

均苯三酸和二价金属盐构筑的金属有机配位聚合物及热稳定性能研究

张 艳

(中北大学(朔州校区)化学系,山西 朔州 036000)

摘 要:以均苯三酸为有机桥联配体,在水热条件下合成了两个新颖 Co(II)/Cd(II)配位聚合物: $\{[\text{Co}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_5(\text{BTC})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (1), $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HBTC})]_n$ (2) (H₃BTC=均苯三酸),并用元素分析、红外光谱、热重分析、X-粉末衍射、X-射线单晶衍射对配合物进行了表征。X-射线单晶衍射结果表明:配位聚合物1中含有一个三核的钴氧簇,均苯三酸作为一个桥联配体连接相邻的钴氧簇形成一个一维的链状结构。配位聚合物2是一个二维的(6³)层状结构。另外,研究了配位聚合物1和2的热稳定性能。

关键词: 配位聚合物;晶体结构;热重分析

中图分类号: O627.23; O641.4

文献标志码: A

在过去的20年,金属有机配位聚合物(MCPs)由于其丰富的空间结构以及在催化、磁性、非线性光学、荧光材料等发面巨大应用潜能,引起越来越多的化学工作者的注意。因此,合成具有一定结构和功能的配合物具有十分重要的意义^[1-6]。其中,在设计合成MCPs材料过程中,诸多因素影响合成后产品的最终空间结构。例如:温度、pH、反应时间等等。然而,有机配体的选择也对MCPs材料的结构以及性能起着重要的作用。众所周知,多羧基芳香类配体是非常好的合成MCPs材料的原料。1999年,香港科技大学I. D. Williams^[7]课题组利用1,3,5-均苯三甲酸与氯化铜在溶剂热条件下进行自组装反应得到了著名的孔材料HKUST-1。目前为止,已经有大量的以多羧基芳香酸为配体构筑的过渡金属有机配位聚合物被报道^[8-14]。本文分别以Co(NO₃)₂·6H₂O和Cd(NO₃)₂·4H₂O为金属源,均苯三酸为配体,在水热条件下合成了二种新型的金属有机配位聚合物: $\{[\text{Co}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_5(\text{BTC})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (1), $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HBTC})]_n$ (2),其结构和热性能经IR,元素分析,X-粉末衍射,X-射线单晶衍射和TGA表征。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Smart Apex CCD X-射线单晶衍射仪(Bruker公司);Vario EL元素分析仪(Element公司);Tensog 27红外光谱仪(KBr压片,Bruker公司);SDT Q600同步热分析仪(升温速率10℃/min,氮气气氛,美国TA公司);荧光光谱仪F-4600(日本天美科技有限公司)。均苯三酸,Co(NO₃)₂·6H₂O, Cd(NO₃)₂·4H₂O(分析纯,北京智选科汇科技发展有限公司)。

1.2 $\{[\text{Co}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_5(\text{BTC})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ 的合成

称取0.041g(0.20mmol)H₃BTC,0.087g(0.30mmol)Co(NO₃)₂·6H₂O,然后加入6mL去离子水,并将其装入15mL内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜内,置于恒温箱中,在150℃下反应3d,自然降温至室温,过滤、洗涤得到橘红色块状晶体。元素分析,实测值(计算值),%:C 25.78(25.65),H 3.67(3.92)。IR

收稿日期:2016-04-20;修回日期:2016-10-01.

基金项目:国家自然科学基金项目(21373135)

作者简介(通信作者):张 艳(1986-),女,山西朔州人,中北大学助教,主要从事配位化学研究,E-mail:522983035@qq.com.

(cm^{-1}): 3449(bs), 2945(s), 1621(s), 1568(s), 1433(m), 1365(s), 1103(w), 956(w), 762(m), 541(m).

1.3 $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HBTC})]_n$ 的合成

称取 0.031 g(0.15 mmol) H_3BTC , 0.029 g(0.10 mmol) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 然后加入 6 mL 去离子水, 并将其装入 15 mL 内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜内, 置于恒温箱中, 在 120 $^\circ\text{C}$ 下反应 3 d, 自然降温至室温, 过滤、洗涤得到无色透明块状晶体. 元素分析, 实测值(计算值), %: C30.12(30.32), H2.51(2.36). IR (cm^{-1}): 3543(s), 3308(s), 3002(w), 2991(w), 1683(s), 1618(s), 1556(s), 928(w), 846(m), 788(w), 690(s), 525(m).

