

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2019.06.022

三个稀土金属中心配位聚合物的合成、结构及表征

王晓芳, 樊 讯, 田从学, 刘 梅, 王春云

(攀枝花学院国家钒钛检测重点实验室, 攀枝花 617000)

摘 要: 本文利用水/溶剂热合成法, 以 5-四氮唑基-间苯二甲酸为有机配体分别与 Pr^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Nd^{3+} 三种稀土金属离子配位, 得到了三个化合物, 分别为 $[\text{Pr}(\text{TZI})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1)、 $[\text{Sm}(\text{TZI})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2) 和 $[\text{Nd}(\text{TZI})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3). 单晶 X 射线衍射分析表明三种化合物为相似的一维链状结构, 对这三个结构进行了研究以及对比分析讨论, 同时, 研究了它们的热稳定性.

关键词: 配位聚合物; 水/溶剂热合成; 晶体结构; 稀土金属

中图分类号: O631 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2019)06-1131-07

Syntheses, structures and characterizations of three rare earth metal center coordination polymers

WANG Xiao-Fang, FAN Xun, TIAN Cong-Xue, LIU Mei, WANG Chun-Yun

(State Key Laboratory of Titanium and Vanadium Testing, Panzhihua University, Panzhihua 617000, China)

Abstract: Three coordination polymers ($[\text{Pr}(\text{TZI})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Sm}(\text{TZI})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2) and $[\text{Nd}(\text{TZI})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3)) have been hydro/solvothermally synthesized by involving 5-tetrazolylisophthalic acid (H_3TZI) as ligand and rare earth metal ions (Pr^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+}) as metal centers. Crystal structures characterized by powder X-ray diffraction (XRD) and X-ray single crystal diffraction showed that the three compounds have one-dimensional chain structure, and structure differences among the complexes have been discussed in detail. Meanwhile, the thermal stabilities of them are researched.

Keywords: Coordination polymer; Hydro/solvothermally synthesis; Crystal structure; Rare earth metal

1 引 言

配位聚合物作为一类新型分子基功能材料是通过金属和有机配体的自组装, 将不同的基元在分子水平上进行组合而兼具无机材料和有机材料的优点, 并可通过基元的设计, 实现结构组成可预测的可控体系, 从而获得理想结构和功能的结晶材料. 配位聚合物这一概念首次出现在 20 世纪 60 年代, 但对其研究直到 90 年代才大规模开展起

来^[1-2]. 近年来, 对配位聚合物材料的应用性质研究不断拓展, 如吸附、分离、催化、荧光特性等, 发展速度异常快^[3]. 随着对配位聚合物的合成、结构与功能等方面研究地不断深入, 大量结构新颖及功能独特的配位聚合物被相继报道.

众所周知, 许多因素会影响配位聚合物的自组装合成过程, 然而, 其结构特点决定了金属中心和有机配体在合成中的关键作用^[4-6].

对于金属中心, 稀土离子具有丰富的电子能

收稿日期: 2018-06-21

基金项目: 攀枝花市平台建设项目(20180816)

作者简介: 王晓芳(1987-), 女, 吉林省桦甸市人, 博士, 讲师, 主要研究方向为配位聚合物. E-mail: xiaofang-132412w@163.com

级,并且它们具有未充满的 4f 电子组态,该组态很容易受到外界的屏蔽,能级的跃迁方式存在十几万种,能够产生多种光发射,优于制备发光材料。但是,相对于研究比较深入的过渡金属配位聚合物而言,稀土配位聚合物的研究还具有一定的滞后性。这主要因为稀土离子具有高配位数而且变化幅度很大,使得它与配体结合后,产物的空间结构很难控制和预测,并且不同的配位几何构象之间的能差很小,因此在立体化学中优先选择的构象并不明显。综上所述,稀土离子中心既有利于形成复杂的骨架结构,但合理地设计与合成稀土配位聚合物晶体材料又面临巨大的挑战^[7-13]。

