

两个半导体 Co(II)配位聚合物的合成和光催化*

石明凤, 李立凤, 杨良竹, 于红梅, 肖铭, 唐怀军, 王凯民

云南民族大学化学与环境学院, 云南 昆明 650504

摘要: 5-羟甲基间苯二甲酸 (H_2HIPA , 5-(hydroxymethyl) isophthalic acid) 和 Co(II) 离子在水热条件下分别与 3,5-二(1*H*-咪唑-1-基)吡啶 (3,5-DIP) 和 1,1'-(5-甲基-1,3-亚苯基)双(1*H*-咪唑) (1,1'-MPBI) 反应构建出 2 个配位聚合物 $[Co(HIPA)(3,5-DIP)]_n$ (**1**) 和 $[Co(HIPA)(1,1'-MPBI)]_n$ (**2**)。单晶衍射揭示配合物 **1** 属于三斜晶系 $P-1$ 空间群, 配合物 **2** 属于单斜晶系 $P2_1/c$ 空间群。由于采用了相同的金属离子, 配合物 **1** 和 **2** 的 Co(II) 离子中心均呈相似的四面体配位构型。 H_2HIPA 配体与 3,5-DIP 或 1,1'-MPBI 作为有机连接体, 分别构建出 2 个四连接具有 *sql* 网络的二维层状结构, 且均继续通过 $\pi-\pi$ 堆叠形成两重穿插三维超分子化合物。固体紫外及 Mott-Schottky 测试发现配合物 **1** 和 **2** 属于半导体材料, 对紫外-可见光有很强的吸收作用, 能够加快酸性黄的降解速度。

关键词: 钴配合物; 5-羟甲基间苯二甲酸; 光催化性能; 半导体材料; 三维超分子

中图分类号: O614.81+2 **文献标志码:** A **文章编号:** 2097-0137 (2022) 06-0074-07

Synthesis and photocatalytic study of two semi-conductive Co(II) coordination polymers

SHI Mingfeng, LI Lifeng, YANG Liangzhu, YU Hongmei, XIAO Ming, TANG Huaijun, WANG Kaimin

School of Chemistry & Environment, Yunnan Minzu University, Kunming 650504, China

Abstract: Under hydrothermal conditions, 5-(hydroxymethyl)isophthalic acid (H_2HIPA) and Co(II) ions were reacted with 3,5-di(1*H*-imidazol-1-yl)pyridine (3,5-DIP) and 1,1'-(5-methyl-1,3-phenylene) bis(1*H*-imidazole) (1,1'-MPBI) to synthesize two new coordination polymers $[Co(HIPA)(3,5DIP)]_n$ (**1**) and $[Co(HIPA)(1,1'-MPBI)]_n$ (**2**). Single-crystal X-ray diffraction reveals that complex **1** belongs to the $P-1$ space group of the triclinic crystal system, and complex **2** belongs to the monoclinic crystal system $P2_1/c$ space group. Due to the use of the same metal ions, the Co(II) ion centers of complexes **1** and **2** exhibit similar tetrahedral coordination configurations, while the H_2HIPA ligands could interact with 3,5-DIP or 1,1'-MPBI as organic connectors, constructing two two-dimensional layered structures respectively. They have three-dimensional supramolecular compounds with *sql* network and double interspersed framework through $\pi-\pi$ stacking. In addition, through solid UV-Vis and Mott-Schottky tests, it was found that complexes **1** and **2** belong to semi-conductive materials, which have a strong absorption effect on ultraviolet-visible light and can accelerate the degradation rate of acid yellow dyes.

Key words: cobalt (II) complex; 5-(hydroxymethyl) isophthalic acid; photocatalytic performance; semi-conductive material; three-dimensional supramolecule

* 收稿日期: 2022-01-11

录用日期: 2022-03-28

网络首发日期: 2022-05-17

基金项目: 国家自然科学基金(21762049); 云南省教育厅科学研究基金(2021Y656)

作者简介: 石明凤(1997年生), 女; 研究方向: 功能配位聚合物; E-mail: 20215037590006@ymu.edu.cn

通信作者: 王凯民(1984年生), 男; 研究方向: 功能配位聚合物; E-mail: 041684@ymu.edu.cn

配位聚合物(CPs, coordination polymers)是一类由有机桥联分子与金属离子/金属簇组成的晶态固体材料^[1], 目前正在吸附^[2]、传感^[3]、催化^[4]、磁性^[5]和生物医药^[6]等方面展现出较好的潜在应用价值。CPs的合成容易受到反应的温度、有机配体、金属离子的种类、溶剂体系以及酸碱度等反应条件的影响, 其中有机配体的选择最为重要^[7]。在众多配体中, 多羧酸类配体通常被用于构建具有丰富有趣拓扑结构的CPs^[8]。

