

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能研究

李培煊

(西安科技大学 能源学院;西部矿井开采及灾害防治教育部重点实验室,西安 710054)

摘要:以1,3-bip(1,3-二(咪唑基)丙烷),H₂bpdc(4,4'-联苯二甲酸)和Ni(NO₃)₂·6H₂O为原料,在水热条件下合成了配位聚合物:[Ni(1,3-bip)(bpdc)·0.5H₂bpdc]_n,并用红外光谱、热重分析、元素分析、粉末XRD和X-射线单晶衍射技术对配位聚合物的结构进行了表征.结构解析结果表明标题配位聚合物是一个具有五重穿插三维结构.其中,配位聚合物中每个Ni(II)离子可被视作一个三连接的节点,通过拓扑计算,该配位聚合物的骨架具有(10³)二硅化钽型拓扑结构.

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

配位聚合物(也称金属有机框架材料, Metal-organic frameworks, MOFs)^[1-4]是一种以金属离子(或者金属簇)作为节点,通过有机桥联配体配位连接,形成具有一维(1D)、二维(2D)以及三维(3D)结构的无机-有机多功能、多用途杂化材料.配位聚合物空间结构的多样性导致其在光、电、磁、催化和气体存储等方面有着潜在的应用价值.近20年来,大量具有新颖结构和应用性能的配位聚合物的文献被报道^[1-6].目前,科研工作者主要以杂环含N化合物和有机酸作为混合配体,共同调控CPs的结构.其中,柔性含N桥联配体由于其多样的配位方式、较强的形变能力大量被引用到配位聚合物的结构中.在合成过程中,其较强形变能力会引发其结构上出现大量的穿插现象^[7-10],这对预合成目标产品的性能会产生较大的影响.目前,被报道的具有穿插构型的配位聚合物结构种类多样,其中包括0D→1D、1D→1D、1D→2D、2D→2D、2D→3D和1D+2D→3D等结构.另外,4,4'-联苯二甲酸(H₂bpdc)由于其灵活多样的配位方式,丰富的配位点,在金属有机骨架材料合成上得到了广泛应用^[11-12].本文以柔性的1,3-二咪唑丙烷,刚性的4,4'-联苯二甲酸作为混合配体,以Ni(II)作为中心离子,在水热条件下合成了一个三维具有五重穿插的配位聚合物[Ni(1,3-bip)(bpdc)·0.5H₂bpdc]_n,其结构通过IR,元素分析,粉末XRD、X-射线单晶衍射等技术进行表征,热性能经TGA进行了测试.

1 实验部分

1.1 实验相关仪器及试剂

X-射线单晶衍射仪(Smart Apex CCD,德国Bruker公司);X-射线粉末衍射仪(Bruker D8 ADVANCE,Cu Ka,λ=0.154056 nm);元素分析仪(Vario EL,美国Elementar公司);红外光谱仪(Tensog 27,德国Bruker公司);热分析仪(SDT Q600,美国TA公司).1,3-二(咪唑基)丙烷、4,4'-联苯二甲酸和Ni(NO₃)₂·6H₂O(分析纯,北京智选科汇科技发展有限公司).

收稿日期:2015-12-30;修回日期:2016-03-09.

基金项目:国家自然科学基金(21373132)

第1作者简介(通信作者):李培煊(1983-),女,陕西西安人,西安科技大学工程师,主要从事消防材料研究;E-mail:jiufu-lu@163.com.