对于有机配体,配位聚合物发展至今,为了得到具有新颖结构、特殊功能、不同结构的材料,已经有不计其数的有机配体被利用、设计以及合成出来。在众多的有机配体中,那些包含羧基基团的配体尤为有趣。值得注意的是,用含有羧基的间苯二甲酸的片段的有机芳香骨架来构筑配位聚合物,尤其是多孔配位聚合物材料的合成策略被设计和应用^[14]。另外一方面,四氮唑及其衍生物在多个领域受到人们的关注,尤其对于 5-取代的四氮唑类配体,其在配位聚合物的构筑中表现出诸多优势:首先,其配位点丰富,具有多连接的配位能力;其次,其可以有效地形成金属簇并且构筑类似于羧基基团构筑的刚性结构;另外,四唑所含有的四个氮原子是良好的氢键供体,有助于在配位聚合物的构筑中形成氢键^[15]。

本文选用同时含有间苯二甲酸以及四氮唑有机片段的四氮唑间苯二甲酸(H_3TZI)作为有机配体,与 Pr^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Nd^{3+} 这三种稀土金属离子通过水热合成的方法得到了三例配位聚合物。本文对所得化合物的合成、结构及热稳定性进行了研究。据我们所知,利用这种类似的同时含有羧基及四氮唑基团的有机配体与稀土金属中心配位的研究还很有限^[16],而对于 H_3TZI 与稀土金属中心配位合成配位聚合物的研究还未发现。

2 实验

2.1 试剂与仪器

实验所需的试剂均为分析纯,未经过进一步纯化,实验中所用的水溶剂为蒸馏水。所用仪器见表 1。

表 1 仪器
Tab. 1 Instruments

仪器名称	型号	生产单位
单晶衍射仪	Bruker Smart Apex II	德国布鲁克
元素分析仪	Perkin-Elmer 2400	美国珀金埃尔默
X-射线粉末衍射仪	Siemens Dmax 2000	德国西门子
热重分析仪	Perkin-Elmer TGA7	美国珀金埃尔默
红外光谱仪	IR Prestige-21	日本岛津

2.2 配合物的合成

2.2.1 配合物 1 的合成 将 $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (30 mg, 0.08 mmol)、 H_3TZI (10 mg, 0.04 mmol)、EtOH (2 mL) 和 H_2O (6 mL) 混合搅拌,用 2 mol/L HNO_3 溶液调节混合物的 pH~5。然后装入到带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,在 150 °C 加热下反应 3 d,然后以 3 °C/h 的速度缓慢降至室温,得无色块状晶体。晶体过滤并用蒸馏水洗涤并在室温下干燥,产率为 53% (以 Pr 计)。元素分析 $C_9H_{13}N_4O_9Pr$ (理论值): C, 23.37; H, 2.81; N, 12.12. (实验值): C, 23.33; H, 2.79; N, 12.11. IR (KBr, cm^{-1}): 3399 (w), 1626 (s), 1542 (s), 1493 (m), 1450 (s), 1395 (s), 1097 (m), 1040 (m), 794 (m), 756 (s), 716 (m)。

2.2.2 配合物 2、3 的合成 化合物 2、3 的合成方法与 1 相似,只是用 $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (30 mg, 0.08 mmol)、 $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (30 mg, 0.08 mmol) 代替 $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 。得到的无色块状晶体经过滤、蒸馏水洗涤并在室温下干燥。对于 $[Sm(TZI(H_2O)_5)] \cdot 5H_2O$, 产率为 56% (以 Sm 计)。元素分析 $C_9H_{13}N_4O_9Sm$ 理论值: C, 22.91; H, 2.76; N, 11.88; 实验值: C, 22.89; H, 2.73; N, 11.83. IR (KBr, cm^{-1}): 3398 (w), 1628 (s), 1542 (s), 1495 (m), 1451 (s), 1396 (s), 1104 (m), 1043 (m), 798 (m), 756 (s), 718 (m)。对于 $[Nd(TZI(H_2O)_5)] \cdot 2H_2O$, 产率为 58% (以 Nd 计)。元素分析 $C_9H_{13}N_4O_9Nd$ 理论值: C, 23.20; H, 2.79; N, 12.03. 实验值: C, 23.16; H, 2.75; N, 12.01. IR (KBr, cm^{-1}): 3400 (w), 1634 (s), 1539 (s), 1494 (s), 1450 (s), 1397 (s), 1114 (m), 1046 (m), 792 (m), 754 (s), 721 (m)。

3 结果与讨论

3.1 X 射线晶体学衍射数据

化合物 1~3 的晶体衍射数据用石墨单色器进行收集, 条件是 Mo-K α 射线($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), 室温 293 K. 吸收校正正在多重扫描技术下进行. 晶体

结构均通过 SHELXL-97 软件包以直接法解析, 并运用最小二乘法 F^2 精修. 所有非氢原子用各向异性温度因子修正, 碳原子采用理论加氢. 相关晶体学数据及结构精修参数见表 2, 选择性键长、键角列在表 3 中.