1.4 晶体结构分析

选取大小为 0.21 mm \times 0.18 mm \times 0.15 mm (1) 和 0.22 mm \times 0.21 mm \times 0.16 mm (2) 的晶体, 在 293(2) K 用 X-射线单晶衍射仪收集数据. 采用经石墨单色器化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线作为入射光源, 以 $\varphi-\omega$ 扫描方式在一定 θ 范围内, 收集晶体的衍射数据. 强度进行了经验吸收校正、 L_p 校正. 晶体结构由直接法解得. 对全部非氢原子坐标及其各项异性热参数进行了全矩阵最小二乘法修正, 氢原子的位置由理论加氢得到. 所有计算用 SHELXS-97^[14] 和 SHELXL-97^[15] 程序包完成. 有关晶体学数据见表 1, 主要键长和键角数据分别列于表 2. 该晶体的 CIF 数据已保存在英国剑桥晶体结构数据中心 (CCDC No. 1013404, 1024200).

表 1 配合物 1 和 2 的晶体学数据

Parameter	Value	
	1	2
Formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{Co}_3\text{O}_{26}$	$\text{C}_9\text{H}_8\text{CdO}_8$
Formula weight	830.12	356.55
T/K	293(2)	293(2)
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic
Space group	Pbca	C2/c
a/nm	1.886 40(4)	1.968 10(8)
b/nm	1.463 99(4)	0.909 19(3)
c/nm	2.134 08(4)	1.334 19(5)
$\alpha/^\circ$	90.00	90.00
$\beta/^\circ$	90.00	117.842(4)
$\gamma/^\circ$	90.00	90.00
V/nm^3	5.8936(2)	2.111 00(14)
Z	8	8
$D_c/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.867	2.244
F(000)	3328	1392
GOF on F^2	1.041	1.061
Reflection/unique	49 386/19 898	3531/1849
$R_1, wR_2 [I > 2(I)]$	0.0419, 0.1296	0.0205, 0.0512
R_1, wR_2 (all data)	0.0499, 0.1363	0.0234, 0.0530

2 结果与讨论

2.1 $\{[\text{Co}_3(\mu_3-\text{OH})(\mu_2-\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_5(\text{BTC})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ 晶体结构

单晶 X-射线分析表明, 配位聚合物 1 的不对称结构单元中, 含有 3 个钴(II)离子, 两个 BTC^{3-} 阴离子, 5 个独立配位水分子, 2 个桥联配位的水分子, 1 个三配位羟基和 6 个游离态的水分子. 如图所 1 所示, 3 个独立的钴(II)离子采用相同六配位扭曲的八面体构型. 其中, 每个钴(II)离子分别与两个来自不同 BTC^{3-} 上羧基氧配位, 一个三配位羟基(O13)配位, 一个桥联的水分子(O7W)配位, 两个不同的独立水分子配位. 如图 2 所示, 3 个钴(II)离子通过三配位羟基、桥联的水分子和 BTC^{3-} 阴离子桥联连接形成一个三核的钴簇 $[\text{Co}_3(\mu_3-\text{OH})(\mu_2-\text{H}_2\text{O})_2(\mu_2-\text{COO})_2]$. 值得注意的是, 3 个钴(II)离子在同一平面上形成一个不对称的三角形. $\text{Co}1 \cdots \text{Co}2$, $\text{Co}2 \cdots \text{Co}3$, $\text{Co}1 \cdots \text{Co}3$ 之间的距离分别是 0.361 46, 0.309 49, 0.313 93 nm. 上述三核钴簇通过 BTC^{3-} 阴离子的桥联连接形成一个一维的链状结构(图 3).

表2 配合物1和2的部分键长(nm)和键角(°)