1.2 [Ni(1,3-bip)(bpdc) · 0.5H₂bpdc]_n 的合成

称取 0.034 g (0.20 mmol) 1,3-bip, 0.033 g (0.20 mmol) H₂bpdc, 0.058 g (0.20 mmol) Ni(NO₃)₂ · 6H₂O, 之后加入 5 mL 去离子水, 在室温条件下搅拌 30 min, 将上述混合物装入 10 mL 内衬为聚四氟乙烯的不锈钢反应釜内, 在 150 °C 条件下恒温反应 3 d, 自然降温至室温, 用去离子水过滤、洗涤后得到亮绿色块状晶体. 产率为 65% (按 Ni 计算). 化学式为 C₃₀H₂₅NiN₄O₆ (Mr=595.69), 元素分析值 (括号内为计算值, %): C 60.23(60.36); H 4.12(4.19); N 9.81(9.39). IR(KBr), ν, cm⁻¹: 3446(w), 3125(m), 2928(w), 2760(w), 1698(s), 1607(s), 1524(s), 1386(s), 1250(s), 1106(m), 947(w).

1.3⁴ 晶体结构分析

选取尺寸为 0.23 mm × 0.18 mm × 0.16 mm 的晶体, 在 293(2)K 下, 以 Mo K_α 射线作为入射光源, 在一定 θ 范围内以 φ-ω 扫描方式, 收集晶体的衍射数据. 所有计算用 SHELXS-97^[13] 和 SHELX-97^[14] 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、3. CCDC. 1016050.

表 1 [Ni(1,3-bip)(bpdc) · 0.5 H₂bpdc]_n 的晶体学数据

配位聚合物	C ₃₀ H ₂₅ NiN ₄ O ₆		-26 ≤ h ≤ 26,
相对分子量	595.69	指数范围 (h, k, l)	-20 ≤ k ≤ 20,
晶系	单斜		-16 ≤ l ≤ 14
空间群	C2/c	λ(MoK _α)/nm	0.71073
a/nm	2.25566(7)	反射点数	11346
b/nm	1.72801(6)	独立反射	4651
c/nm	1.36112(4)	参数范围	370
α/(°)	90	F(000)	2464
β/(°)	93.828(3)	Z	4
γ/(°)	90	最终 R 值	R ₁ = 0.0443,
V/nm ³	5.2935(3)		ωR ₂ = 0.1017
D _c /(cm ⁻³)	1.497	R 值(所有数据)	R ₁ = 0.0580,
θ 角收集范围/(°)	3.24-25.00		ωR ₂ = 0.1074

$$R_1 = \sum (||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|, \omega R_2 = [\sum (||F_o|^2 - |F_c|^2|)^2 / \sum \omega(F_o^2)]^{1/2}$$

表 2 标题配位聚合物的部分键长

化学键	键长/nm	化学键	键长/nm
Ni(1)-O(1)	0.1981(2)	Ni(1)-N(4)	0.2009(2)
Ni(1)-O(3)	0.19698(19)	Ni(1)-N(1)	0.2030(3)

表 3 标题配位聚合物的部分键角

化学键	键角/(°)	化学键	键角/(°)
O(1)-Ni(1)-O(3)	110.52(9)	O(1)-Ni(1)-N(1)	96.47(10)
O(1)-Ni(1)-N(4)	115.63(10)	O(3)-Ni(1)-N(1)	107.08(9)
O(3)-Ni(1)-N(4)	115.95(10)	N(4)-Ni(1)-N(1)	109.05(9)

2 结果与讨论

2.1 [Ni(1,3-bip)(bpdc) · 0.5H₂bpdc]_n 的晶体结构

结构解析结果表明, 配位聚合物 [Ni(1,3-bip)(bpdc) · 0.5H₂bpdc]_n 晶体属单斜晶系, C2/c 空间群. 如图 1 所示, 该配位聚合物的不对称结构单元里包含了一个 Ni(II) 离子, 一个 1,3-二(咪唑基)丙烷分子, 一个 4,4'-联苯二甲酸和半个未配位的 4,4'-联苯二甲酸配体. 每个 Ni(II) 离子以畸变的四面体配位模式分别与 2 个氮原子和 2 个氧原子配位. 参与配位 O 原子和 N 原子分别来自 2 个 4,4'-联苯二甲酸配体和 2 个 1,3-二(咪唑基)丙烷基团. 如图 2 所示, 两个 1,3-二咪唑丙烷配体分别采用单齿配位的模式与两个 Ni(II) 离子形成一个环形结构单元 [Ni(1,3-bip)]₂²⁺. bpdc²⁻ 作为一个桥联配体以单齿配位的方式连接相邻的环形结构单元 [Ni(1,3-bip)]₂²⁺ 形成一个三维孔状结构 (图 3). 其中, 未参与配位的 H₂bpdc 分子通过分子间氢键作用镶嵌于孔洞内 (图 4). 为了更好地了解整个骨架的空间结构, 利用 topos 软件对标题配位聚

