

· 研究论文 ·

两个基于 2,3,5,6-四氟-二(1,2,4-三氮唑-1-甲基)苯和 1,4-萘二甲酸混合配体的配位聚合物的合成、结构及其荧光性能

谢京燕

(中山大学 材料学院, 广东 深圳 518000)

摘要: 采用水热法成功合成了两个基于 2,3,5,6-四氟-二(1,2,4-三氮唑-1-甲基)苯 (Fbtx) 及 1,4-萘二甲酸 (H_2NDC) 混合配体的配位聚合物, 分子式分别为 $[\text{Co}(\text{NDC})(\text{Fbtx})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{NDC}$ (**1**, CCDC: 1978985) 和 $[\text{Cu}(\text{NDC})(\text{Fbtx})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**2**, CCDC: 1978986), 其结构和性能经 X-射线单晶衍射、X-射线粉末衍射、红外光谱、热重分析和元素分析等表征。荧光性能测试结果表明: 两个配位聚合物均为二维层状结构, 结构中氮杂环和芳香羧酸配体均起桥联作用, 并与金属中心配位最终形成 4^4 -sql 的拓扑。

关键词: 配位聚合物; 混合配体; 晶体结构; 荧光; 氮杂环; 羧酸

中图分类号: O641.4

文献标志码: A

DOI: 10.15952/j.cnki.cjsc.1005-1511.21222

Synthesis, Structures and Luminescent Properties of Two Coordination Polymers Based on 2,3,5,6-Tetrafluoro-1,4-bis(triazole-ylmethyl) benzene and 1,4-Naphthalenedicarboxylic Acid Ligands

XIE Jingyan

(School of Materials, Sun Yat-Sen University, ShenZhen 518000, China)

Abstract: Two new mixed-ligand coordination polymers based on 2,3,5,6-tetrafluoro-1,4-bis(triazole-ylmethyl) benzene (Fbtx) and 1,4-naphthalenedicarboxylic acid (H_2NDC), namely $[\text{Co}(\text{NDC})(\text{Fbtx})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{NDC}$ (**1**) and $[\text{Cu}(\text{NDC})(\text{Fbtx})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**2**), were hydrothermally synthesized and structurally characterized by single crystal X-ray diffraction, powder X-ray diffraction, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis and elemental analysis. Single crystal X-ray analysis reveals that both **1** and **2** show two-dimensional (2D) coordination networks and display planar 4^4 -sql topologies. Moreover, their luminescent properties were also investigated as well.

Keywords: coordination polymers; mixed-ligand; crystal structure; luminescence; nitrogen heterocyclic; carboxylic acid

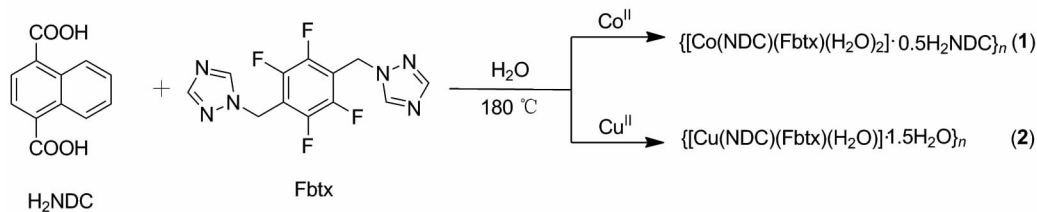
作为一种近年来被广泛研究的有机-无机晶体材料, 易功能化的特点使配位聚合物广泛应用于如气体吸附、磁性、光化学和催化等领域, 因而

成为近年来的研究热点^[1-4]。在构筑配位聚合物时, 有机配体是自组装形成特定结构配位聚合物的关键因素之一, 影响到配位聚合物的功能化^[5-7]。

收稿日期: 2021-08-20; 修订日期: 2021-09-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21676030)

第一作者简介: 谢京燕(1988-), 女, 汉族, 江苏南通人, 博士, 高级工程师, 主要从事有机合成研究。E-mail: xiejingyanabc@163.com



Scheme 1

混合配体策略,如酸-酸、碱-碱和酸-碱混合配体策略,由于引入了多种类型的官能团而易于在反应后得到复杂而丰富的拓扑结构,同时利于配位聚合物的功能化,被视为一种行之有效的配位聚合物合成策略。