1			
Co(1)-O(12)	0.2011(3)	Co(2)-O(7)	0.2040(3)
Co(1)-O(5)	0.2033(3)	Co(2)-O(5W)	0.2073(3)
Co(1)-O(13)	0.2035(3)	Co(2)-O(4W)	0.2166(3)
Co(1)-O(1W)	0.2090(3)	Co(3)-O(7W)	0.2228(3)
Co(1)-O(2W)	0.2175(3)	Co(3)-O(3W)	0.2002(3)
Co(1)-O(7W)	0.2239(3)	Co(3)-O(13)	0.2015(3)
Co(2)-O(11)	0.2024(3)	Co(3)-O(8)	0.2102(3)
Co(2)-O(13)	0.2030(3)	Co(3)-O(6)	0.2109(3)
Co(2)-O(6W)	0.2247(3)	Co(3)-O(6W)	0.2226(3)
O(12)-Co(1)-O(5)	167.38(12)	O(12)-Co(1)-O(13)	98.35(11)
O(5)-Co(1)-O(13)	93.99(11)	O(12)-Co(1)-O(1W)	82.63(13)
O(11)-Co(2)-O(13)	95.08(11)	O(11)-Co(2)-O(7)	171.72(12)
O(13)-Co(2)-O(7)	91.55(11)	O(11)-Co(2)-O(5W)	85.82(13)
O(3W)-Co(3)-O(8)	92.49(12)	O(13)-Co(3)-O(8)	96.84(11)
O(3W)-Co(3)-O(6)	92.20(12)	O(13)-Co(3)-O(6)	96.07(10)
2			
Cd(1)-O(3)	0.224 32(18)	Cd(1)-O(6)	0.229 62(18)
Cd(1)-O(1)	0.228 17(17)	Cd(1)-O(1W)	0.2307(2)
O(3)-Cd(1)-O(1)	145.91(6)	Cd(1)-O(2W)	0.2375(2)
O(2W)-Cd(1)-O(6)	88.44(8)	O(2W)-Cd(1)-O(1W)	176.11(7)
O(2W)-Cd(1)-O(3)	89.20(7)	O(3)-Cd(1)-O(6)	134.01(7)
O(1)-Cd(1)-O(6)	80.04(6)	O(3)-Cd(1)-O(1W)	89.13(8)
O(2W)-Cd(1)-O(1)	90.57(8)		

2.2 [Cd(H₂O)₂(HBTC)]_n 晶体结构

单晶 X-射线分析表明,配位聚合物 2 的不对称结构单元中含有一个镉(II)离子,两个配位的水分子和一个质子化的 HBTC²⁻ 阴离子.如图 4 所示,每个镉(II)离子与来自 3 个 HBTC²⁻ 阴离子的羧基配位,两个独立水分子配位形成一个扭曲的八面体构型.其中,HBTC²⁻ 阴离子采三连接的配位的方式连接相邻的 3 个镉(II)离子形成一个二维具有 6³ 拓扑构型的层状结构(图 5).值得注意的是,上述相邻的两个二维层之间通过分子间氢键(O2W-H2WA...O2=0.2032 nm, O1W-H1WA...O2W=0.2246 nm)形成一个三维超分子构型,并且沿 b 轴方向形成一个蜂窝状的孔洞(图 6).

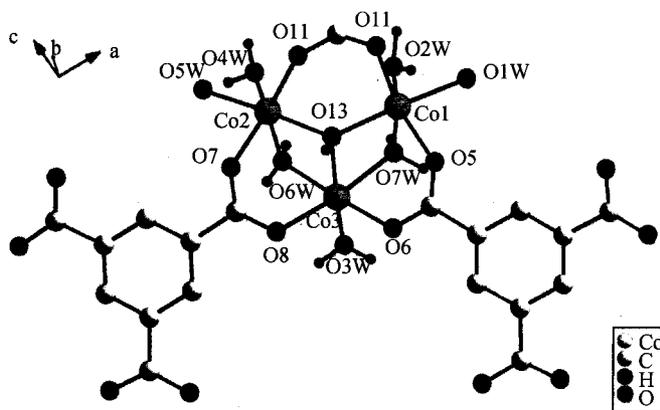


图1 配位聚合物1的不对称结构单元

2.3 配位聚合物 1 和 2 的红外光谱、元素分析及 P_xrd 分析

配位聚合物 1 和 2 在 3 449 和 3 543 cm⁻¹ 处强峰说明配位聚合物中存在着配位的水分子, 2945 cm⁻¹, 3002 cm⁻¹ 吸收峰为苯环上 C-H 伸缩振动峰. 1 和 2 分别在 1621 cm⁻¹, 1568 cm⁻¹, 1683 cm⁻¹, 1556 cm⁻¹ 处的吸收峰为羧基不对称伸缩振动峰和伸缩振动峰, 二者之间的差值 $\Delta\nu=53$ cm⁻¹, 127 cm⁻¹, 说明羧酸根以桥联的方式与金属配位. 另外, 元素分析测试结果与晶体解析结果的理论值基本吻合, 进一步证明了单晶解析结果的正确性.

为了验证合成的配位聚合物 1 和 2 为纯相, 我们对其进行了粉末 XRD 测试. 计算结果如 7 所示, 配位聚合物的计算模拟值与实验值两者大部分衍射峰的位置和强度保持一致, 从而表明合成的配位聚合物 1 和配位聚合物 2 单晶纯度较高.