在多种羧酸配体中, 芳香羧酸类化合物因具有以下结构优势而被广泛应用: 第一, 含多个羧基的芳香化合物具有较好的共轭体系, 能够利用 π - π 堆积作用增加CPs结构的稳定性; 第二, 羧基团去质子化与金属离子连接时配位模式灵活多样, 利于形成不同结构类型的CPs; 第三, 去质子化的羧基团带负电荷能和金属阳离子减弱抗衡离子效应, 同时也是较好的氢键的给体或受体, 利于形成稳定的电中性CPs晶体。5-羟甲基间苯二甲酸(H_2 HIPA, 5-(hydroxymethyl)isophthalic acid)作为一种代表性的芳香羧酸配体已经被应用在构筑CPs上, 并且取得了一些成果。如, Xu等^[9]使用 H_2 HIPA为配体在水热条件下合成了2个Co(II)配合物, 即 $[Co(HIPA)(1,4-BMIB)]_n$ 和 $[Co_2(HIPA)_2(1,4-DIB)_3]_n$, 研究发现这2个配合物均属于典型的n型半导体。Guo等^[10]用 H_2 HIPA合成的配位聚合物 $[Zn(HIPA)(bmimb)]_n$ 具有改善癫痫小鼠学习记忆损伤的作用, 并发现其对治疗癫痫具有很好的活性; Liu等^[11]合成了一个具有双核结构的Cd-配位聚合物 $[Cd(L)]_n$, 荧光测试表明该配合物在525 nm处有最大的发射带。

虽然 H_2 HIPA配体已经有部分研究成果, 但是目前它所合成出的配位聚合物仍较为有限。因此我们尝试用 H_2 HIPA继续构建CPs, 并在此过程中引入咪唑衍生物类配体3,5-二(1*H*-咪唑-1-基)吡啶(3,5-DIP)和1,1'-(5-甲基-1,3-亚苯基)双(1*H*-咪唑)(1,1'-MPBI)作为辅助配体(图1), 以使得配合物结构更多样化。最终在水热条件下成功地合成出2个配合物 $[Co(HIPA)(3,5-DIP)]_n$ (**1**)和 $[Co(HIPA)(1,1'-MPBI)]_n$ (**2**), 并利用X射线单晶衍射、元素分析、红外光谱对其进行了结构表征。此外, 还对2个配合物进行了Mott-Schottky测试, 研究了它们的光催化降解染料性能。

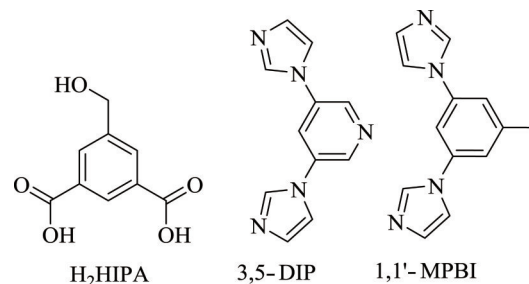


图1 配体 H_2 HIPA、3,5-DIP、1,1'-MPBI的结构

Fig. 1 Structures of ligands H_2 HIPA, 3,5-DIP and 1,1'-MPBI

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

实验中所用的 H_2 HIPA参照文献合成^[12], 3,5-DIP、1,1'-MPBI和 $Co(NO_3)_2$ 均在市场上购买, 未进行纯化。所用仪器为X-射线单晶衍射仪(Rigaku 003型)、X-射线粉末衍射(理学Ultima IV型)、红外光谱仪(Agilent Cary660型)、热失重分析仪(Netzsch Sta 449F5型)、紫外分光光度计(Shimadzu UV-3600 Plus型)、电化学工作站(CHI760E型)。

1.2 配合物 $[Co(HIPA)(3,5-DIP)]_n$ (**1**)的合成

将 H_2 HIPA(19.6 mg, 0.1 mmol)、3,5-DIP(21.0 mg, 0.1 mmol)、 Na_2CO_3 (12.7 mg, 0.12 mmol)和 $Co(NO_3)_2$ (0.15 mL, 1.0 mol/L)溶于6 mL蒸馏水中, 将所得的混合液在室温下搅拌20 min, 然后转移到反应釜中加热, 在140 °C条件下反应48 h, 冷却至室温, 过滤后用乙醇洗涤, 获得紫红色块状晶体(产率56.6%, 基于配体 H_2 HIPA)。元素分析(w%, $C_{20}H_{15}O_5N_3Co$)的理论计算值为: C, 51.74; H, 3.26; N, 15.08; 实验值为: C, 50.60; H, 3.52; N, 14.67。FTIR主要数据(KBr压片, cm^{-1}): 3 430(m), 3 103(w), 1 619(s), 1 261(m), 1 237(s), 1 112(w), 1 028(m)。