表 2 化合物 1~3 的晶体学数据^{a,b}

Tab. 2 Crystal data and structure refinement parameters for complexes 1~3^{a,b}

化合物	1	2	3
Formula	C ₉ H ₁₃ N ₄ O ₉ Pr	C ₉ H ₁₃ N ₄ O ₉ Sm	C ₉ H ₁₃ N ₄ O ₉ Nd
Formula weight	462.1	471.51	465.47
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / \AA	8.0069(12)	7.9967(12)	7.9965(9)
<i>b</i> / \AA	9.8213(14)	9.7705(14)	9.8011(11)
<i>c</i> / \AA	10.4987(15)	10.4336(15)	10.4714(12)
α / $^\circ$	116.564(2)	116.703(2)	116.613(2)
β / $^\circ$	107.545(2)	107.428(2)	107.444(2)
γ / $^\circ$	95.651(3)	95.693(3)	95.699(2)
<i>V</i> / \AA^3	677.24(17)	668.17(17)	673.23(13)
<i>Z</i>	2	2	2
<i>D</i> _{calcd.} / (g · cm ⁻³)	2.242	2.294	2.296
μ / mm ⁻¹	3.656	437.91	3.916
F(000)	442.0	4.453	454.0
Observed	3563/2399	3565/2370	3878/2599
<i>R</i> _{int}	0.0426	0.1017	0.0539
Goodness-of-fit on F ²	1.279	1.214	1.115
<i>R</i> _{1a} , wR_{2b} [I > 2 σ (I)]	0.0329, 0.0742	0.0499, 0.1286	0.0289, 0.0738
<i>R</i> ₁ , wR_{2} (all data)	0.0420, 0.1192	0.0559, 0.1720	0.0293, 0.0742

$$^a R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|, \quad ^b wR_2 = \sqrt{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2} / \sum w(F_o^2)^{1/2}.$$

表 3 化合物 1~3 的选择性键长(\AA)和键角($^\circ$)

Tab. 3 Selected bond lengths(\AA) and selected bond angles($^\circ$) for 1~3

化合物 1		化合物 2		化合物 3	
O(6)–Pr(1) #1	2.400(6)	Sm(1)–O(4) #1	2.334(7)	Nd(1)–O(1) #1	2.358(3)
O(9)–Pr(1) #2	2.366(6)	Sm(1)–O(1)	2.376(8)	Nd(1)–O(3)	2.388(3)
Pr(1)–O(9) #2	2.366(6)	Sm(1)–O(3) #2	2.422(8)	Nd(1)–O(2) #2	2.449(3)
Pr(1)–O(6) #3	2.400(6)	Sm(1)–O(2W)	2.427(7)	O(1)–Nd(1) #1	2.358(3)
Pr(1)–O(8)	2.454(6)	O(3)–Sm(1) #3	2.422(8)	Nd(1)–O(4W)	2.460(3)
Pr(1)–O(2W)	2.480(6)	Sm(1)–O(1W)	2.452(7)	Nd(1)–O(5W)	2.485(3)
Pr(1)–O(4W)	2.491(7)	Sm(1)–O(4W)	2.456(8)	Nd(1)–O(2W)	2.493(3)
Pr(1)–O(1W)	2.506(7)	Sm(1)–O(3W)	2.490(9)	Nd(1)–O(1W)	2.524(3)
Pr(1)–O(3W)	2.531(8)	Sm(1)–O(5W)	2.501(7)	O(2)–Nd(1) #3	2.449(3)
Pr(1)–O(5W)	2.546(6)	O(4)–Sm(1) #1	2.334(7)	Nd(1)–O(3W)	2.530(3)
O(9) #2–Pr(1)–O(6) #3	83.3(2)	O(4) #1–Sm(1)–O(1)	84.0(3)	O(1) #1–Nd(1)–O(3)	83.40(10)
O(9) #2–Pr(1)–O(8)	85.0(2)	O(4) #1–Sm(1)–O(3) #2	84.4(3)	O(1) #1–Nd(1)–O(2) #2	84.83(10)

