

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2020.01.020

基于一类双官能团有机配体的稀土金属中心配位聚合物的合成、结构及性质研究

王晓芳, 蒋志强, 田从学

(攀枝花学院 国家钒钛检测重点实验室, 攀枝花 617000)

摘要: 利用溶剂热合成法/溶剂缓慢挥发法,以一类双官能团有机配体(5-四氮唑基-间苯二甲酸(H_3TZI), (5-(4-(1H-四唑基)苯基)间苯二甲酸(H_3TZPI))为连接器分别与 Dy^{3+}/La^{3+} 稀土金属离子配位,得到化合物 $[Dy(TZI)(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ (1), $[La(HTZPI)(HC_2O_4)(H_2O)_3] \cdot H_2C_2O_4$ (2). 单晶 X-射线衍射分析表明该化合物 1 与化合物 2 分别为包含双核基本单元的一维双链和二维层状结构. 结构分析发现该类双官能团有机配体与稀土金属中心的配位时四氮唑基团皆未参与配位. 同时,对化合物的热稳定性和荧光性质进行了研究.

关键词: 配位聚合物; 晶体结构; 稀土金属

中图分类号: O634 文献标识码: A 文章编号: 0490-6756(2020)01-0140-07

Syntheses, structures and characterizations of rare earth metal center coordination polymers based on bifunctional ligands

WANG Xiao-Fang, JIANG Zhi-Qiang, TIAN Cong-Xue

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

Abstract: The coordination polymers ($[Dy(TZI)(H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ (1) and $[La(HTZPI)(HC_2O_4)(H_2O)_3] \cdot H_2C_2O_4$ (2)) have been synthesized by involving the bifunctional ligands (5-tetrazolyliisophthalic acid (H_3TZI) and 5-(4-(1H-tetrazolyl) phen) isophthalic acid (H_3TZPI)) as linkers coordinating with rare earth metal ions (Dy^{3+}/La^{3+}). The using synthesis methods are based on solvothermal synthesis and slow solvent evaporation. Crystal structures are characterized by X-ray single crystal diffraction, which show that the two compounds correspond to one-dimensional double-stranded chain and two-dimensional layer structure, respectively. It is notable that for this bifunctional ligand the tetrazolyl group is invalid when it coordinates with rare earth metal centers. Meanwhile, the thermal stabilities and the luminescent properties of them are investigated.

Keywords: Coordination polymer; Crystal structure; Rare earth metal

1 引言

近年来,配位聚合物由于其引人入胜的拓扑结构和各种潜在的应用(如吸附、分离、催化、荧光和介电新特性等)倍受科学家们的关注,获得了广泛

研究,得到了飞速的发展^[1-5]. 由于构成配位聚合物材料的金属离子和配体多种多样,因此可以通过使用不同的金属离子和配体构筑结构、功能多样的配位聚合物. 这些配位聚合物在气体分离和吸附以及催化方面都有应用,只是对于这些方面的研究

收稿日期: 2018-11-11

基金项目: 攀枝花市平台建设项目(20180816); 攀枝花市科技计划项目(2018CY-G-13)

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

仍为有限. 相比这些, 稀土配位聚合物在光学方面的研究十分丰富. 有许多与稀土金属配合物在光学方面的应用研究被报道^[6-9]. 由于稀土金属有机配合物的结构多样以及可以调控的发光特性, 稀土材料成为了光发射器组成材料的首选材料, 并且目前已经有大量的通过稀土金属有机配合物材料设计的光发射器被制造出来^[10]. 郑向军课题组在 2012 年采用水热法合成了 $\text{Ln-Zn}([\text{H}(\text{H}_2\text{O})_8][\text{LnZn}_4(\text{imdc})_4(\text{Him})_4])$ ($\text{Ln} = \text{La}(1), \text{Pr}(2), \text{Eu}(3), \text{Gd}(4), \text{Tb}(5)$; $\text{H}_3\text{imdc} = 4, 5$ -咪唑二羧酸; $\text{Him} =$ 咪唑) 五种三维结构配位聚合物, 这五种有机配合物的晶体结构是同一构型, 故可以用这五种物质相互掺杂来调节光的颜色, 从而实现了白光的发射^[11]. 苏忠民课题组在 2014 年采用 Eu 和 Tb 两种金属相互掺杂, 并改变这两种金属离子的比例, 合成了不同比例的 Eu 和 Tb 离子配位聚合物材料, 这些材料实现了从红光到绿光的调节^[12-13].

