, and photocatalytic properties[J].*RSC Advances*,2020,10: 39771-39778.
- [23] LEE C H, HUANG H Y, LIU Y H, et al. Cooperative effect of unsheltered amide groups on CO<sub>2</sub> adsorption inside open-ended channels of a Zinc(II)-organic framework[J].*Inorganic Chemistry*,2013,52(7): 3962-3968.
- [24] PARK M K, LIM K S, PARK J H, et al. Two- and three-dimensional Zn(II) coordination polymers constructed from mixed ligand systems: interpenetration, structural transformation and sensing behavior[J].*CrystEngComm*,2016,18(23): 4349-4358.
- [25] SARKAR M, BIRADHA K, et al. Amide-to-amide hydrogen bonds in the presence of a pyridine functionality: crystal structures of bis(pyridinecarboxamido)alkanes[J].*Crystal Growth&Design*,2006,6(1): 202-208.
- [26] LU X, LIU G C, WANG X, et al. Carboxylate-induced various structures of Ni(II) complexes with fluorescence sensing and bifunctional electrochemical properties[J].*Chemical Research in Chinese Universities*,2019,35(4): 549-555.
- [27] KALMAN C J, STONE B S, LADUCA R L. Structural diversity and variable temperature magnetic properties in copper dimethylmalonate coordination polymers containing dipyriddy-type coligands[J].*Polyhedron*,2019,170: 674-682.
- [28] BELLAMY L J. The infrared spectra of complex molecules[J].*Wiley*,1976,80(1): 99-100.
- [29] LIU G C, LU X, LI X W, et al. Metal/carboxylate-induced versatile structures of nine 0D→3D complexes with different fluorescent and electrochemical behaviors[J].*ACS Omega*,2019,4(17): 17366-17378.
- [30] YI X R, WANG F X, DU X D, et al. Highly efficient photocatalytic Cr(VI) reduction and organic pollutants degradation of two new bifunctional 2D Cd/Co-based MOFs[J].*Polyhedron*,2018,152:216-224.
- [31] WU Q, CHEN W L, LIU D, et al. New class of organic-inorganic hybrid aggregates based on polyoxometalates and metal-schif-base[J].*Dalton Transactions*,2011,40(1): 56-61.
- [32] DONG J P, SHI Z Z, LI B, et al. Synthesis of a novel 2D zinc(II) metal-organic framework for photocatalytic degradation of organic dyes in water[J].*Dalton Transactions*,2019,47(48): 17626-17632.
- [33] 王晨,田爱香.基于刚性配体 2,3-萘吩基-苯并吡嗪的两个超分子化合物的合成、结构及性能研究[J].*渤海大学学报(自然科学版)*,2019,40(4): 321-327.