(续表 3)

化合物 1		化合物 2		化合物 3	
O(6) # 3-Pr(1)-O(8)	155.9(2)	O(1)-Sm(1)-O(3) # 2	156.2(3)	O(3)-Nd(1)-O(2) # 2	155.76(10)
O(9) # 2-Pr(1)-O(2W)	142.0(2)	O(4) # 1-Sm(1)-O(2W)	142.5(3)	O(1) # 1-Nd(1)-O(4W)	142.34(10)
O(6) # 3-Pr(1)-O(2W)	94.3(2)	O(1)-Sm(1)-O(2W)	94.2(3)	O(3)-Nd(1)-O(4W)	94.19(11)
O(8)-Pr(1)-O(2W)	82.1(2)	O(3) # 2-Sm(1)-O(2W)	82.7(3)	O(2) # 2-Nd(1)-O(4W)	82.41(10)
O(9) # 2-Pr(1)-O(4W)	134.1(2)	O(4) # 1-Sm(1)-O(1W)	71.5(2)	O(1) # 1-Nd(1)-O(5W)	71.35(10)
O(6) # 3-Pr(1)-O(4W)	70.1(2)	O(1)-Sm(1)-O(1W)	81.6(3)	O(3)-Nd(1)-O(5W)	81.03(10)
O(8)-Pr(1)-O(4W)	131.5(2)	O(3) # 2-Sm(1)-O(1W)	75.1(3)	O(2) # 2-Nd(1)-O(5W)	75.14(9)
O(2W)-Pr(1)-O(4W)	78.5(2)	O(2W)-Sm(1)-O(1W)	71.1(3)	O(4W)-Nd(1)-O(5W)	71.16(11)
O(9) # 2-Pr(1)-O(1W)	70.9(2)	O(4) # 1-Sm(1)-O(4W)	134.1(3)	O(2W)-Nd(1)-O(1W)	77.67(11)
O(6) # 3-Pr(1)-O(1W)	81.1(2)	O(1)-Sm(1)-O(4W)	70.0(3)	O(1) # 1-Nd(1)-O(3W)	127.77(11)
O(8)-Pr(1)-O(1W)	75.1(2)	O(3) # 2-Sm(1)-O(4W)	131.5(3)	O(3)-Nd(1)-O(3W)	135.31(11)
O(2W)-Pr(1)-O(1W)	71.2(2)	O(2W)-Sm(1)-O(4W)	78.5(3)	O(2) # 2-Nd(1)-O(3W)	67.75(10)
O(4W)-Pr(1)-O(1W)	136.2(2)	O(1W)-Sm(1)-O(4W)	136.4(3)	O(1) # 1-Nd(1)-O(2W)	134.28(10)
O(9) # 2-Pr(1)-O(3W)	127.9(2)	O(4) # 1-Sm(1)-O(3W)	127.2(3)	O(3)-Nd(1)-O(2W)	70.63(10)
O(6) # 3-Pr(1)-O(3W)	135.4(3)	O(1)-Sm(1)-O(3W)	135.7(3)	O(2) # 2-Nd(1)-O(2W)	131.17(10)
O(8)-Pr(1)-O(3W)	67.5(3)	O(3) # 2-Sm(1)-O(3W)	67.0(3)	O(4W)-Nd(1)-O(2W)	78.24(11)
O(2W)-Pr(1)-O(3W)	78.8(3)	O(2W)-Sm(1)-O(3W)	78.7(3)	O(5W)-Nd(1)-O(2W)	136.23(11)
O(4W)-Pr(1)-O(3W)	65.3(3)	O(1W)-Sm(1)-O(3W)	133.8(3)	O(1) # 1-Nd(1)-O(1W)	68.95(10)
O(1W)-Pr(1)-O(3W)	134.6(2)	O(4W)-Sm(1)-O(3W)	65.7(3)	O(3)-Nd(1)-O(1W)	97.42(11)
O(9) # 2-Pr(1)-O(5W)	69.2(2)	O(4) # 1-Sm(1)-O(5W)	69.0(2)	O(2) # 2-Nd(1)-O(1W)	98.00(11)
O(6) # 3-Pr(1)-O(5W)	97.5(2)	O(1)-Sm(1)-O(5W)	96.5(3)	O(4W)-Nd(1)-O(1W)	147.96(10)
O(8)-Pr(1)-O(5W)	98.0(2)	O(3) # 2-Sm(1)-O(5W)	98.5(3)	O(5W)-Nd(1)-O(1W)	140.16(11)
O(2W)-Pr(1)-O(5W)	148.0(2)	O(2W)-Sm(1)-O(5W)	147.9(3)	O(4W)-Nd(1)-O(3W)	78.82(11)
O(4W)-Pr(1)-O(5W)	77.7(2)	O(1W)-Sm(1)-O(5W)	140.4(2)	O(5W)-Nd(1)-O(3W)	134.66(11)
O(1W)-Pr(1)-O(5W)	140.0(2)	O(4W)-Sm(1)-O(5W)	77.0(3)	O(2W)-Nd(1)-O(3W)	64.72(11)
O(3W)-Pr(1)-O(5W)	71.9(2)	O(3W)-Sm(1)-O(5W)	77.0(3)	O(1W)-Nd(1)-O(3W)	71.94(11)