混合配体中,选择中性氮杂环配体和芳香羧酸配体的酸-碱混合配体策略由于同时结合了酸/碱配体的优点,受到了较多的关注^[8-9]。例如,不同间隔基团和构象模式(顺/反式)的双吡啶^[10]、咪唑^[11]和三氮唑^[12]类配体常被选择与芳香羧酸进行自组装反应,得到了大量结构新颖的配位聚合物。此外,保持氮杂环配体不变,通过调控芳香族多羧酸盐的种类和取代基以设计和构筑特定结构和功能化的配位聚合物也得到了较多关注。例如,3种芳族二羧酸(邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸)作为最具代表性的羧酸配体,被广泛用于研究了取代基的位置异构对混合配体自组装系统的影响^[13-14]。此外,还发现芳香羧酸取代基的种类对混合配位聚合物的结构起着决定性作用^[15-16]。

在设计和构筑配位聚合物时,1,4-双(1,2,4-三唑-1-基甲基)苯(btx),作为一种经典的双三氮唑类衍生物柔性配体,由于可以采取多种空间构型且配位能力强,在混合配体的构建中显示出巨大的潜力^[17-23]。作为btx体积更大的衍生物,2,3,5,6-四甲基-1,4-双(1,2,4-三唑-1-基甲基)苯也被用于与二羧酸配体自组装构筑配位聚合物^[24-26]。利用2,3,4,5,6-四氯邻苯二甲酸和氟化btx的配体2,3,5,6-四氟的混合配体-1,4-双(1,2,4-三唑-1-基甲基)苯(Fbtx),本课题组此前报道了一种3D互穿钴基配位聚合物,在温和的反应条件下对苯并恶唑的胺化表现出优异的催化活性^[27]。此外,还基于Fbtx和邻苯二甲酸的混合配体策略合成了一个3D铜基配位聚合物,并被证明可有效非均相催化醇有氧氧化。

作为混合配体策略研究的后续工作,如

Scheme 1所示,本文选择Fbtx和1,4-萘二甲酸(H_2NDC)作为配体,水热条件下分别与钴盐和铜盐反应得到了两个新的过渡金属配位聚合物 $\{[\text{Co}(\text{NDC})(\text{Fbtx})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{NDC}\}_n$ (1)和 $\{[\text{Cu}(\text{NDC})(\text{Fbtx})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2),通过X-射线单晶衍射和红外光谱等对其进行结构表征,探讨酸-碱混合配体体系下金属离子差异对配位聚合物结构的影响,同时研究了其热稳定性和荧光性能。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Nicolet IS 50型(美国)红外光谱仪(IR)(KBr压片);SDT Q600型(美国)热重-差热分析仪(TG)(氮气氛围下,以10 °C/min的速率从室温升温至800 °C收集);Bruker Smart Apex II CCD型(德国)X-射线单晶衍射仪(SC-XRD);Rigaku D/max-2500型(日本)X-射线粉末衍射仪(PXRD)[Cu靶($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$),扫描速率0.2°/min,收集5~50°内数据,模拟PXRD谱图通过PLATON^[29]软件计算单晶数据得到];Varian Cary Eclipse型荧光仪。

2,3,5,6-四氟-二(1,2,4-三氮唑-1-基)苯根据文献^[28]方法合成;其余试剂均购自阿拉丁试剂有限公司,纯度为分析纯。

1.2 配位聚合物的合成(以1为例)

将 $4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Co}(\text{OAc})_2$ (24.9 mg, 0.1 mmol)、Fbtx(31.1 mg, 0.1 mmol)、 H_2NDC (24.0 mg, 0.1 mmol)、NaOH(4.0 mg, 0.2 mmol)及6 mL去离子水的混合物加入至10 mL带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,于180 °C恒温反应3 d。冷却至室温后得到适合X-射线单晶衍射的粉色块状晶体,产率45%(23.3 mg, 基于 H_2NDC);IR ν : 3446 br, 3156 s, 3010 s, 1710 m, 1613 s, 1591 s, 1536 m, 1494 w, 1455 m, 1412 w, 1364 w, 1282

表 1 化合物 1 和 2 的主要晶体学数据
Table 1 Crystallographic data of compound 1 and 2

Comp	1	2
Empirical formula	C ₂₀ H ₂₂ CoF ₆ N ₉ O ₆	C ₄₈ H ₃₈ Cu ₂ F ₈ N ₁₂ O ₂₃
Formula weight	777.49	1269.98
Crystal size/mm ³	0.34 × 0.28 × 0.26	0.24 × 0.24 × 0.20
Crystal system	triclinic	triclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	11.425(3)	6.935(5)
$b/\text{\AA}$	11.934(3)	10.789(8)
$c/\text{\AA}$	13.949(3)	17.517(14)
$\alpha/^\circ$	69.099(5)	93.550(15)
$\beta/^\circ$	69.769(5)	94.434(16)
$\gamma/^\circ$	64.213(4)	97.957(16)
$V/\text{\AA}^3$	1558.2(7)	1288.6(17)
Z	2	1
$D_{\text{calc}}/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.657	1.637
μ/mm^{-1}	0.648	0.932
$F(000)$	788	644
Total reflections	8752	6890
Independent reflections	5433	4900
Goodness-of-fit on F^2 (GOF)	1.052	1.013
R_{int}	0.0236	0.0362
R^a, R_w^b	0.0449, 0.1604	0.0885, 0.1750
Residuals/e $\text{\AA}^{-3}$	0.632, -0.795	0.810, -1.300