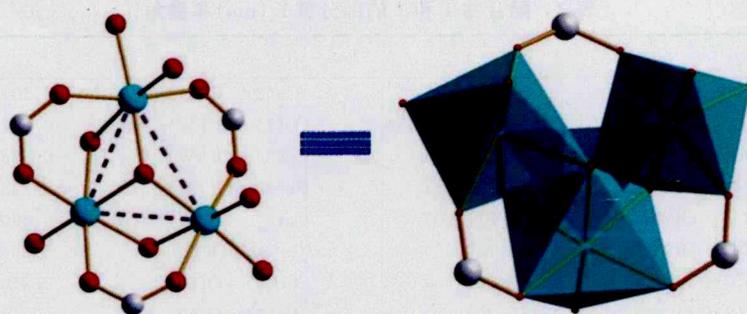


图2 配位聚合物1中的三核钴簇

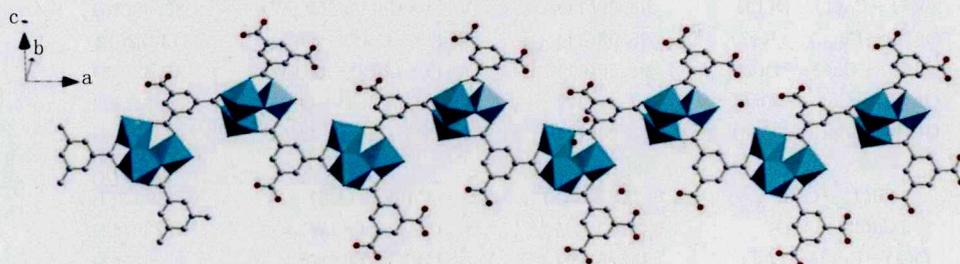


图3 配位聚合物1的一维链状结构

2.4 配位聚合物的热稳定性分析

为了研究配位聚合物 1 和 2 的热稳定性,在 $30\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内氮气气氛中,以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率升温对其进行热稳定性能研究.如图 8 所示,配位聚合物 1 存在 3 个失重阶段, $25\sim 190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为第 1 阶段,失重率约 22.23%,对应所失去的产物是 6 个晶格水和 5 个独立配位的水(理论值为 23.85%); $190\sim 420\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为第 2 个阶段,失重率约 4.49%,对应失去的是 2 个桥联配位的水分子(理论值为 4.34%); $420\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为第 3 个阶段,这个过程整个骨架开始迅速塌陷.最终,剩余的 27.83% 残留物一直稳定至 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$,对应的物质为 CoO (理论值为 27.10%). 配位聚合物 2 存在 2 个失重阶段,第一个阶段为 $30\sim 190\text{ }^{\circ}\text{C}$,失重率为 10.30%,所对应的为失去了两个独立配位的水分子(理论值为 10.09%),之后整个骨架一直稳定至 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$,然后开始迅速塌陷,最终,剩余的 35.39% 残留物一直稳定至 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$,对应的物质为 CdO (理论值为 35.95%).