化合物 1 对称码: #1 $x, y-1, z$; #2 $-x+2, -y+2, -z+1$; #3 $x, y+1, z$

化合物 2 对称码: #1 $-x+2, -y+1, -z+1$; #2 $x, y+1, z$; #3 $x, y-1, z$

化合物 3 对称码: #1 $-x, -y+1, -z$; #2 $x, y-1, z$; #3 $x, y+1, z$

3.2 化合物 1~3 的晶体结构描述

3.2.1 化合物 1 的晶体结构描述 经过单晶 X 射线数据分析表明化合物 $[\text{Pr}(\text{TZI})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 结晶于三斜晶系, $P1$ 空间群. 其不对称单元包含一个 Pr^{3+} 离子, 一个 TZI^{3-} 配体, 五个终端配位水分子. 在该结构中, 配体的羧基氧与三个金属中心相连接, 其配位方式可描述为 $\mu_3-\eta^1: \eta^1: \eta^1: \eta^1: \eta^0: \eta^0: \eta^0: \eta^0$ (见图 1a). Pr^{3+} 金属中心采用八配位的方式与八个氧原子配位, 呈扭曲的双帽三棱柱的配位几何构型 (见图 1b). 其中三个氧原子来自于配体的羧基基团, 另外的五个氧原子来自于水分子, 两个 Pr^{3+} 离子与四个 TZI^{3-} 配体形成了双核基本单元 (见图 1c). 在该结构中, 把包含双核单元的结构看作是 8 元环 A, 环 A 中 $\text{Pr} \cdots \text{Pr}$ 的距离为 $5.4693(8) \text{ \AA}$, 两个有机配体连接两个金属中心构成了 16 元环 B, 如图 2 所示, 环 B 中 $\text{Pr} \cdots \text{Pr}$ 的距离为 $10.498(13) \text{ \AA}$. 环 A 和环 B 按照 $\cdots \text{ABAB}$

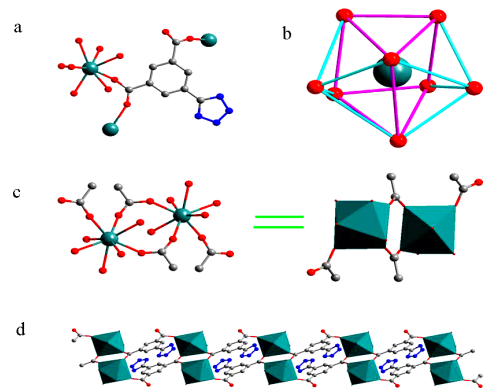


图 1 化合物 1(a) Pr^{3+} 和 TZI^{3-} 的配位方式; (b) Pr^{3+} 的双帽三棱柱的几何结构; (c) 双核基本单元; (d) 一维双链结构

Fig. 1 For complex 1 (a) the coordination modes of Pr^{3+} and TZI^{3-} ; (b) the tricapped double prismatic geometry of Pr^{3+} ; (c) the binuclear unit; (d) the double 1D chain

\cdots 的顺序排列形成了一维的链状结构 (见图 1d).