合物进行分析, Ni(II)离子可视为一个三连接的节点, 1,3-bip和bpdc可简化为直线, 整个骨架可简化为(103)二硅化钽型拓扑结构, 如图5. 最终, 五个平行独立的骨架结构通过相互穿插形成一个三维的具有五重穿插的复杂空间结构(图6).

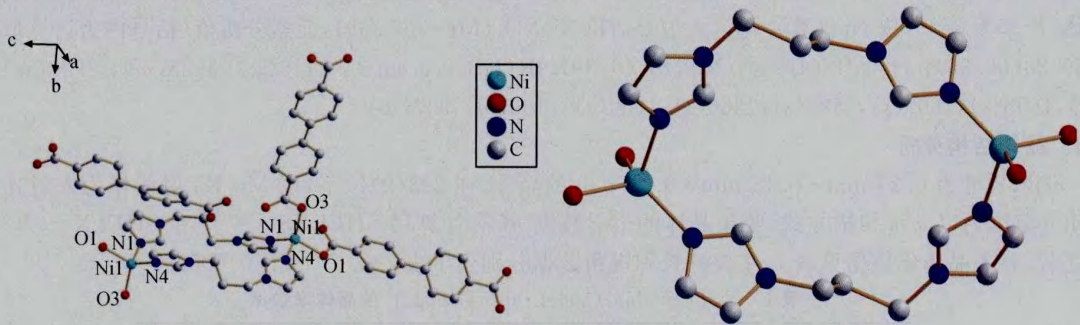


图1 $[\text{Ni}(1,3\text{-bip})(\text{bpdc})\cdot 0.5\text{H}_2\text{bpdc}]_n$ 的不对称的分子结构单元

图2 Ni(II)离子和1,3-bip配体构筑的 $[\text{Ni}(1,3\text{-bip})]_c^+$ 环

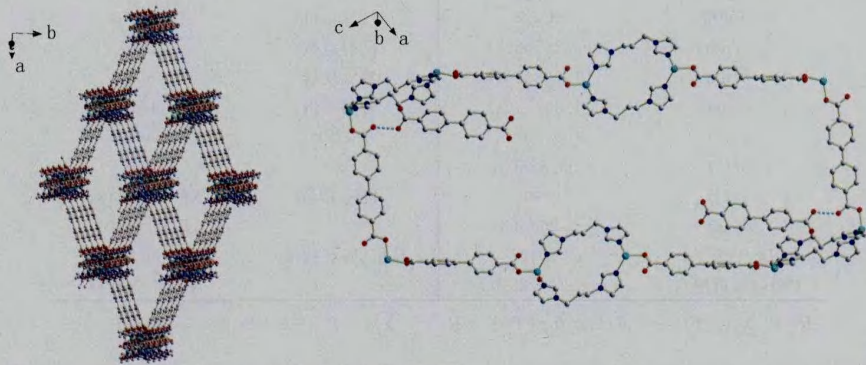


图3 $[\text{Ni}(1,3\text{-bip})(\text{bpdc})\cdot 0.5\text{H}_2\text{bpdc}]_n$ 的三维孔洞结构