然而, 值得注意的是, 稀土金属离子具有高的配位数而且变化幅度大, 使得它与配体结合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. 所以, 稀土离子中心既有利于形成复杂的骨架结构, 但以上因素的存在又使得合理地设计与合成稀土配位聚合物晶体材料面临巨大挑战.

本文选用一种同时含有间苯二甲酸和四氮唑有机片段的有机配体((5-四氮唑基-间苯二甲酸(H_3TZI), (5-(4-(1H-四唑基)苯基)间苯二甲酸(H_3TZPI))作为连接器, 该类配体的间苯二甲酸的有机片段有助于实现理想笼状结构的设计和调控^[14]; 而包含四氮唑基团的 5-取代的四唑类配体, 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, 连接两个片段的苯基则增加了配体的长度, 有助于合成中骨架的延展^[15]. 据我们所知, 利用 H_3TZPI 有机配体与稀土金属中心配位的研究还十分有限.

2 实验部分

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
荧光分光光度计	Cary Eclipse	美国 VARIAN 公司

2.2 配位聚合物的合成

2.2.1 配位聚合物 1 的合成 将硝酸镝 ($\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$, 0.08 mmol, 0.03 g), H_3TZI (0.04 mmol, 0.01 g), H_2O 6 mL, 乙醇 2 mL, 混合后用 2 mol/L HNO_3 调节 pH~5, 然后装入 25 mL 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 72 h, 得到块状晶体, 过滤, 用蒸馏水洗净并在室温下干燥. 对于 $\text{Dy}(\text{TZI})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 产率为 56% (以 Dy 计). 元素分析理论值(%), $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_{11}\text{Dy}$: C, 22.82; H, 2.75; N, 11.83. 实验值: C, 23.00; H, 2.50; N, 11.33. IR (KBr, cm^{-1}): 3 398 (w), 1 634 (s), 1 542 (s), 1 493 (s), 1 458 (s), 1 394 (s), 1 110 (m), 1 046 (m), 790 (m), 755 (s), 714 (m).

2.2.2 配位聚合物 2 的合成 将硝酸镧 ($\text{La}(\text{NO}_3)_3$, 0.09 mmol, 0.03 g), H_3TZPI (0.03 mmol, 0.01 g), 草酸 (0.03 mmol, 0.003 g), 溶解于混合溶剂 (N, N-二乙基甲酰胺 4 mL, 乙醇 1 mL) 中, 至澄清后装入 15 mL 小瓶, 常温放置, 缓慢挥发, 反应约 60 d, 得到无色块状晶体, 过滤, 用蒸馏水洗净并在室温下干燥. 产率为 50% (以 La 计). IR (KBr, cm^{-1}): 3 299 (w), 1 557 (s), 1 443 (m), 1 408 (m), 1 373 (s), 1 315 (wk), 1 294 (wk), 1 259 (m), 1 187 (wk), 1 160 (wk), 1 011 (m), 925 (m), 854 (s), 784 (m).

3 结果与讨论

3.1 X-射线晶体学衍射数据

化合物 1 和 2 的晶体衍射数据用石墨单色器进行收集, 测试条件为 Mo-K α 射线 ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), 室温 293 K. 吸收校正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 和 2 的晶体学数据^{a,b}