在该结构中,有机配体的四氮唑基团没有参与配位,而是以指向环 B 内部的形式存在于骨架中。

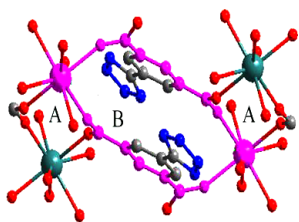


图 2 化合物 1 中的 A、B 结构单元

Fig. 2 The subunits of A and B in complex 1

3.2.2 化合物 2~3 的晶体结构描述 经过单晶 X 射线数据分析表明化合物 2 和 3 与化合物 1 同构,均结晶于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群,所以详细结构描述以及结构图仅以化合物 1 为例。其不对称单元包含一个金属离子 ($\text{Sm}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$)、一个有机配体和五个终端配位水分子。配体的羧基氧与三个金属中心相连接,其配位方式可描述为 $\mu_3 - \eta^1: \eta^1: \eta^1: \eta^0: \eta^0: \eta^0: \eta^0$ (见图 1a)。金属中心采用的八配位的方式与八个氧原子配位,呈扭曲的双帽三棱柱的配位几何构型(见图 1b)。其中三个氧原子来自于配体的羧基基团,另外的五个氧原子来自于水分子,两个金属离子与四个配体形成了双核基本单元。在该结构中,把包含双核单元的结构看作是 8 元环 A,对于化合物 2,环 A 中 $\text{Sm} \cdots \text{Sm}$ 的距离为 5.4510(5) Å,对于化合物 3,环 A 中 $\text{Nd} \cdots \text{Nd}$ 的距离为 5.4135(7) Å;两个有机配体连接两个金属中心构成了 16 元环 B,如图 2 所示,对于化合物 2,环 B 中 $\text{Sm} \cdots \text{Sm}$ 的距离为 10.447(10) Å,对于化合物 3,环 B 中 $\text{Nd} \cdots \text{Nd}$ 的距离为 10.480(8) Å。环 A 和环 B 按照 $\cdots \text{ABAB} \cdots$ 的顺序排列形成了一维的链状结构(见图 1d)。在该结构中,有机配体的四氮唑基团没有参与配位,而是以指向环 B 内部的形式存在于骨架中。

3.3 化合物 1~3 的结构对比分析

在以上的结构描述中,可以发现这三种配位聚合物的金属中心的配位数都是 8,并且都是与氧原子配位,其中三个羧基氧和五个水分子中的氧。双官能团配体 H_3TZI 只有羧基基团参与了配位,配位的方式都相同,都是分别以 $\mu_2 - \eta^1: \eta^1$ 和 $\mu_1 - \eta^1: \eta^0$ 的方式与稀土金属离子配位。金属离子和配体形成了双核基本单元,三种配位聚合物的双核基本单元中的两个金属离子的距离分别为 5.469 3(8)、5.451 0(5)、5.413 5(7) Å。两个双核基本单元通过共用配体构成了 16 元环,16 元环中由共用配体

连接的两个金属离子的间距分别为 10.498(13)、10.447(10)、10.480(8) Å。三种配位聚合物中金属离子之间的距离存在差异,产生这种差异的主要原因为金属中心的不同。

在配位的过程中,四氮唑并没有参加配位,这可归因于稀土金属离子具有更易于与氧配位的亲氧性。但是,这些没有参加配位的四氮唑基团可以作为富含氮的活性基团而存在骨架中,这些活性基团在理想的结构中可能起到很好的促进作用,比如在气体的吸附、分离和储存等。