图4 未配位 H_2bpdc 分子在配位聚合物骨架孔洞中位置

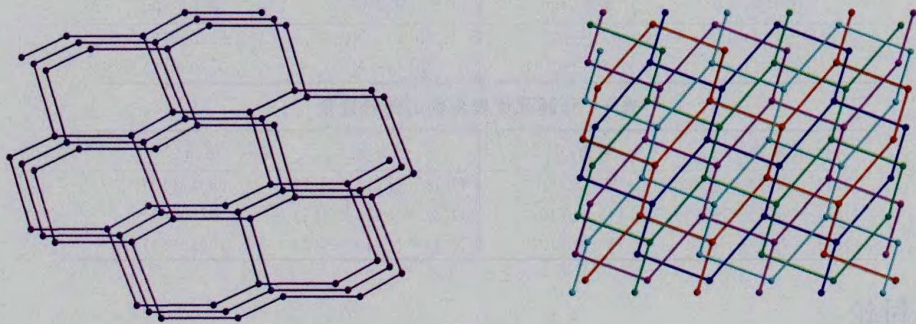


图5 $[\text{Ni}(1,3\text{-bip})(\text{bpdc})\cdot 0.5\text{H}_2\text{bpdc}]_n$ 拓扑网络结构图

图6 $[\text{Ni}(1,3\text{-bip})(\text{bpdc})\cdot 0.5\text{H}_2\text{bpdc}]_n$ 的五重穿插构型

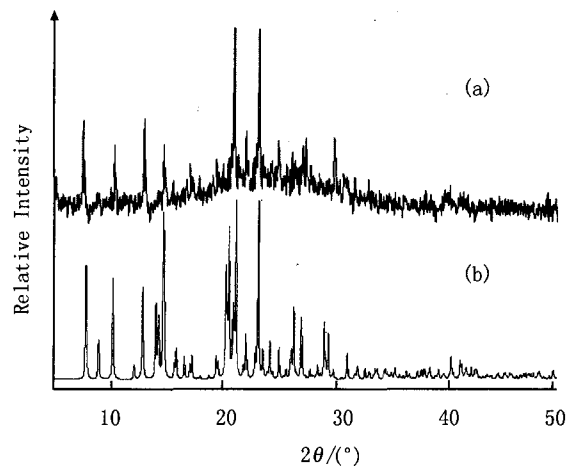
2.2 PXRD 分析

图7是理论计算模拟的XRD图谱和实验合成产物的XRD图谱. 由图7可知, 两者衍射峰的位置和强度几乎一致, 从而表明合成目标产品的结构与单晶解析的结果一致.

3 配位聚合物的热性能研究

为了研究标题配位聚合物骨架结构的稳定性, 我们在室温至1000℃范围内氮气气氛中, 对其进行热重分析. 如图8所示, 配位聚合物在室温至350℃保持着良好的热稳定性能, 之后配位聚合物的骨架开始迅速

塌陷. 直至 420 °C 时失重率约 59.63%, 对应所失去的产物可能是半个未参与配位的 H_2bpdC 配体, 一个配位的 $bpdC$ 配体 (理论值为 60.73%). 之后配位聚合物开始缓慢分解, 与其对应的是一个配体的 1,3-bip 分子, 残余物为镍的氧化物和配体的碳沉积.