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

化合物	1	2
Formula	C ₉ H ₁₇ N ₄ O ₁₁ Dy	C ₁₉ H ₁₇ N ₄ O ₁₅ La
Formula weight	519.65	680.28
Crystal system	Triclinic	Or
Space group	<i>P</i> 1	<i>Pbca</i>
<i>a</i> /Å	7.484 4(7)	13.371(3)
<i>b</i> /Å	10.885 4(10)	17.080(3)
<i>c</i> /Å	11.452 4(11)	25.541(5)
α /°	111.791 0(10)	90
β /°	99.450(2)	90
γ /°	100.534(2)	90
<i>V</i> /Å ³	823.78(13)	5 833(2)
<i>Z</i>	2	8
<i>D</i> _{calcd} /(g/cm ³)	2.039	1.536
μ /mm ⁻¹	4.599	1.535
<i>F</i> (000)	477.9	2 640.0
Observed	4 319/2 812	16 540/6 754
<i>R</i> _{int}	0.090 3	0.048 8
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.249	1.046
<i>R</i> ₁ ^a , ωR ₂ ^b [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.046 4, 0.117 9	0.038 7, 0.107 1
<i>R</i> ₁ , ωR ₂ (all data)	0.053 6, 0.163 8	0.052 2, 0.112 4

^a $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; ^b $\omega R_2 = \sqrt{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)| / \sum w(F_o^2)^{1/2}}$

3.2 化合物 1 和 2 的晶体结构描述

3.2.1 化合物 1 的晶体结构描述 单晶 X-射线分析表明化合物 1 结晶于三斜晶系, *P*1 空间群。其不对称单元包含一个 Dy³⁺ 离子, 一个 TZI³⁻ 配体, 五个终端配位水分子。该结构中, 配体连接三个金属中心, 配位方式可以描述为 $\mu_3 - \eta^1 : \eta^1 : \eta^1 : \eta^1 : \eta^0 : \eta^0 : \eta^0$ (图 1a)。该结构中金属中心为八配位, 呈扭曲的双帽三棱柱的配位几何构型 (图 1b), 是与来自于三个 TZI³⁻ 配体的三个羧基氧原子、五个端基水氧配位 (Dy - O 键长范围为从 2.217(8) 到 2.500(8) Å, (附录表 3)) 配体连接金属中心形成双核基本单元 (图 1c), 这些基本单元通过配体连接形成 1D 的双链结构 (图 1d)。可以发现, 在该结构中, 四氮唑完全没有参与配位, 并且是以背离双链内部的形式空在骨架中。

3.2.2 化合物 2 的晶体结构描述 单晶 X-射线分析表明化合物 2 结晶于正交晶系, *Pbca* 空间群。其不对称单元包含元包含一个 La³⁺ 离子, 一个

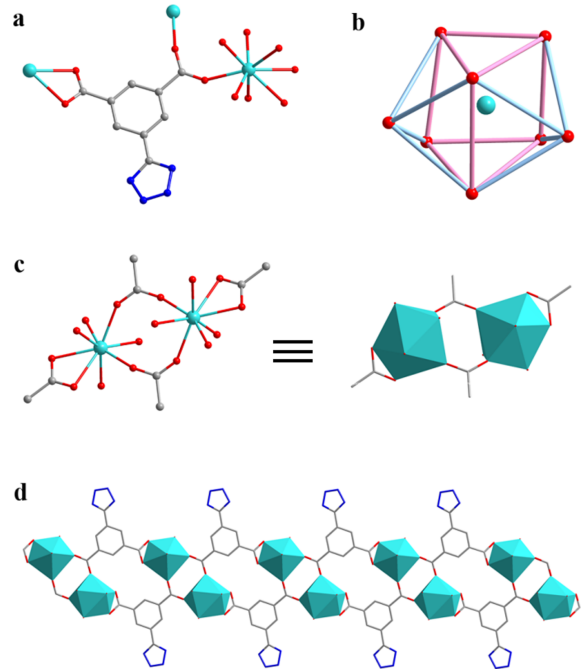


图 1 化合物 1 中 (a) Dy³⁺ 和 TZI³⁻ 的配位方式; (b) Dy³⁺ 的双帽三棱柱的几何构型; (c) 双核基本单元; (d) 一维双链结构

Fig. 1 (a) The coordination modes of Dy³⁺ and TZI³⁻; (b) the tricapped double prismatic geometry of Dy³⁺; (c) the binuclear unit; (d) the double-strand 1D chain in complex 1