w, 1202 m, 1175 s, 1132 m, 1031 w, 1002 m, 956 s, 886 m, 883 m, 794 w, 702 m, 652 m, 581 m, 508 m cm⁻¹。

用类似的方法合成蓝色片状晶体 2, 产率 53% (68.6 mg, 基于 Fbtx); IR ν : 3440 br, 3152 s, 3012 s, 1615 s, 1591 s, 1534 m, 1495 w, 1458 m, 1412 w, 1364 w, 1282 w, 1202 m, 1174 s, 1131 m, 1029 w, 1001 m, 958 s, 885 m, 881 m, 795 w, 702 m, 651 m, 581 m, 507 m cm⁻¹。

1.3 晶体结构测试方法

在 273 K 温度下, 用石墨单色器单色化的 Mo- $K\alpha$ 射线($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) 以 ω 的扫描方式在单晶衍射仪上收集衍射数据, 用 SADABS 进行半经验吸收校正, 并用 SAINT 程序进行衍射曲线的积分^[30]。使用 SHELXS 程序通过直接方法求解结构^[31], 并通过全矩阵最小二乘方法对所有非氢原子进行各向异性修正, 而氢原子用各向同性参数进行修正。化合物 1 和 2 (CCDC: 2103022 和 2103023) 的晶体学参数见表 1, 主要键长和键角数据见表 2。

表 2 1 和 2 的主要键长(Å)和键角(°)

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

Comp	Bond	Å	Bond	Angle/(°)
1	Co1—O5	2.105(3)	Co1—O6	2.091(3)
	Co1—N1	2.137(3)	Co1—N6#1	2.145(3)
	O1—Co1—O3	176.3(1)	O1—Co1—O5	89.6(1)
	O1—Co1—O6	91.1(1)	O1—Co1—N1	87.2(1)
	O1—Co1—N6#1	85.7(1)	O3—Co1—O5	93.4(1)
	O3—Co1—O6	90.7(2)	O3—Co1—N1	91.3(1)
	O3—Co1—N6#1	91.4(1)	O5—Co1—O6	89.3(1)
	O5—Co1—N1	92.6(1)	O5—Co1—N6#1	174.9(1)
	O6—Co—N1	177.7(1)	O6—Co1—N6#1	88.2(1)
	N1—Co1—N6#1	90.1(1)		
2	Cu1—O5	2.281(6)	Co1—N1	1.991(6)
	Co1—N4	1.978(7)		
	O1—Cu1—O3	179.5(2)	O1—Cu1—O5	88.9(2)
	O1—Cu1—N1	90.2(2)	O1—Cu1—N4	92.3(2)
	O3—Cu1—O5	90.9(2)	O3—Cu1—N1	89.3(2)
	O3—Cu1—N4	88.2(2)	O5—Cu1—N1	97.5(2)
	O5—Cu1—N4	91.6(2)	N1—Cu1—N4	170.6(2)

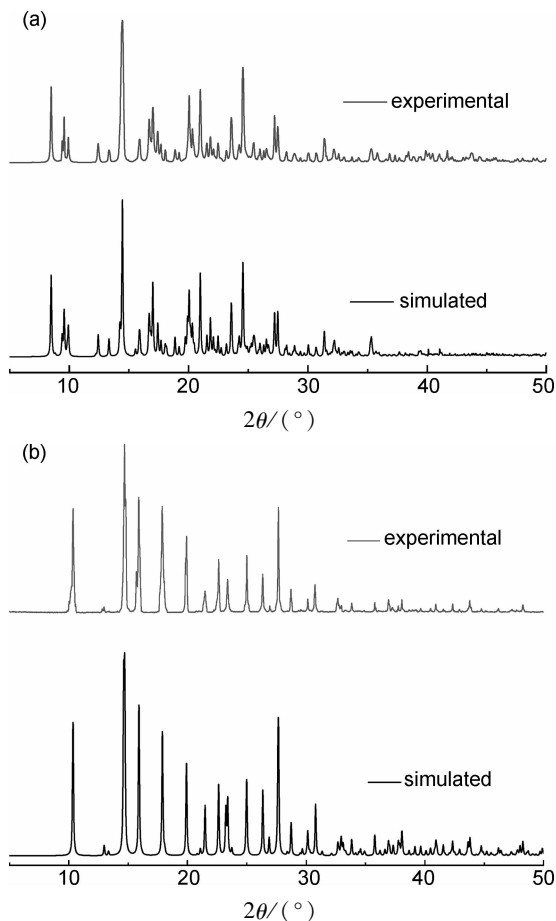


图 1 1(a)和 2(b)的单晶数据模拟及实测 PXRD

Figure 1 The experimental and simulated PXRD patterns of complexes 1(a) and 2(b)