1.3 配合物 $[Co(HIPA)(1,1'-MPBI)]_n$ (**2**)的合成

合成条件与配合物**1**相似, 只是用1,1'-MPBI代替3,5-DIP, 最终得到红色块状晶体(产率53.1%, 基于配体 H_2 HIPA)。元素分析(w%, $C_{22}H_{18}N_4O_5Co$)的理论计算值为: C, 55.36; H, 3.80; N, 11.74; 实验值为: C, 54.21; H, 3.82; N, 11.53。FTIR主要数据(KBr压片, cm^{-1}): 3 415(m), 3 114(m), 1 614(s), 1 355(s), 1 265(w), 1 020(w)。

1.4 配合物的晶体结构解析

配合物**1**和**2**的单晶结构数据型X-射线单晶衍射仪上以Mo-K α 射线(T=295.2 K, $\lambda=0.071\ 073$ nm)为辐射源, ω 变换扫描方式获得。晶体数据吸收校正后, 用Olex2-1.2软件中的SHELXT-2014、

SHELXL-2017 程序和全矩阵最小二乘法对晶体结构进行解析及数据精修^[13], 配合物的晶体参数及一些键长、键角数据分别见表 1 和表 2。配合物 1 和 2 的 CCDC 号分别为 2 133 454 和 2 133 437。

表 1 配合物 1 和 2 的晶体学参数和测定数据

Table 1 Crystallography and structure parameters of complexes 1 and 2

指标	配合物 1	配合物 2
分子式	C ₂₀ H ₁₅ O ₅ N ₅ Co	C ₂₂ H ₁₈ N ₄ O ₅ Co
相对分子质量	464.30	477.33
衍射实验温度/K	295.2	295.2
晶系	triclinic	monoclinic
空间群	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> /nm	0.922 61 (3)	0.924 30 (5)
<i>b</i> /nm	1.013 05 (3)	2.236 12 (11)
<i>c</i> /nm	1.182 82 (3)	1.018 69 (7)
α /(°)	105.425 (2)	90
β /(°)	101.073 (2)	100.246 (6)
γ /(°)	101.708 (2)	90
体积 <i>V</i> /nm ³	1.007 46 (5)	2.071 9 (2)
晶胞包含的分子数 <i>Z</i>	2	4
衍射实验中收集的总衍射点数	17 452	21 167
独立衍射点数	5 320 [<i>R</i> _{int} = 0.030 0]	5 587 [<i>R</i> _{int} = 0.029 7]
基于 <i>F</i> ² 的全矩阵最小二乘法 <i>S</i> 值	1.052	1.038
衍射点 <i>R</i> 值 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.028 3, <i>wR</i> ₂ = 0.072 3	<i>R</i> ₁ = 0.030 3, <i>wR</i> ₂ = 0.074 1
全部衍射点的 <i>R</i> 值	<i>R</i> ₁ = 0.031 7, <i>wR</i> ₂ = 0.073 8	<i>R</i> ₁ = 0.037 3, <i>wR</i> ₂ = 0.076 6

表 2 配合物 1 和 2 的部分键长和键角¹⁾

Table 2 Selected bond lengths and angles of complexes 1 and 2

配合物	化学键	键长/nm	化学键	键角/(°)
配合物 1	Co(1)—O(4) ^{#1}	0.200 72 (10)	O(4) ^{#1} —Co(1)—N(5) ^{#2}	106.20 (5)
	Co(1)—O(1)	0.198 64 (10)	O(4) ^{#1} —Co(1)—N(1)	114.20 (5)
	Co(1)—N(5) ^{#2}	0.203 69 (11)	O(1)—Co(1)—O4(1)	96.71 (4)
配合物 2	Co(1)—O(1)	0.198 67 (10)	O(1)—Co(1)—O(4) ^{#1}	98.28 (4)
	Co(1)—O(4) ^{#1}	0.199 49 (11)	O(1)—Co(1)—N(1)	107.92 (5)
	Co(1)—N(1)	0.202 49 (12)	N(1)—Co(1)—N(4) ^{#2}	112.66 (5)

1) 配合物 1 的对称操作: #1 = +*x*, -1+*y*, +*z*; #2 = +*x*, +*y*, -1+*z*; 配合物 2 的对称操作: #1 = +*x*, +*y*, -1+*z*; #2 = -*x*, -1/2+*y*, 1/2-*z*。

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

X-射线单晶结构表明配合物 1 是三斜晶系, *P*-1 空间群, 不对称单元中包含一个 Co²⁺ 离子, 一个去质子化的 HIPA²⁻ 和一个 3,5-DIP 辅助配体。Co(II) 中心通过四配位的模式与 2 个 3,5-DIP 配体上的 N 原子 N1、N5b 和 2 个 HIPA²⁻ 配体上的羧基 O 原子