(a) 配位聚合物的实验XRD图谱; (b) 配位聚合物单晶模拟图谱

图7 配位聚合物的XRD图谱

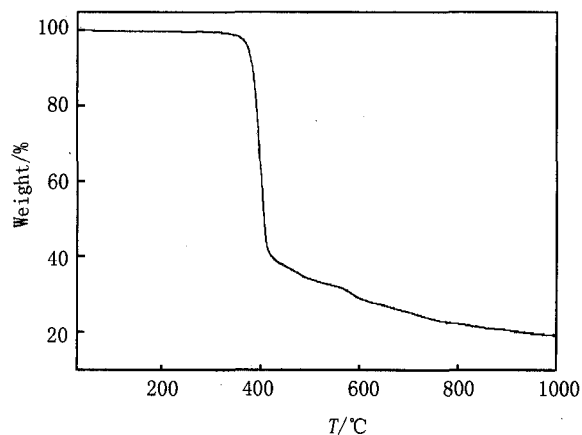


图8 配位聚合物的热分解曲线图

4 结 论

本文利用水热反应合成了一个新型配位聚合物: $[Ni(1,3-bip)(bpdC) \cdot 0.5H_2bpdC]_n$, 并通过元素分析、FTIR、X-射线单晶衍射对其结构进行表征. 结构解析表明, 该配位聚合物的空间构型为三维五重穿插的空间结构. 热重分析测试结构显示其具有良好的热稳定性能.

参 考 文 献

- [1] 卢久富, 赵蔡斌, 史 娟, 等. 二重穿插配位聚合物 $[Cd(1,3-bip)(tpa)]_n$ 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.
- [2] 卢久富. 基于间苯二甲酸和双联咪唑构筑的锌(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.
- [3] 卢久富. $[Zn(1,3-bip)(ipa) \cdot 2H_2O]_n$ 配位聚合物的合成及其荧光性能[J]. 合成化学, 2015, 23(9): 816-819.
- [4] 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.
- [5] Lu Jiu-fu, Liu Ju, Ge Hong-guang, Jiang Min. 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[J]. Chin J Struct Chem, 2015, 34(2), 248-252.
- [6] 张 甜, 王 玥, 刘 璐, 等. 一种铜(I)的二维配位聚合物 $[CuCl(4,4-bipy)]_n$ 的合成、表征及晶体结构[J]. 浙江化工, 2014, 45, 21-24.
- [7] Doko R V, Milios C J, Tsipis A C, et al. Pseudopeptidic ligands: exploring the self-assembly of isophthaloyl bis glycine (H_2IBG) and divalent metal ions[J]. J Chem Soc Dalton Trans, 2012, 41(37): 12501-12513.
- [8] Sun Ran, LI Yi-zhi, Bai Jun-feng, et al. Crystal-to-amorphous transformation, and luminescence properties of novel cationic spacer-filled 3D transition metal supermolecular frameworks from N, N', N'' -tris (carboxymethyl) -1,3,5-benzenetri carbo-xamide[J]. Cryst Growth Des, 2007, 7(5): 890-894.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] Man Zhi-ming, Guo Feng. Coordination polymers constructed from an asymmetric biphenyl-dicarboxylate and N-donor ligands: structures and photoluminescent properties[J]. J Coord Chem, 2013, 66(1): 1-8.
- [12] Yi Xiao-yin, Fang Heng-cai, Gu Zhi-gang, et al. Metal-Organic Frameworks with A chiral Monochiral Nano-Channels[J]. Cryst

Growth Des, 2011, 11(7): 2824-2828.

[13] Sheldrick G M. SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement[CP]. Germany: University of Göttingen, 1997.

Synthesis, Crystal structure, Thermal Stability of A Novel Five-Fold Penetration Ni(II) Coordination Polymer

LI Peixuan

(College of Energy Resources; Key Laboratory of Western Mine Exploitation and Hazard Prevention Ministry of Education, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: The title complex $[\text{Ni}(1,3\text{-bip})(\text{bpdc}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]_n$ was synthesized from 1,3-bis(imidazolyl)propane), H_2bpdc (biphenyl-4,4'-dicarboxylic acid) and Nickel nitrate hexahydrate by hydrothermal method and characterized by elemental analysis, IR and X-ray single crystal diffraction analysis. Single crystal X-ray analysis revealed that the title complex features a 3D \rightarrow 3D fivefold interpenetrating framework. From the topological perspective, the Ni(II) ions can be considered as a unimodal 3-connected node with a Schläfli symbol of 10^3 ThSi₂ type topology.

Keywords: coordination polymers; crystal structure; thermogravimetric analysis