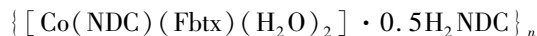
2 结果与讨论

2.1 合成

混合配体是构筑配位聚合物的一种有效策略,配体的选择对配位聚合物的结构影响显著。芳香羧酸具有丰富的配位模式,易于形成不同配位模式的无机中心,氮杂环配体具有较强的配位能力,是一种优良的桥联配体。本文以刚性的H₂NDC和柔性的Fbtx配体结合,构筑了基于Co^{II}和Cu^{II}的两个过渡金属配位聚合物,其中心金属离子的差异最终导致了1和2结构的细微差异。

分析化合物1和2的红外谱图(图略)可知,在3446/3444 cm⁻¹处的宽峰对应其结构中配位水O—H的伸缩振动。1中1710 cm⁻¹处特征峰为游离客体H₂NDC中的羰基的吸收峰,说明客体没有去质子化,1615~1613和1366~1364 cm⁻¹的特征峰为化合物1和2有机配体去质子化后羰基的对称和非对称伸缩振动吸收峰。如图1所示,1和2单晶数据模拟与实验测得的PXRD的特征峰吻合较好,说明它们均有较高的相纯度。

2.2 晶体结构分析



(1);X-射线单晶衍射表明1结晶于三斜晶系P1

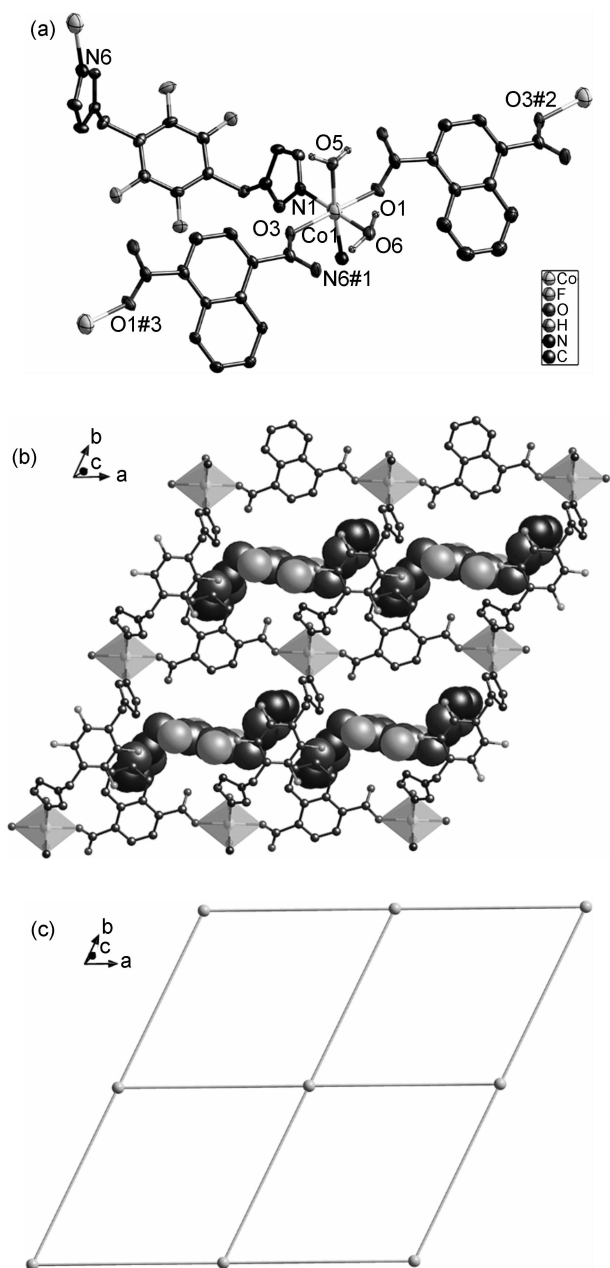


图2 (a) 化合物1中 Co^{II} 的配位环境; (b) 化合物1的二维层状结构; (c) 化合物1的二维 sql 拓扑

Figure 2 (a) The coordination environment around the Co^{II} center in complex 1; (b) The 2D layer of complex 1; (c) The sql topology of complex 1