HTZPI²⁻ 配体, 一个 HC₂O₄⁻ 分子以及三个终端配位水分子。该结构中, 配体连接三个金属中心, 配位方式可以描述为 $\mu_3 - \eta^1 : \eta^1 : \eta^1 : \eta^2 : \eta^0 : \eta^0 : \eta^0$ (图 2a)。金属中心与九个氧原子配位, 呈扭曲的三帽三棱柱的配位几何构型 (图 2b), 氧原子来自于三个 HTZPI²⁻ 配体的五个羧基氧原子、一个草酸氧原子以及三个端基水氧 (La-O 键长范围为从 2.464(4) 到 2.768(4) Å (表 3))。配体连接金属中心形成双核基本单元 (图 2c), 这些基本单元通过配体连接形成 2D 的层状结构 (图 3d)。类似的, 可以发现, 结构中四氮唑完全没有参与配位, 自由的空在骨架中。

3.3 热重分析

我们测定了化合物 1 和 2 的 TGA 曲线以表征化合物的热稳定性 (图 3)。测试条件是在空气气氛下加热, 升温速率为 10 °C/min。分析结果表明:

化合物 1 在 120 °C 之前失重 12.93% 对应于四个客体水分子的失去 (Calcd. 12.17%), 120~200 °C 失重 13.31%, 可归属于配位水分子的移除 (Calcd. 12.93%), 200 °C 之后骨架逐渐坍塌, 最后残余 33.67% 对应于 DyO_{3/2} (Calcd. 31.56%)。

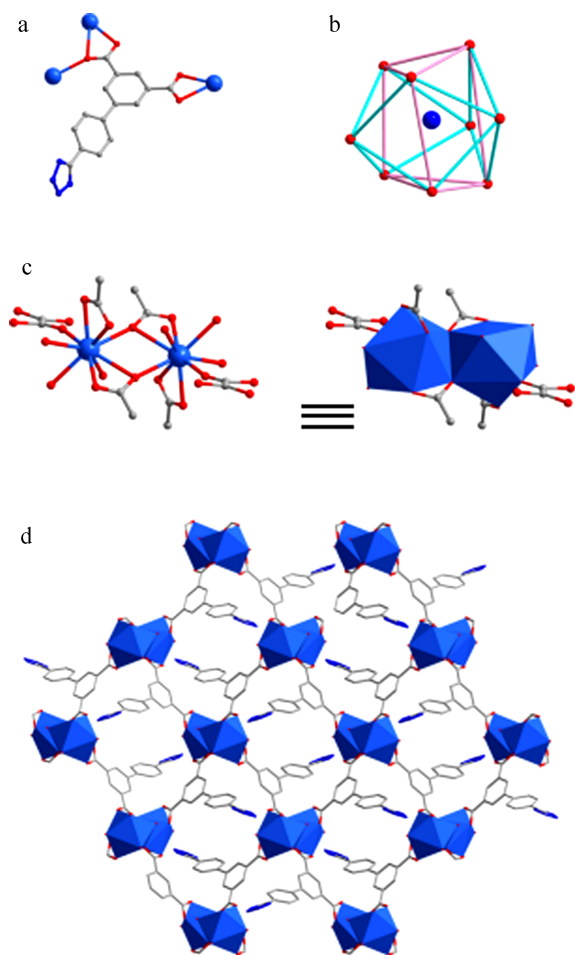


图 2 化合物 2 中 (a) 配体 HTZPI²⁻ 的配位方式; (b) La³⁺ 的双帽三棱柱的几何结构; (c) 双核基本单元; (d) 二维层状结构

Fig. 2 (a) The coordination modes of HTZPI²⁻; (b) the tricapped double prismatic geometry of La³⁺; (c) the binuclear unit; (d) the 2D layer in complex 2