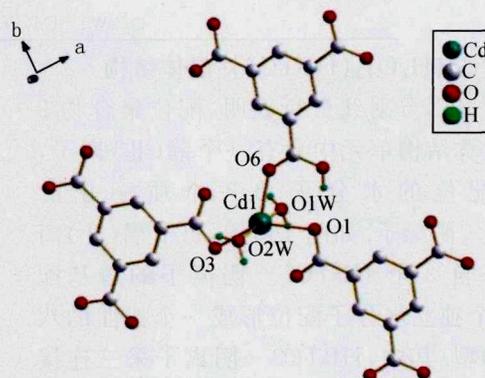


图4 配位聚合物2中镉(II)离子的配位环境

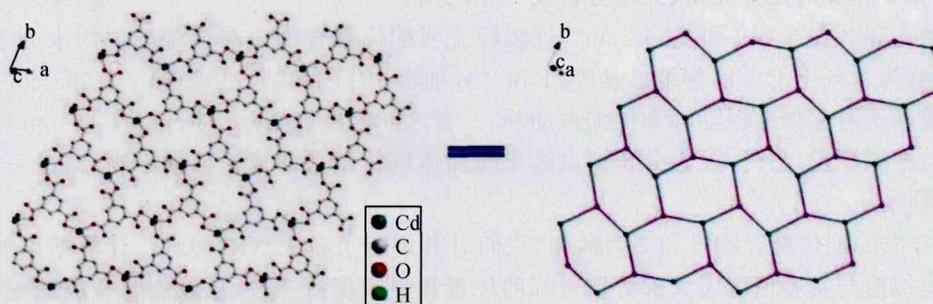


图5 配位聚合物2的二维层状结构和拓扑图

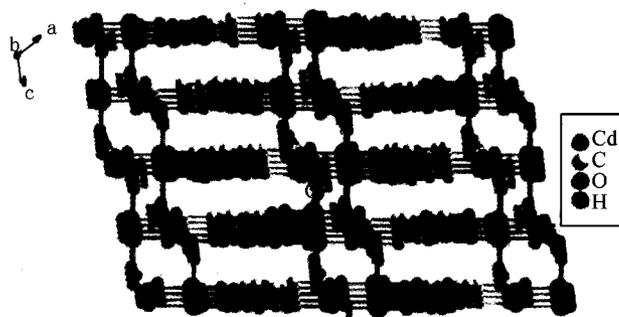


图6 配位聚合物2的三维超分子构型

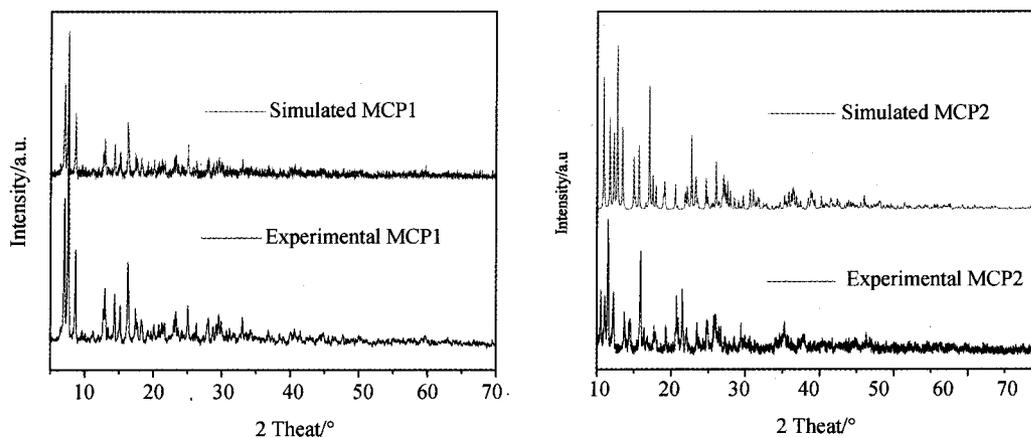


图7 配位聚合物1和2的XRD图谱

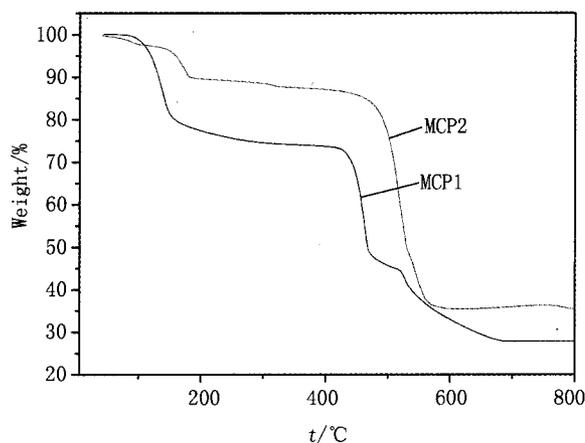


图8 配位聚合物1和2的热分析图

3 结 论

本文利用水热法合成了两个新型的 $\text{Co}(\text{II})/\text{Cd}(\text{II})$ 配位聚合物, 并对其结构进行了表征. 单晶结构解析结果表明: 配位聚合物 1 为一维链状结构, 配位聚合物二维的层状结构. 热重分析测试结果表明: 配位聚合物 1 和 2 都在失去结晶水后都具有良好的热稳定性.