空间群, 显示出二维 sql 拓扑。如图2a所示, 配位聚合物1的不对称单元包含了一个 Co^{II} 离子, 一个完全去质子化的 NDC^{2-} 阴离子、一个 Fbtx 配位、两个配位水分子和半个客体 H_2NDC 配体。六配位的 Co^{II} 离子采取扭曲的八面体构型, 与来自两个不同 NDC^{2-} 配体的氧原子(O1 和 O3)、两个中性 Fbtx 配体的氮原子(N1 和 N6#1)和两个配位水的氧原子(O5 和 O6)配位, $\text{Co}-\text{O}$ 键长为

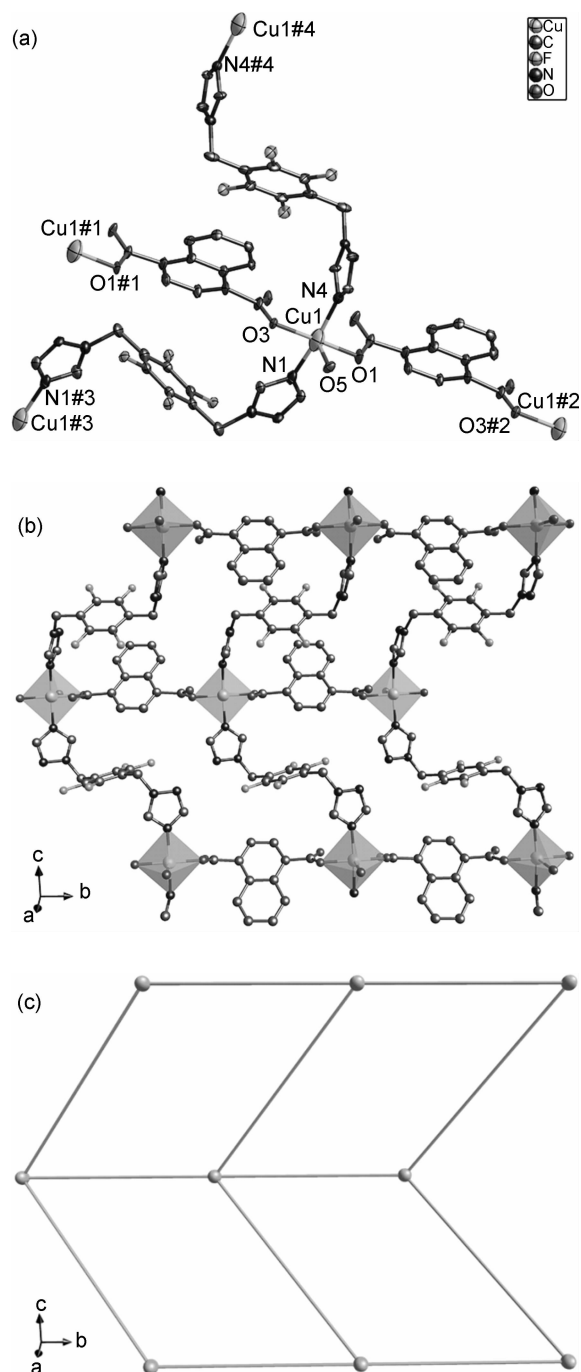
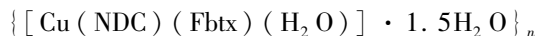


图3 (a) 化合物2中 Cu^{II} 的配位环境; (b) 化合物2的二维层状结构; (c) 化合物2的二维 sql 拓扑

Figure 3 (a) The coordination environment around the Cu^{II} center in complex 2; (b) The 2D layer of complex 2; (c) The sql topology of complex 2

2.089(2) ~ 2.106(3) Å, $\text{Co}-\text{N}$ 键长为 2.138(3) Å 和 2.147(3) Å (具体键长和键角见表2)。双单齿配位的 NDC^{2-} 配体和顺势构型的 Fbtx 均采用桥联方式连接相邻的 Co^{II} 离子形成一维沿 a 轴和 c 轴的两条直链, 链与链之间通过 Co^{II} 离子

相连,形成了一个如图 2b 所示的二维波浪形网格,相邻的 $\text{Co} \cdots \text{Co}$ 距离分别为 11.394(2) 和 11.425(6) Å,客体 H_2NDC 包含在这些网格中,其拓扑为常见的 sql(图 2c)。