O1、O4c 配位, 形成一个四面体几何构型(图 2a)。在该配合物中, Co—O 的键长在 0.198 64(10)~0.200 72(10) nm 之间, Co—N 的键长在 0.203 69(11)~0.203 69(12) nm 之间。每个主配体 HIPA²⁻ 以 μ₂-η¹:η¹ 配位模式与 2 个 Co(II) 中心连接构成一维链, 每条一维链的金属节点再分别连接 3,5-DIP 配体构建出一个二维层(图 2b), 然后二维层通过 π-π 堆叠形成具有二重穿插的三维超分子结构(图

2c)。配合物 **1** 的二维结构可以简化为一个点符号

为 $(4^4 \cdot 6^2)$ 的 4-连接 *sql* 网络(图 2d)。

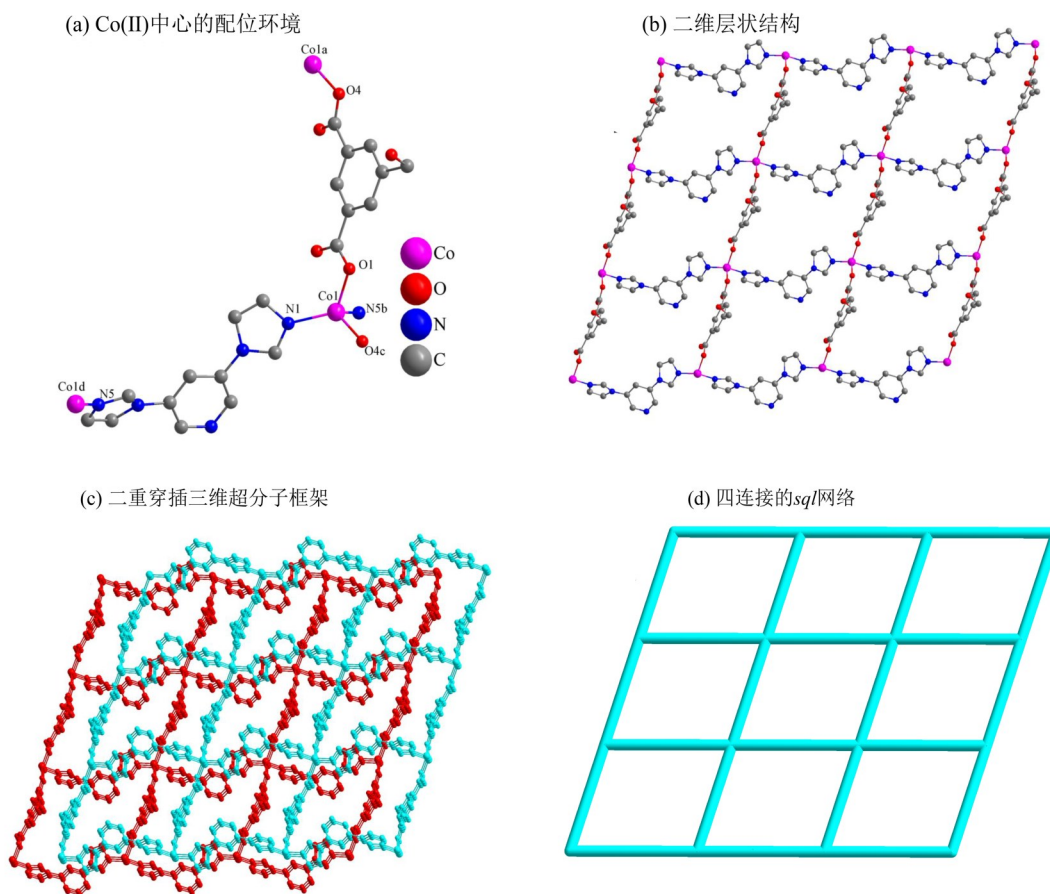


图2 配合物 **1** 的结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the structure of complex **1**

配合物 **2** 的晶体则是单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群。其不对称单元包含了一个 Co(II) 中心、一个去质子的 HIPA²⁻ 和一个 1,1'-MPBI 辅助配体。Co²⁺ 以四配位的方式与 2 个 1,1'-MPBI 配体上的 N 原子 N1 和 N4c, 以及 2 个 HIPA²⁻ 配体上的羧基 O 原子 O1、O4b 配位, 形成一个与配合物 **1** 类似的四面体几何构型(图 3a)。在该配合物中, Co—O 的键长在 0.198 67(10) ~ 0.199 49(11) nm 之间, Co—N 的键长在 0.202 49(12) ~ 0.203 35(12) nm 之间。每个主配体 HIPA²⁻ 同样以 μ_2 - η^1 : η^1 配位模式连接 2 个 Co(II) 离子形成一维链结构, 每条一维链的金属节点再分别连接 1,1'-MPBI 配体构建形成二维层状结构(图 3b), 二维层进一步通过 π - π 堆叠形成具有二重穿插结构的三维超分子框架(图 3c)。配合物 **2** 的框架结构与配合物 **1** 一样可以简化为点符号为 $(4^4 \cdot 6^2)$ 的 4-连接 *sql* 网络(图 3d)。