参 考 文 献

- [1] 李培焯. 具有五重穿插结构的镍(II)配位聚合物的合成、晶体结构及其热稳定性研究[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2016, 44

- (3), 66-70.
- [2] 卢久富, 赵蔡斌, 史娟, 等. 二重穿插配位聚合物 $[Zn(1,3-bip)(tpa)]_n$ 合成、晶体结构及荧光性质[J]. 河北大学学报(自然科学版), 2015, 35(6): 589-593.
- [3] 卢久富. 基于间苯二甲酸和双咪唑构筑的锌(II)配位聚合物的合成、晶体结构及荧光性质研究[J]. 四川师范大学学报(自然科学版), 2015, 38(4): 538-542.
- [4] 卢久富, 赵蔡斌, 靳玲侠. 基于一种柔性双咪唑和不同双羧基配体构筑的两例镉(II)的配位聚合物[J]. 无机化学学报[J], 2016, 32(6): 961-967.
- [5] 卢久富. $[Zn(1,3-bip)(ipa) \cdot 2H_2O]_n$ 配合物的合成及其荧光性能[J], 合成化学, 2015, 23(9): 816-819.
- [6] Lu Jiu-fu, Ge Hong-guang, Shi Juan. Synthesis, Crystal Structure and Fluorescence Property of the Ag(I) Coordination Polymer Constructed by 2D $[Ag(1,3-BIP)(PMA)0.5]_{nn}$ -Layers and 1D $[Ag(1,3-BIP)(H_2O)]_{nn+}$ Chains[J]. Chin J Struct Chem, 2015, 34(8): 1259-1264.
- [7] Stephen C, Samuel L, Jonathan P H, et al. A chemically functionalizable nanoporous material $[Cu_3(TMA)_2(H_2O)_3]_n$ [J]. Science, 1999, 283(5405): 1148-1150.
- [8] Lu Jiu-fu, Liu Ju, Ge Hong-guang, et al. Synthesis, Structure and Luminescent Property of a 2D Cd(II) Coordination Polymer Based on Mixed-ligands of 1,3-Bis(imidazol)propane and Pyridine-3,5-dicarboxylic Acid Chin J Struct Chem, 2015, 34(2): 248-252.
- [9] 张甜, 王玥, 卢久富, 等. 一种铜(I)的二维配合物 $[CuCl(4,4'-bipy)]_n$ 的合成、表征及晶体结构[J]. 浙江化工, 2014, 45(4): 21-24.
- [10] ZHU Yong-shuang, CAO Ming-hua, MA Xiao-yu, et al. Layered hybrid organic-inorganic nanobelts: synthesis and removal of trace heavy metal ions[J]. J Chem Soc Dalto Trans, 2012, 41(10): 2935-2940.
- [11] CHAMB RON J C, SAUVAGE J P. Topologically complex molecules obtained by transition metal templating: it is the presentation that determines the synthesis strategy[J]. New J Chem, 2013, 37(1): 49-57.
- [12] SUN Ran, WANG Su-na, XING Hang, et al. Unprecedented 4264 topological 2D rare-earth coordination polymers from a flexible tripodal acid with additional amide groups[J]. Inorg Chem, 2007, 46(21): 8451-8453.
- [13] KOSTAKIS G E, CASELLA L, HADJILIADIS N, et al. Interpenetrated networks from a novel nanometer-sized pseudopeptidic ligand bridging water and transition metal ions with cds topology[J]. Chem. Commun, 2005, 41(30): 3859-3861.
- [14] SHELDRICK G M. SHELXL-97, program for crystal structure determination[C]. Germany: University of Gottingen, 1997.
- [15] SHELDRICK G M. SHELXL-97, program for crystal structure refinement[C]. Germany: University of Gottingen, 1997.

Two novel M(II) Coordination Polymers Constructed by 1,3,5-Benzenetricarboxylic acid and Divalent Metal Ions: Synthesis, Crystal Structure and Stability

ZHANG Yan

(Chemistry Department, School of North University of China(Shuozhou), Shuozhou 036000, China)

Abstract: Two novel MCPs: $\{[Co_3(\mu_3-OH)(\mu_2-H_2O)_2(H_2O)_5(BTC)_2] \cdot 6H_2O\}_n$ (1), $[Cd(H_2O)_2(HBTC)]_n$ (2) ($H_3BTC=1,3,5$ -benzenetricarboxylic acid) was prepared and characterized by single crystal X-ray diffraction, powder XRD, FTIR, TGA and elemental analysis techniques. The single crystal X-ray diffraction reveals that MCP 1 consist of 1D infinite Zigzag chains which was constructed by trinuclear Cobalt cluster and BTC³⁻ ligand. Meanwhile, MCP 2 shows a two dimensional sheet structure formed by Cd(II) metal centers and HBTC²⁻ ligands showing honeycomb caves. In addition, the stability of 1 and 2 were investigated.

Keywords: coordination polymer; crystal structure; thermogravimetric analysis