(2): 配位聚合物 2 同样结晶于三斜晶系 $P1$ 空间群,是二维层状结构。化合物 2 的不对称单元中含有一个 Cu^{II} 离子、一个完全去质子化的 NDC^{2-} 离子、一个 Fbtx 配体、一个配位水分子和一个半客体水分子。如图 3a 所示,五配位的中心金属 CuI 其配位构型接近一个完美的四方锥, τ 值为 0.14。CuI 与来自两个不同羧酸阴离子的氧原子(O1 和 O3)、两个中心 Fbtx 配体的氮原子(N1 和 N4)和一个配位水分子配位。Cu—O 键长范围为 1.950(5) ~ 2.281(6) Å, Cu—N 键长为 1.991(6) Å 和 1.978(7) Å(具体见表 2)。羧基均为单齿配位的 NDC^{2-} 配体和反式配位构型的 Fbtx 分别桥联相邻的 Cu^{II} 离子分别形成一维沿 a 轴的直链和沿 c 轴的 zigzag 链,链与链之间通过中心 Cu^{II} 离子交联,形成如图 3b 所示的二维 V 形网格,相邻的 $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ 距离分别为 10.790(8) 和 13.204(7) Å,其拓扑为常见的 sql(图 3c)。

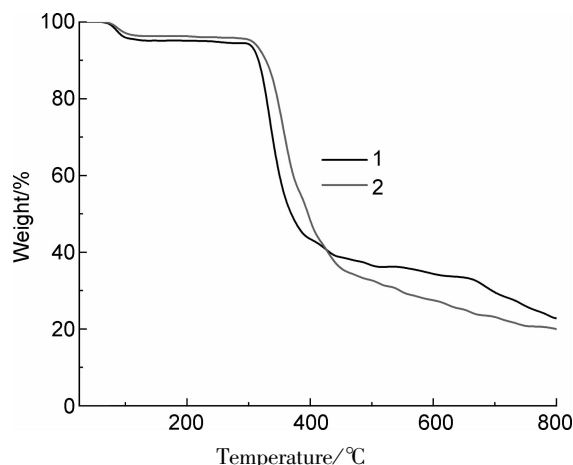


图 4 1 和 2 的 TGA 曲线

Figure 4 TGA curves of 1 and 2

1.4 化合物的热重分析

研究了化合物 1 和 2 的热稳定性,测试条件为 25 ~ 800 °C,氮气氛围下以 10 °C/min 的升温速率进行测试。化合物 1 和 2 是在相同的条件下合成的,区别仅仅是反应体系加入的金属盐不同,如图 4 所示,化合物 1 和 2 的骨架具有相近的热稳定性,在 75 ~ 125 °C 区间开始第一段失重,分

别失重 4.8% 和 3.7%,可归结于化合物 1 和 2 中的配位水(理论值 4.6%/3.5%)。化合物 1 和 2 的配位骨架可以稳定至 305 °C,随后发生了连续的失重,直到 800 °C 仍没有停止。

1.5 荧光性质

图 5 为配体 Fbtx、 H_2NDC 以及配位聚合物 1 和 2 在室温下的固态荧光谱图。由图 5 可知,配体 Fbtx 和 H_2NDC 在激发波长为 336 nm 时,在 450 ~ 540 nm 内出现宽的荧光发射峰。在相同激发波长下,具有二维层状结构的配位聚合物 1 和 2 的发射波长都较为相似,分别在 476 nm(1) 和 475 nm(2) 处呈现最大的发射峰,同时在 492 nm(1) 和 490 nm(2) 以及 510 nm(1) 和 511 nm(2) 处也出现较弱的肩峰,发光机理可以归结为配体内部芳香环上 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和/或 $n \rightarrow \pi^*$ 的电子跃迁。在荧光强度方面,配位聚合物 1 和 2 的荧光强度都明显弱于有机配体,这可能是由于配体与金属离子配位后,配位聚合物中高能震荡的 $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ 和 $\text{C} \cdots \text{H} \cdots \text{F}$ 作用导致的荧光淬灭,增加了配体内 ($\pi \rightarrow \pi^*$) 激发态的无辐射衰变^[32]。配位聚合物 1 和 2 的荧光衰减寿命分别为 1.42 和 1.37 ns,而它们的荧光量子产率也较低,分别只有 2.27% 和 2.43%。