在上述结构描述中可以看出, 配合物 **1** 和配合物 **2** 中 Co(II) 离子都是以四配位的模式连接有机配体形成 *sql* 网络, 这可能是由金属离子和有机配体

的特征所决定的^[14]。在晶体的合成过程中使用相同的金属离子、羧酸配体, 甚至是相同的反应温度, 但使用的咪唑配体结构不同, 也很难合成出晶系、晶胞体积和空间群都相同的配合物。只是用结构相似的咪唑配体所构建出来的配合物结构也相似, 但并不完全相同。

2.2 PXRD 分析和热重分析

配合物 **1** 和 **2** 的 X-射线粉末衍射谱图 (PXRD) 显示, 它们的粉末模拟数据和所测出来的粉末数据的衍射峰位置没有差别, 说明合成的配合物均为纯相, 可用于性质测试。此外, 为测试配合物的水稳定性和光稳定性, 还将该两个配合物放在有紫外光 (UV) 照射的水中浸泡 2 d 后过滤, 再次测试其 PXRD, 结果显示配合物的粉末衍射峰没有太大变化, 说明配合物在水中没有受到影响, 稳定性极好(图 4a)。

为进一步了解配合物的热稳定性, 在 25~800 °C 的范围内, 在 N₂ 环境下测试该两个配合物的热重分析曲线(TGA), 结果如图 4(b)所示。配合物 **1** 从室温到 120 °C 之间失去了半个客体水分子(实验值:

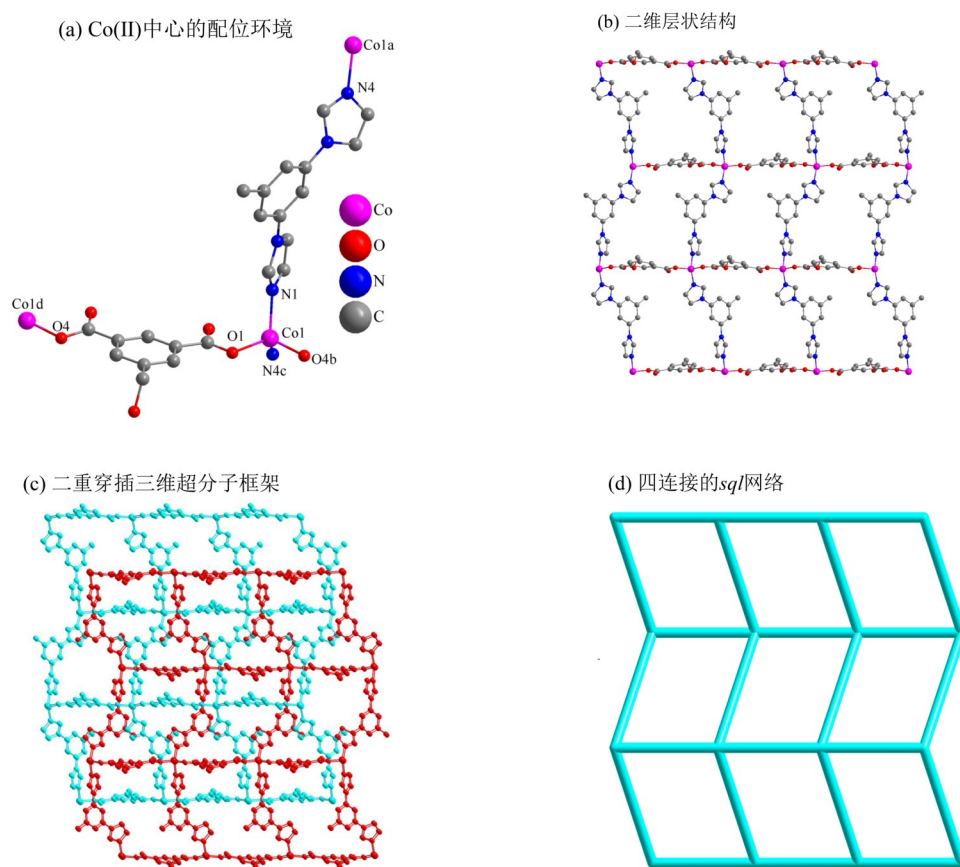


图3 配合物2的结构示意图

Fig. 3 Schematic diagram of the structure of complex 2

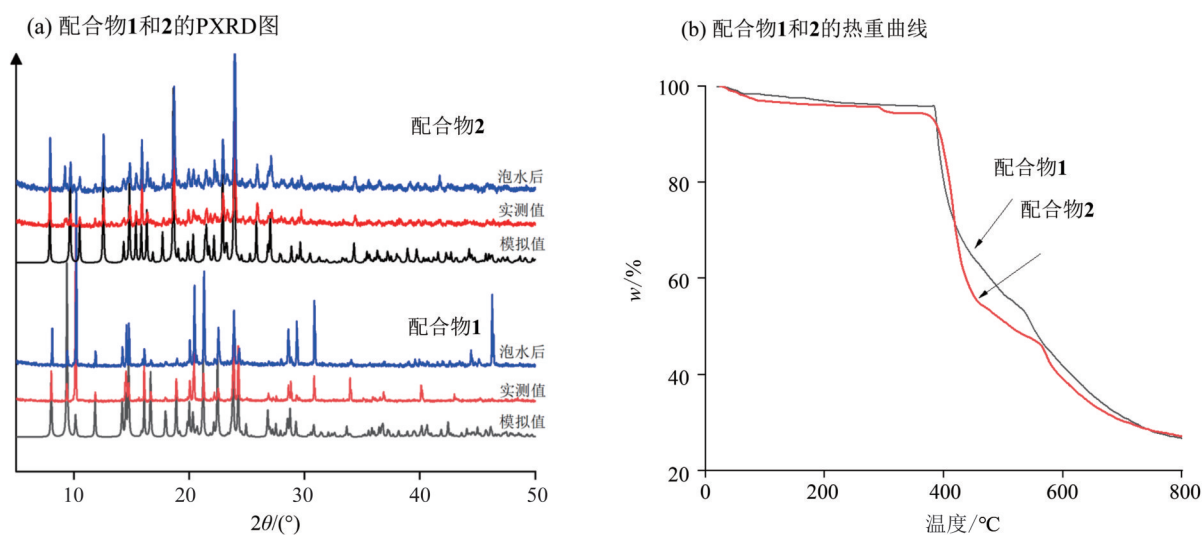


图4 配合物的PXRD和TGA图

Fig. 4 PXRD and TGA patterns of the complexes

2.00%,理论计算值: 1.90%),继续升温至380 °C,热重曲线上没有看到明显的变化情况,当温度超过382 °C,配合物的框架开始坍塌,对应的热重曲线出现急剧的下滑现象。配合物2在室温至150 °C之间有一个很小的质量损失过程,对应于配位水分子的离去(实验值: 3.62%,理论计算值: 3.70%)

继续升温至375 °C,热重曲线没有明显的变化,说明该配合物的质量在此温度区间没有出现太大损失,但温度高于380 °C后,出现急剧的失质量现象,说明配合物的框架开始出现坍塌,失质量情况一直持续到反应结束。热重分析结果表明配合物1和2具有较好的热稳定性。

2.3 配合物的半导体性质和光催化性能

固态紫外-可见光吸收谱显示, 配合物**1**和**2**均在可见光波长400~650 nm处和紫外光波长200-400 nm处出现较强的吸收峰, 如图5(a)和图5(b)。另外, 测试出它们的固体紫外-可见漫反射光谱, 通过Kubelka-Munk(K-M)法计算出配合物**1**和**2**的带宽分别是1.80和1.88 eV, 处于半导体区域内, 见图5(a)和图5(c)。为了进一步阐明配合物的半导体性质, 我们对它们进行了阻抗测试, 发现配合物**1**和**2**

呈现比较小的半径, 有利于电子的转移, 如图6(a)。另外, 分别在500、1 000和1 500 Hz的Mott-Schottky测试中得出, 在Ag/AgCl作为参比电极时, 测得电势分别为-0.80和-0.92 V。所以配合物**1**和**2**最低导带的标准电极电势(相对于氢电极)是-0.60和-0.72 eV, 价带(HOMO)位置分别为1.20和1.16 eV, 见图6(b)和图6(c)。以上结果显示, 配合物**1**和配合物**2**是典型的n-型半导体^[15]。