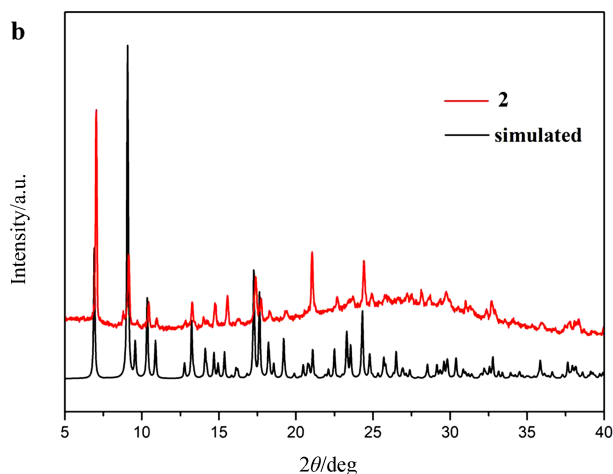
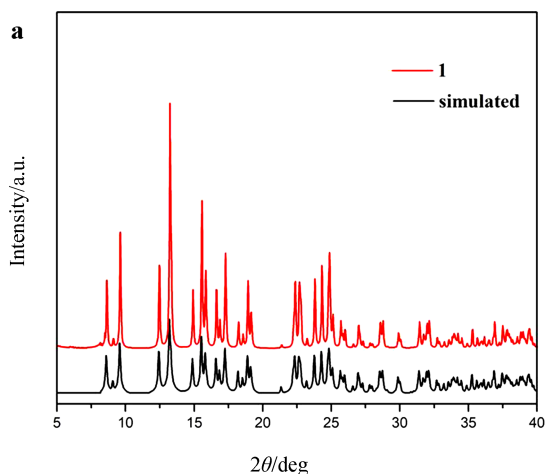


图 4 化合物 1 和 2 的 X-射线粉末衍射谱图 (黑色: 理论模拟谱图; 红色: 实验测试谱图)

Fig. 4 The PXRD patterns of complexes 1 and 2 (black: simulated patterns; red: experimental patterns)

化合物 2 的 TGA 曲线表明化合物 2 在 130 °C 之前失重 11.96%, 归属于客体失重 (Calcd. 10.23%), 130~500 °C 失重 33.31%, 可归属于配位水分子及草酸分子的移除 (Calcd. 34.63%), 500 °C 之后骨架逐渐坍塌, 最后残余 24.73% 对应于 La₂O₃ (Calcd. 25.14%)。

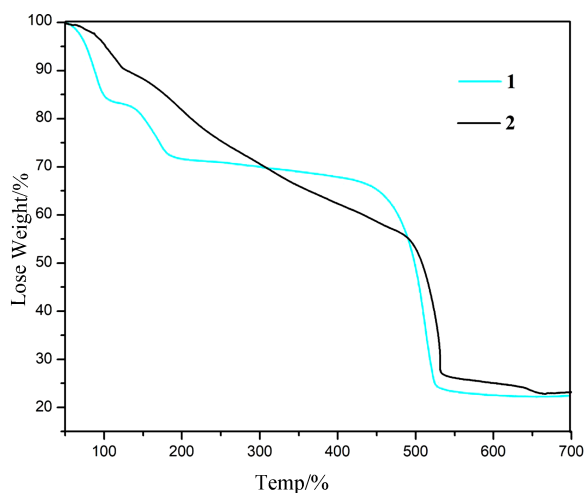


图 3 化合物 1 和 2 的热重分析曲线

Fig. 3 Thermogravimetric analysis of complexes 1 and 2

3.4 PXRD 分析

经测试分析, 化合物 1 和 2 的实验粉末 X-射线衍射和计算机的模拟谱图 (图 4) 可以得出结论, 所测量的 PXRD 图的峰值位置与模拟的谱图吻合, 表明合成的材料有良好的纯度, 并且与所测量的单晶一致。

表 3 化合物 1 和 2 的选择性键长(Å)和键角(°)
Tab. 3 Selected bond lengths(Å) and selected bond angles(°) for complexes 1 and 2