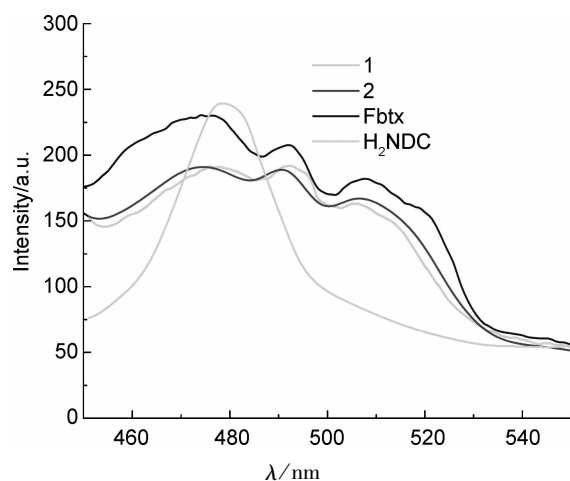


图 5 Fbtx 配体、化合物 1 和 2 的荧光曲线

Figure 5 Solid-state luminescent emission spectra of the Fbtx ligand, complexes 1 and 2

3 结论

通过调控金属离子,水热合成了两个新的基于 2,3,5,6-四氟-二(1,2,4-三氮唑-1-甲基)苯及 1,4-萘二甲酸的酸-碱混合配体配位聚合物。配

位聚合物 **1** 和 **2** 中的金属分别为六配位的 Co^{II} 和五配位的 Cu^{II} , 二者均为二维层状的结构, 中心金属离子的差异导致了它们 sql 拓扑上细微差异。固态荧光测试显示 **1** 和 **2** 的荧光光谱与 FbtX 配体相似, 强度略有降低, 这可能是配体与金属离子配位后的淬灭效应导致的。

参考文献

- [1] FURUKAWA H, CORDOVA K E, O'KEEFFE M, *et al.* The chemistry and applications of metal-organic frameworks[J]. *Science*, 2013, **341**: 1230444.
- [2] ZHENG Y Z, ZHENG Z, CHEN X M. A symbol approach for classification of molecule-based magnetic materials exemplified by coordination polymers of metal carboxylates[J]. *Coord Chem Rev*, 2014, **258-259**: 1 – 15.
- [3] LUSTIG W P, MUKERJEE S, RUDD N D, *et al.* Metal-organic frameworks: Functional luminescent and photonic materials for sensing applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2017, **46**(11): 3242 – 3285.
- [4] HUANG Y B, LIANG J, WANG X S, *et al.* Multi-functional metal-organic framework catalysts: Synergistic catalysis and tandem reactions[J]. *Chem Soc Rev*, 2017, **46**(1): 126 – 157.
- [5] ALMEDIA PAZ F A, KLINOWSKI J, VILELA S M F, *et al.* Ligand design for functional metal-organic frameworks[J]. *Chem Soc Rev*, 2012, **41**(3): 1088 – 1110.
- [6] BU X H, CHEN W, LU S L, *et al.* Flexible *meso*-bis (sulfinyl) ligands as building blocks for copper (II) coordination polymers: Cavity control by varying the chain length of ligands[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2001, **113**(17): 3301 – 3303.
- [7] LU W, WEI Z, GU Z Y, *et al.* Tuning the structure and function of metal-organic frameworks via linker design[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, **43**(16): 5561 – 5593.
- [8] QIN J S, YUAN S, WANG Q. *et al.* Mixed-linker strategy for the construction of multifunctional metal-organic frameworks[J]. *J Mater Chem A*, 2017, **5**(9): 4280 – 4291.
- [9] DU M, LI C P, LIU C S, *et al.* Design and construction of coordination polymers with mixed-ligand synthetic strategy[J]. *Coord Chem Rev*, 2013, **257**(7 – 8): 1282 – 1305.
- [10] BURROWS A D, CHAN S, GEE W J, *et al.* The impact of *N,N'*-ditopic ligand length and geometry on the structures of zinc-based mixed-linker metal-organic frameworks[J]. *Cryst Eng Comm*, 2017, **19**(37): 5549 – 5557.
- [11] DING B B, WENG Y Q, MAO Z W, *et al.* Pillared-Layer Microporous metal-organic frameworks constructed by robust hydrogen bonds: Synthesis, characterization, and magnetic and adsorption properties of 2,2'-biimidazole and carboxylate complexes[J]. *Inorg Chem*, 2005, **44**(24): 8836 – 8845.
- [12] PARK H, MOUREAU D M, PARISE J B. Hydrothermal synthesis and structural characterization of novel Zn-triazole-benzenedicarboxylate frameworks[J]. *Chem Mater*, 2006, **18**(2): 525 – 531.
- [13] TAO J, CHEN X M, HUANG R B, *et al.* Hydrothermal syntheses and crystal structures of two rectangular grid coordination polymers based on unique prismatic [$\text{M}_8(\text{ip})_8(4,4'\text{-bipy})_8$] building blocks [$\text{M} = \text{Ni}(\text{II})$ or $\text{Cd}(\text{II})$, ip = isophthalate, bipy = bipyridine][J]. *J Solid State Chem*, 2003, **170**(1): 130 – 134.
- [14] ZHANG J J, WOJTAS L, LARSEN R W, *et al.* Temperature and concentration control over interpenetration in a metal-organic material[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**(47): 17040 – 17041.
- [15] DU M, ZHANG Z H, YOU Y P, *et al.* R-Isophthalate ($\text{R} = -\text{H}$, $-\text{NO}_2$, and $-\text{COOH}$) as modular building blocks for mixed-ligand coordination polymers incorporated with a versatile connector 4-amino-3,5-bis(3-pyridyl)-1,2,4-triazole[J]. *Cryst Eng Comm*, 2008, **10**(3): 306 – 321.
- [16] CHEN J, LI C P, DU M. Substituent effect of R-isophthalates ($\text{R} = -\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{tBu}$, $-\text{OH}$, and $-\text{NO}_2$) on the construction of Cd^{II} coordination polymers incorporating a dipyridyl tecton 2,5-bis(3-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole[J]. *Cryst Eng Comm*, 2011, **13**(6): 1885 – 1893.
- [17] HAASNOOT J G. Mononuclear, oligonuclear and polynuclear metal coordination compounds with 1,2,4-triazole derivatives as ligands[J]. *Coord Chem Rev*, 2000, **200-202**: 131 – 185.
- [18] WU H, YANG J, BATTERN S R, *et al.* An exceptional 54-fold interpenetrated coordination polymer with 10^3 -srs network topology[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, **133**(30): 11406 – 11409.
- [19] CARLUCCI L, CIANI G, MORET M, *et al.* Polymeric layers catenated by ribbons of rings in a three-dimensional self-assembled architecture: A nanoporous network with spongelike behavior[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2000, **39**(8): 1506 – 1510.