3.4 热重分析

为了对化合物 1~3 的热稳定性进行表征,对化合物 1~3 进行了 TGA 测试分析。测试的条件为,在空气气氛下进行加热,温度的上升速率为 10 °C/min。得到的化合物 1~3 的 TGA 曲线如图 3 所示。化合物 1 在 100 °C 之前失去的重量为 13.22%,这是因为化合物失去了客体水分子造成的失重(理论值:13.46%);接下来化合物 1 在 100~190 °C 失去的重量为 12.96%,这是因为化合物失去了配位水分子造成的失重(理论值:13.23%);从 190 °C 以后,随着温度升高化合物 1 的骨架开始断裂,直到最后剩下的重量为 35.21%,这对应于 $\text{PrO}_{3/2}$ 的重量(理论值:35.44%)。化合物 2 在 110 °C 之前失去的重量为 7.12%,这归因于化合物失去了客体水分子造成的失重(理论值:6.96%);接下来化合物 2 在 110~200 °C 失去的重量为 13.56%,这是因为化合物失去了配位水分子造成的失重(理论值:13.73%);从 200 °C 以后,随着温度升高化合物 2 的骨架开始断裂,直到最后剩下的重量为 36.91%,这对应于 $\text{NdO}_{3/2}$ 的重量(理论值:36.64%)。化合物 3 在 110 °C 之前失去的重量为 12.32%,这是因为化合物失去了客体水分子造成

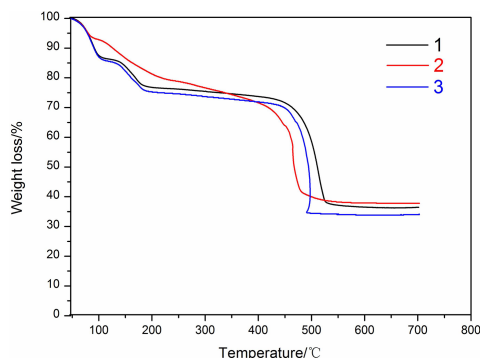


图 3 化合物 1~3 的热重分析曲线

Fig. 3 TGA diagrams of complexes 1~3

的失重(理论值:12.46%);接下来化合物 3 在 110~

200 °C 失去的重量为 12.56%, 这是因为化合物失去了配位水分子造成的失重(理论值: 12.23%); 从 200 °C 以后, 随着温度升高化合物 3 的骨架开始断裂, 直到最后剩下的重量为 34.91%, 这对应于 $\text{SmO}_{3/2}$ 的重量(理论值: 34.44%)。

3.5 PXRD 分析

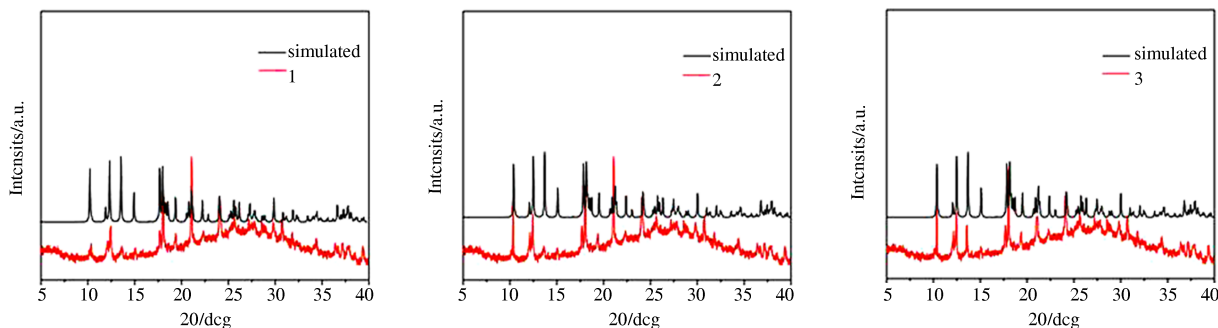


图 4 化合物 1~3 的 X 射线粉末衍射谱图
Fig. 4 The PXRD patterns of complexes 1~3

4 结 论

本文采用水/溶剂热合成法合成了三种稀土配位聚合物 $[\text{Pr}(\text{TZI})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1)、 $[\text{Sm}(\text{TZI})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2) 和 $[\text{Nd}(\text{TZI})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3)。通过单晶 X 射线衍射对晶体结构进行了表征, 通过对三个化合物的结构分析, 发现三种配位聚合物的晶体结构是相似的一维链结构, 只是由于结构中的金属中心不同, 使得结构中的键长产生差异, 金属中心以及配体的配位方式和骨架结构等都没有发生改变。配体中的四氮唑基团在结构中没用参与配位, 产生这种现象的可归因于稀土金属离子具有更易于与氧配位的亲氧性。同时, 对这三种配位聚合物的热稳定性进行了探究。

参考文献:

[1] He X X, Liu Y, Dong Y Y, *et al.* L- and D- $[\text{LnZn}(\text{IN})_3(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)]_n$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{and Gd}$): Chiral enantiomerically 3D 3d-4f coordination polymers constructed by interesting butterfly-like building units and $-\text{[Ln-O-Zn]}_n$ -helices [J]. *Inorg Chem*, 2016, 55: 2048.