化合物 1					
Dy(1)-O(2) # 1	2.217(8)	Dy(1)-O(2W)	2.342(9)	Dy(1)-O(1W)	2.376(7)
Dy(1)-O(1)	2.310(6)	Dy(1)-O(4W)	2.352(8)	Dy(1)-O(3W)	2.412(9)
Dy(1)-O(4) # 2	2.445(7)	Dy(1)-O(3) # 2	2.500(8)	O(4W)-Dy(1)-O(4) # 2	76.0(3)
O(2) # 1-Dy(1)-O(1)	91.6(3)	O(4W)-Dy(1)-O(1W)	87.9(3)	O(1W)-Dy(1)-O(4) # 2	73.3(3)
O(2) # 1-Dy(1)-O(2W)	94.1(4)	O(2) # 1-Dy(1)-O(3W)	81.2(3)	O(3W)-Dy(1)-O(4) # 2	133.2(3)
O(1)-Dy(1)-O(2W)	70.6(3)	O(1)-Dy(1)-O(3W)	76.1(3)	O(2) # 1-Dy(1)-O(3) # 2	79.7(3)
O(2) # 1-Dy(1)-O(4W)	89.3(3)	O(2W)-Dy(1)-O(3W)	146.3(3)	O(1)-Dy(1)-O(3) # 2	141.1(3)
O(1)-Dy(1)-O(4W)	148.2(3)	O(4W)-Dy(1)-O(3W)	72.6(3)	O(2W)-Dy(1)-O(3) # 2	72.3(3)
O(2W)-Dy(1)-O(4W)	141.0(3)	O(1W)-Dy(1)-O(3W)	71.7(3)	O(4W)-Dy(1)-O(3) # 2	70.1(3)
O(2) # 1-Dy(1)-O(1W)	152.4(3)	O(2) # 1-Dy(1)-O(4) # 2	132.4(3)	O(1W)-Dy(1)-O(3) # 2	124.7(3)
O(1)-Dy(1)-O(1W)	76.9(3)	O(1)-Dy(1)-O(4) # 2	124.1(3)	O(3W)-Dy(1)-O(3) # 2	138.0(3)
O(2W)-Dy(1)-O(1W)	105.2(4)	O(2W)-Dy(1)-O(4) # 2	73.2(3)	O(4W)-Dy(1)-O(4) # 2	76.0(3)
O(4) # 2-Dy(1)-O(3) # 2	52.7(2)				
化合物 2					
La(1)-O(8)	2.464(4)	La(1)-O(5)	2.551(5)	La(1)-O(6)	2.591(5)
La(1)-O(2) # 1	2.512(4)	La(1)-O(3)	2.554(4)	La(1)-O(4)	2.604(4)
La(1)-O(7)	2.540(5)	La(1)-O(1) # 2	2.560(4)	La(1)-O(1) # 1	2.768(4)
O(8)-La(1)-O(2) # 1	150.05(13)	O(7)-La(1)-O(1) # 2	73.15(13)	O(5)-La(1)-O(4)	80.13(13)
O(8)-La(1)-O(7)	74.69(15)	O(5)-La(1)-O(1) # 2	144.93(13)	O(3)-La(1)-O(4)	50.35(11)
O(2) # 1-La(1)-O(7)	96.77(14)	O(3)-La(1)-O(1) # 2	76.35(12)	O(1) # 2-La(1)-O(4)	74.70(11)
O(8)-La(1)-O(5)	85.52(15)	O(8)-La(1)-O(6)	76.49(15)	O(6)-La(1)-O(4)	137.24(12)
O(2) # 1-La(1)-O(5)	82.39(14)	O(2) # 1-La(1)-O(6)	73.56(14)	O(8)-La(1)-O(1) # 1	145.20(12)
O(7)-La(1)-O(5)	138.34(15)	O(7)-La(1)-O(6)	72.68(14)	O(2) # 1-La(1)-O(1) # 1	49.05(11)
O(8)-La(1)-O(3)	78.82(13)	O(5)-La(1)-O(6)	67.15(14)	O(7)-La(1)-O(1) # 1	73.53(13)
O(2) # 1-La(1)-O(3)	121.17(13)	O(3)-La(1)-O(6)	130.55(13)	O(5)-La(1)-O(1) # 1	128.31(13)
O(7)-La(1)-O(3)	138.52(13)	O(1) # 2-La(1)-O(6)	145.69(12)	O(3)-La(1)-O(1) # 1	117.71(11)
O(5)-La(1)-O(3)	68.80(14)	O(8)-La(1)-O(4)	129.02(13)	O(1) # 2-La(1)-O(1) # 1	65.80(13)
O(8)-La(1)-O(1) # 2	91.64(13)	O(2) # 1-La(1)-O(4)	75.55(12)	O(6)-La(1)-O(1) # 1	106.80(13)
O(2) # 1-La(1)-O(1) # 2	113.69(12)	O(7)-La(1)-O(4)	140.28(13)	O(4)-La(1)-O(1) # 1	72.38(11)