- [20] CHANG H N, LIU L W, HAO Z C, *et al.* A 3D Ag (I) metal-organic framework for sensing luminescence and photocatalytic activities[J]. *J Mol Struct*, 2018, **1155**:496 – 502.
- [21] DING J G, YIN C, HAN S S, *et al.* Four cadmium coordination polymers based on a flexible bis (triazole) ligand and benzenedicarboxylate isomers[J]. *Polyhedron*, 2014, **83**:228 – 235.
- [22] LIU Y Y, YANG J, MA J F. Syntheses and structures of coordination polymers constructed by semi-rigid bicarboxylic acid ligands [J]. *Z Anorg Allg Chem*, 2014, **640**(11) :2217 – 2225.
- [23] ZHANG S Y, SHI W, LAN Y, *et al.* Observation of slow relaxation of the magnetization and hysteresis loop in an antiferromagnetic ordered phase of a 2D framework based on Co^{II} magnetic chains[J]. *Chem Commun*, 2011, **47**(10) :2859 – 2861.
- [24] LI M, PENG Y F, ZHAO S, *et al.* Syntheses, structures and properties of two zinc coordination polymers based on bis (triazole) and sulfoisophthalate [J]. *RSC Adv*, 2014, **4**(27) :14241 – 14247.
- [25] LI M, LING Q, YANG Z, *et al.* Seven structural versatile coordination polymers based on a flexible bis (triazole) and polycarboxylate co-ligands:Syntheses, structures and properties [J]. *Cryst Eng Comm*, 2013, **15**(18) :3630 – 3639.
- [26] MU Y, HAN G, JI S, *et al.* Coordination polymers based on a flexible bis(triazole) ligand and aromatic polycarboxylate anions: Syntheses, topological structures and photoluminescent properties[J]. *Cryst Eng Comm*, 2011, **13**(19) :5943 – 5950.
- [27] CHEN S C, LI N, TIAN F, *et al.* Silanization of iron oxide magnetic nanoparticles with ionic liquids based on amino acids and its application as heterogeneous catalysts for Knoevenagel condensation reactions[J]. *Mol Catal*, 2018, **450**:104 – 111.
- [28] GAO Y, TWAMLEY B, SHREEVE J M, *et al.* Coordination networks with fluorinated backbones[J]. *Inorg Chem*, 2006, **45**(3) :1150 – 1155.
- [29] A. L. Spek, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 2002.
- [30] SAINT Software Reference Manual, Bruker AXS: Madison, WI, 1998.
- [31] SHELDRICK G M. A short history of SHELX[J]. *Acta Cryst*, 2008, **64**(1) :112 – 122.
- [32] WANG H, ZHANG Y, YANG D D, *et al.* Fluorine-substituted regulation in two comparable isostructural Cd (II) coordination polymers: Enhanced fluorescence detection for tetracyclines in water[J]. *Cryst Growth Des*, 2021, **21**(4) :2488 – 2497.