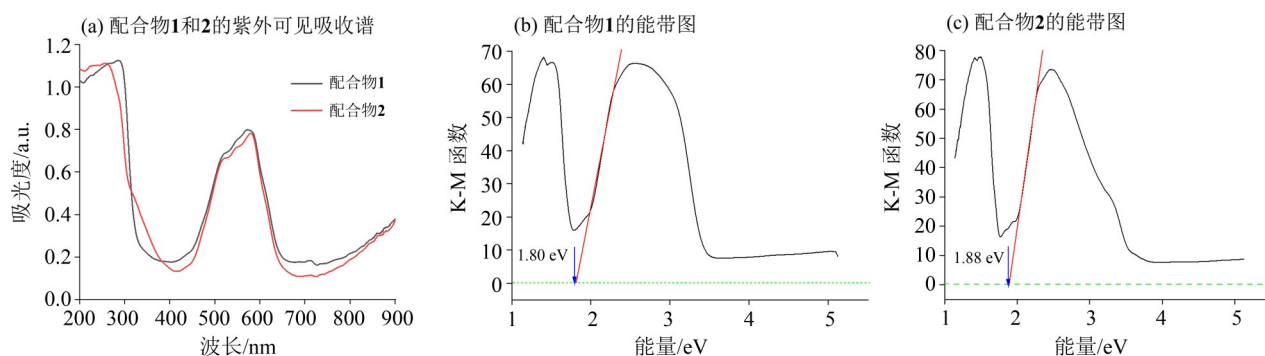


图5 配合物**1**和**2**的紫外-可见吸收谱及能带图

Fig. 5 UV-Vis absorption spectra and energy band diagrams of complexes **1** and **2**

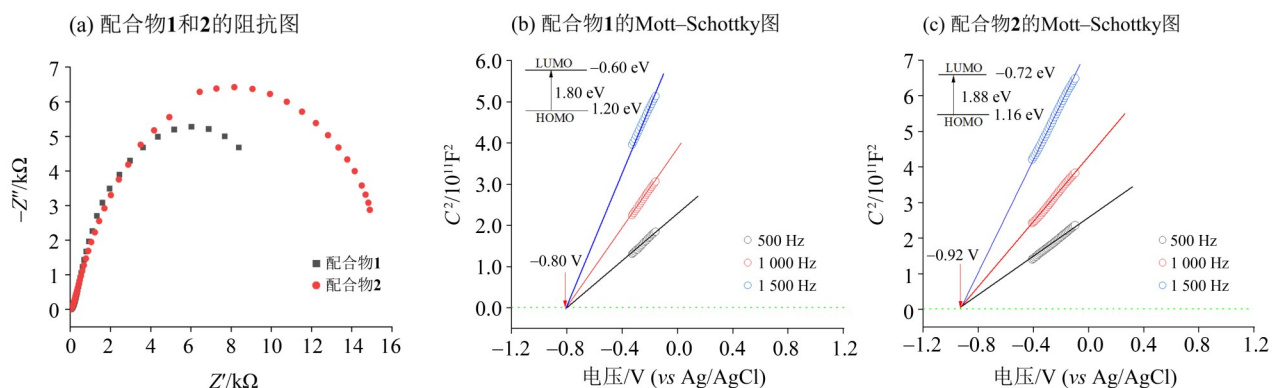


图6 配合物的阻抗图以及Mott-Schottky图

Fig. 6 Impedance diagram and Mott-Schottky diagram of the complexes

鉴于配合物**1**和**2**对紫外-可见光有着很强的吸收能力, 并且在水中较为稳定, 我们尝试用它们作为催化剂来测试其对酸性黄染料的光降解能力。在光催化实验中, 取30 mg的配合物**1**和**2**分别加入到10 mL的酸性黄(10 mg/L)溶液中, 在磁力搅拌器上避光搅拌, 达到吸附-脱附的平衡状态, 然后放在紫外灯(300 W)照射下反应, 每隔5 min取1次样进行紫外光谱测试, 结果见图7。相对于空白实验, 配合物**1**和**2**对酸性黄有较好的降解效果, 30 min之后, 酸性黄分别降解了78%和80%。

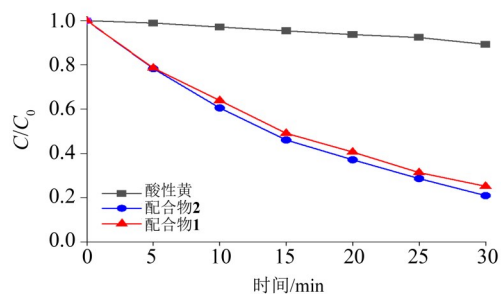


图7 配合物**1**和**2**存在和没有配合物时酸性黄光降解反应结果

Fig. 7 Absorption results of acid yellow photodegradation reaction in the presence and absence of complexes **1** and **2**

3 结 论

综上,用羧酸配体 H_2HIPA 与咪唑衍生物在水热条件下合成出 2 个半导体型配合物 $[Co(HIPA)(3,5-DIP)]_n$ (**1**) 和 $[Co(HIPA)(1,1'-MPBI)]_n$ (**2**)。在合成过程中,金属离子、合成条件相同、咪唑衍生物结构相似,合成得到的配合物结构相似,但空间群不同。结构分析表明配合物 **1** 属于三斜晶系 $P-1$ 空间群,配合物 **2** 属于单斜晶系 $P2_1/c$ 空间