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

化合物 2 对称码: # 1 $-x+1/2, y-1/2, z$; # 2 $x-1/2, -y+1/2, -z+1$; # 3 $x+1/2, -y+1/2, -z+1$; # 4 $-x+1/2, y+1/2, z$

4 荧光性质分析

我们对化合物 1 和 2 的荧光性质进行了研究,其固体荧光光谱是在室温条件下测定的.为了作对比研究,我们在同样条件下测定了配体的荧光.配体 H_3 TZI 主要发射峰在 372 nm ($\lambda_{ex} = 280$ nm),配体 H_3 TZPI 主要发射峰在 393 nm ($\lambda_{ex} = 280$ nm),归因于 $\pi^* \rightarrow \pi$ 或 $\pi^* \rightarrow n$ 跃迁.当配体与稀土中心配位,对于化合物 1 在 377、550 和 578 nm 处有荧光发射峰 ($\lambda_{ex} = 288$ nm).其中 377、578 nm 处为 Dy^{3+} 的特征峰,可分别归属于⁶ $H_{15/2} \rightarrow ^4M_{21/2}$ 、⁴ $F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ 的电子跃迁.除了出

现 Dy^{3+} 的特征发射峰外,550 nm 处的特征峰认为是配体形成的共轭体系的特征峰,由于金属与配体配位增加了体系的共轭程度,导致荧光发射峰相对于配体发生红移.对于化合物 2,发射峰为 404 nm ($\lambda_{ex} = 288$ nm).相对于配体,化合物 2 的最大发射峰仅红移 11 nm.众所周知,La 稀土中心的为符合洪特规则的全空(f^0)电子构型,因此,化合物的荧光特征主要为配体的荧光.而化合物荧光发射较配体之间的差异可归因于配体与金属中心配位所致(由于金属中心配位对配体上羧基氢质子的取代会减小 $\pi^* \rightarrow \pi$ 或 $\pi^* \rightarrow n$ 的跃迁能带,从而会导致发射峰的红移).

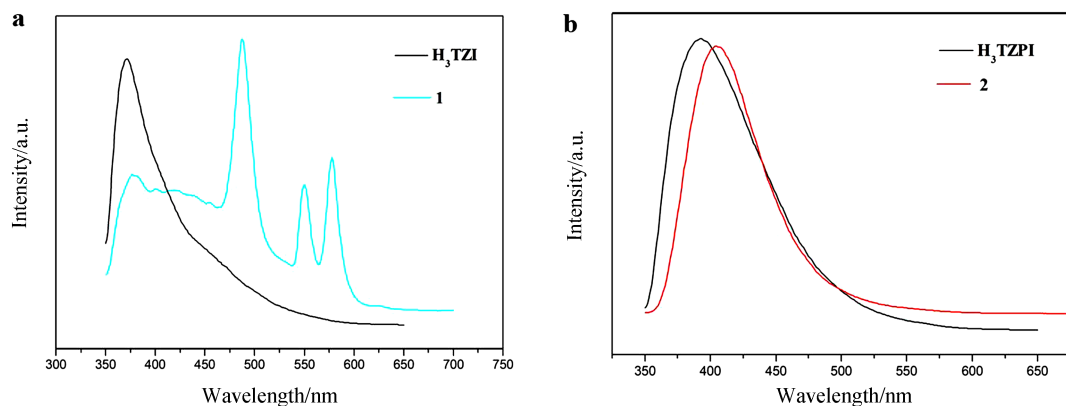


图 5 化合物 1 和 2 及有机配体的固态荧光发射光谱
Fig. 5 The solid state luminescent spectra of 1 and 2 and ligands at room temperature