[2] Bag P P, Wang X S, Cao R. Microwave-assisted large scale synthesis of lanthanide metal-organic frameworks (Ln-MOFs), having a preferred conformation and photoluminescence properties [J]. *Dalton Trans*, 2015, 44: 11954.

[3] Wang C, Liu C, He X, *et al.* A cluster-based me-

本文对三种化合物进行了粉末 X 射线衍射分析, 得到的图谱与计算机的模拟图谱进行了对比, 如图 4 所示。从图中可以看出, 所测得的 PXRD 图谱所出的峰值位置与模拟的图谱所出的峰值位置相同, 这表明化合物 1~3 有良好的纯度, 并且和单晶所测量的结果是一致的。

soporous Ti-MOF with sodalite supercages [J]. *Chem Commun*, 2017, 53: 11670.

[4] 王珺. 多功能稀土配位聚合物的构筑及其复合材料[D]. 甘肃: 兰州大学, 2017.

[5] Liao P Q, Zhou D D, Zhu A X, *et al.* Strong and dynamic CO_2 sorption in a flexible porous framework possessing guest chelating claws [J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 17380.

[6] Lin Q P, Wu T, Zheng S T, *et al.* Single-walled polytetrazolate metal-organic channels with high density of open nitrogen-donor sites and gas uptake [J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134, 784.

[7] 贾盈盈. 苯甲酸基吡啶羧酸配体功能配合物的构筑及性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2017.

[8] Du B B, Zhu Y X, Pan M, *et al.* Direct white-light and a dual-channel barcode module from Pr(III)-MOF crystals [J]. *Chem Commun*, 2015, 51: 12533.

[9] Maurin G, Serre C, Cooper A, *et al.* The new age of MOFs and of their porous-related solids [J]. *CrystEngComm*, 2017, 46: 3104.

[10] Jia L N, Hou L, Wei L, *et al.* Five sra topological Ln(III)-MOFs based on novel metal-carboxylate/Cl chain: Structure, near-infrared luminescence and magnetic properties [J]. *Cryst Growth Des*, 2013, 13: 1570.

[11] Wu M F, Wang S H, Zheng F K, *et al.* Eu^{3+} -doped Tb^{3+} metal-organic frameworks emitting tunable three primary colors towards white light [J]. *J Mater Chem C*, 2013, 1: 4634.

- [12] Yang S L, Sun P P, Yuan Y Y, *et al.* High proton conduction behavior in 12-connected 3D porous lanthanide-organic frameworks and their polymer composites [J]. *CrystEngComm*, 2018, 12: 10.
- [13] Zhao X L, Sun W Y. The organic ligands with mixed N-/O-donors used in construction of functional metal-organic frameworks [J]. *CrystEngComm*, 2014, 16: 3247.
- [14] He Y B, Li B, O'Keeffe M, *et al.* Multifunctional metal-organic frameworks constructed from meta-benzenedicarboxylate units [J]. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 5618.
- [15] Sun J Y, Wang L, Zhang D J, *et al.* Construction of metal-organic coordination polymers derived from 4-substituted tetrazole-benzoate ligands: synthesis, structure, luminescence, and magnetic behaviors [J]. *CrystEngComm*, 2013, 15: 3402.
- [16] Liu Z F, Wu M F, Wang S H, *et al.* Eu³⁺-doped Tb³⁺ metal-organic frameworks emitting tunable three primary colors towards white light [J]. *J Mater Chem C*, 2013, 1: 4634.

引用本文格式:

中文: 王晓芳, 樊讯, 田从学, 等. 三个稀土金属中心配位聚合物的合成、结构及表征[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2019, 56: 1131.

英文: Wang X F, Fan X, Tian C X, *et al.* Syntheses, structures and characterizations of three rare earth metal center coordination polymers [J]. *J Sichuan Univ: Nat Sci Ed*, 2019, 56: 1131.