群,两者都是四连接具有 *sql* 网络的二维层状结构,且均通过堆叠形成具有两重穿插框架的三维超分子化合物。此外,配合物 **1** 和 **2** 对紫外-可见光有着很强的吸收能力,在水中有较强的稳定性,能够作为光催化剂对酸性黄有较好的降解效果。上述研究证明了配合物 **1** 和 **2** 是一种非常有潜力的环境修复候选者,未来有望运用于水环境中酸性黄染料污染的治理。

参考文献:

- [1] PAN M, LIAO W M, YIN S Y, et al. Single-phase white-light-emitting and photoluminescent color tuning coordination assemblies[J]. Chem Rev, 2018, 118(18): 8889-8935.
- [2] 张飞, 廖培钦, 张杰鹏. 多孔氧化锌支撑体上合成 MAF-4 膜及其 H_2/CO_2 分离性能[J]. 科学通报, 2018, 63(22): 2272-2279.
- [3] WU Y, LI Y L, WU X R, et al. An uncommon 3D (3,8)-connected metal-organic framework: Luminescence sensing and photocatalytic properties[J]. J Solid State Chem, 2018, 362: 256-263.
- [4] PANAGIOTOU N, EVANGELOU K, PSALTI A, et al. Improving the Cd^{2+} detection capability of a new anionic rare earth metal-organic framework based on a $[RE_6(\mu_3-OH)_8]^{10+}$ secondary building unit: An ion-exchange approach towards more efficient sensors[J]. Mol Syst Des Eng, 2020, 5(6): 1077-1087.
- [5] TIAN X M, YAO S L, QIU C Q, et al. Turn-on luminescent sensor toward Fe^{3+} , Cr^{3+} , and Al^{3+} based on a Co(II) metal-organic framework with open functional sites[J]. Inorg Chem, 2020, 59(5): 2803-2810.
- [6] MORADI E, RAHIMI R, FARAHANI Y D, et al. Porphyrinic zirconium-based MOF with exposed pyrrole Lewis base site as a luminescent sensor for highly selective sensing of Cd^{2+} and Br^- ions and THF small molecule[J]. J Solid State Chem, 2020, 282: 121103.
- [7] 张青青, 刘宇奇, 刘强, 等. 基于含氮杂环配体和二羧酸的过渡金属 Zn(II)、Co(II) 配合物的水热合成, 晶体结构和性能研究[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2020, 42(4): 733-742.
- [8] LIU C H, GUAN Q L, YANG X D, et al. Polyiodine-modified 1,3,5-benzenetricarboxylic acid framework Zn(II)/Cd(II) complexes as highly selective fluorescence sensors for thiamine hydrochloride, NACs, and Fe^{3+}/Zn^{2+} [J]. Inorg Chem, 2020, 59(12): 8081-8098.
- [9] XU Z X, OU C Y, ZHANG C X. 3D semiconducting Co-MOFs based on 5-(hydroxymethyl)isophthalic acid and imidazole derivatives: Syntheses and crystal structures[J]. Acta Cryst, 2020, C76(5): 398-404.
- [10] GUO Z W, ZHANG G H, HE M L, et al. Two coordination polymers: Effect on the learning and memory impairment in epilepsy mice by regulating the mTOR signaling pathway[J]. J Coord Chem, 2020, 73(24): 3354-3362.
- [11] LIU Q F, LIU W, CAO Y P, et al. Synthesis, structure, and luminescent property of a new Cd(II) coordination polymer with (4,8)-connected topology[J]. Inorg Nano-Metal Chem, 2017, 47(1): 65-68.
- [12] XU Z X, MA Y L. Helical Coordination polymer with a 3-fold interpenetration structure based on 5-(hydroxymethyl) isophthalic acid[J]. Chinese J Struct Chem, 2017, 36(7): 1193-1198.
- [13] DOLOMANOV O V, BOURHIS L J, GILDER R J, et al. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program[J]. J Appl Cryst, 2009, 42: 339-341.
- [14] 徐中轩, 李立凤, 徐仕菲, 等. 2 个具有四重穿插框架和 *dia* 网络的 5-羟甲基间苯二甲酸类 Zn(II) 配位聚合物的合成、结构和荧光性质[J]. 无机化学学报, 2020, 36(11): 2087-2092.
- [15] MA Y L, MENG Q, XU Z X. Semi-conductive helical homochiral metal-organic frameworks based on enantiomeric proline derivatives[J]. Cryst Eng Comm, 2020, 22(18): 3215-3220.

(责任编辑 张 冰)