5 结 论

本文采用溶剂热合成法/溶剂缓慢挥发法合成了两个稀土配位聚合物($[\text{Dy}(\text{TZI})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{La}(\text{HTZPI})(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (2)). 单晶 X-射线衍射分析表明化合物 1 与化合物 2 分别为包含双核基本单元的一维双链和二维层状结构. 结构分析发现, 我们选用的同时包含间苯二甲酸和四氮唑有机片段的双官能团有机配体在与稀土金属中心配位时四氮唑基团皆未参与配位, 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. 这将对稀土配位聚合物的合成提供更多的实验基础和依据. 同时, 对化合物的热稳定性和荧光性质进行了研究.

参考文献:

- [1] Chen C X, Wei Z W, Qiu Q F, *et al.* A porous Zn (II)-metal-organic framework constructed from fluorinated ligands for gas adsorption [J]. *Cryst Growth Des*, 2017, 17: 1476.
- [2] Ge F Y, Ma X, Guo D D, *et al.* Syntheses, structural evolutions, and properties of Cd(II) coordination polymers induced by bis(pyridyl) ligand with chelated or protonated spacer and diverse counteranions [J]. *Cryst Growth Des*, 2017, 17: 2667.
- [3] Li J P, Li B J, Liu B, *et al.* Five multidimensional Co(II)-complexes (Zero-dimensional to three-dimensional) derived from an asymmetric 5-(pyridin-3-yl)-1H-pyrazole-3-carboxylic acid: syntheses, structures, and magnetic properties [J]. *Cryst Growth Des*, 2017, 17: 2975.
- [4] 和芹, 张青, 赵帅, 等. 3-氨基-5-巯基-1,2,4-三唑与 Ag(I) 配位作用的密度泛函理论研究[J]. 原子与

分子物理学报, 2018, 35: 898.

- [5] 王猛刚, 李维学, 戴剑锋, 等. 硫化氢在金属-有机骨架材料中吸附与分离的计算模拟[J]. 原子与分子物理学报, 2017, 34: 1026.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 吴小说, 汪鹏飞. 基于甲酸根离子原位形成的单个稀土配位聚合物的构筑及其掺杂化合物的荧光性质研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2018, 55: 0147.
- [10] 陈金磊. 稀土配位聚合物的设计合成及其在荧光检测领域的应用[D]. 吉林: 吉林大学, 2015.
- [11] 郑向军, 李书沐, 金林培等. 3d-4f 异金属配合物的合成及白光发射[D]. 北京: 北京师范大学, 2012.
- [12] Zhang S R, Du D Y, Qin J S, *et al.* A fluorescent sensor for highly selective detection of nitroaromatic explosives based on a 2D, extremely stable, metal-organic framework [J]. *Chem; Eur J*, 2014, 20: 3589.
- [13] 苏忠民. 金属有机骨架(MOFs)基光电功能材料的分子设计[C]//中国化学会第 29 届学术年会摘要集. 北京: 中国化学会, 2014.
- [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] Wang X F, Xue M, Wu G, *et al.* Constructing two new crystalline metal - organic frameworks based on a mixed-donor ligand [J]. *Inorg Chem Commun*, 2016, 64: 31.

引用本文格式:

中文: 王晓芳, 蒋志强, 田从学. 基于一类双官能团有机配体的稀土金属中心配位聚合物的合成、结构及性质研究 [J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2020, 57: 140.

英文: Wang X F, Jiang Z Q, Tian C X. Syntheses, structures and characterizations of rare earth metal center coordination polymers based on bifunctional ligands [J]. *J Sichuan Univ: Nat Sci Ed*, 2020, 57: 140.