

[研究简报]

# 三维开放骨架镧系金属有机配位聚合物 $Tm(BTC)(DMF)(DMSO)$ 的 合成、结构和性质

那立艳<sup>1,2</sup>, 姜慧明<sup>2</sup>, 杨宝灵<sup>2</sup>, 海 华<sup>2</sup>, 宁桂玲<sup>1</sup>,

(1. 大连理工大学化工学院, 大连 116022; 2. 大连民族学院生命科学学院, 大连 116600)

关键词 金属有机配位聚合物; 镧系元素; 晶体结构; 吸附

中图分类号 O614 文献标识码 A 文章编号 0251-0790(2007)08-1437-03

金属有机骨架材料作为一种新型的多孔材料, 以其良好的结构可裁剪性和易功能化的特征已经成为材料化学领域中的一个研究热点<sup>[1~7]</sup>. 其中以芳香多羧酸与金属中心构筑的具有开放骨架的配位聚合物最为常见, 有些化合物在去除孔道中的溶剂后仍然可以保持骨架的完整性, 比表面积和孔体积大于相类似孔道的分子筛<sup>[8~12]</sup>. 稀土元素由于多变的配位方式和较高的配位数而常常难以形成开放骨架, 所以目前关于这类聚合物的报道还不多见<sup>[13~15]</sup>, 但稀土离子的引入赋予了这些化合物特殊的光学和磁学性质, 使其在光学和磁学领域具有潜在的应用前景<sup>[16~19]</sup>.

本文以稀土元素铥( $Tm$ )作为金属中心, 均苯三甲酸( $H_3BTC$ )作为有机配体制备了一个新型的三维配位聚合物  $Tm(BTC)(DMF)(DMSO)$ , 并通过 X 射线单晶衍射、元素分析、热重分析、吸附测试等手段对其进行了表征.

## 1 实验部分

1.1 试剂与仪器  $Tm(NO_3)_3 \cdot n(H_2O)$ 为自制; 其它试剂均为市售分析纯.

Perkin-Elmer Optima 3300DV ICP 元素分析仪; Perkin-Elmer TGA 7 热解重量分析仪; 2010 m 型全自动快速比表面积及孔体积分析仪; Bruker-AXS Smart CCD X 射线单晶衍射仪.

1.2 实验过程 将 0.04 g  $Tm(NO_3)_3 \cdot n(H_2O)$ , 0.02 g  $H_3BTC$ (均苯三甲酸), 10 mL DMF( $N,N'$ -二甲基甲酰胺), 5 mL DMSO(二甲亚砜)混合, 在室温下搅拌 1 h 至溶液完全澄清后, 将反应混合物装入 50 mL 烧杯中, 于 55 °C 静置 7 d, 获得无色棒状晶体. 元素分析实验值(%), 理论值): C 31.87(31.89); N 2.53(2.66); H 3.10(3.04).

1.3 晶体结构测定 20 °C 下在 Bruker-AXS Smart CCD X 射线单晶衍射仪上测定晶体结构, 以  $Mo K\alpha$  ( $\lambda = 0.071073$  nm)为辐射源, 在  $2.31^\circ \leq \theta \leq 26.00^\circ$  范围内共收集了 10391 个数据, 其中  $R_{int} \geq 0.0747$  的 3547 个数据用于晶体结构解析, 衍射数据经 LP 和吸收校正. 全部非氢原子坐标均采用直接法获得, 非氢原子坐标和各向异性温度因子均采用全矩阵最小二乘法修正. 结果表明, 晶体属于单斜晶系,  $P2_1/n$  空间群, 晶胞参数  $a = 1.0801(2)$  nm,  $b = 1.5550(3)$  nm,  $c = 1.0906(2)$  nm,  $\beta = 100.401^\circ$ ,  $V = 1.8017(6)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_c = 1.940$  g/cm<sup>3</sup>,  $M_r = 526.3$ ,  $\mu = 5.080$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1020$ ,  $GOF = 1.004$ , 最后一致性因子  $R = 0.0529$ ,  $wR = 0.0875$ .

## 2 结果与讨论

晶体结构解析结果表明, 标题化合物为三维结构, 每个非对称结构单元包含 1 个八配位的金属中

收稿日期: 2006-10-23.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20376009)资助.

联系人简介: 宁桂玲(1958 年出生), 女, 博士, 教授, 主要从事无机功能材料研究. E-mail: ninggl@dlut.edu.cn

心, 1 个 BTC 配体, 1 个端基配位的 DMF 分子和 1 个端基配位的 DMSO 分子(图 1). 结构单元中, 每个金属中心与 8 个氧原子配位, 其中 6 个氧原子(O1—O6)来自于 4 个羧酸基团, 2 个氧原子(O7, O8)来自端基的 DMF 分子和 DMSO 分子. 金属中心与羧酸上的氧原子间的键长为 0.2212 ~ 0.2436 nm, 与端基 DMF 分子和 DMSO 分子上的氧原子之间的键长分别为 0.2313 和 0.2333 nm, 与文献[16~19]报道的类似聚合物中稀土金属中心与氧之间的距离相近.

2 个对称的金属中心通过采用双齿方式配位的 2 个羧酸基团连接成双金属的次级结构单元, 如图 2 所示. 双金属次级结构单元之间相互连接, 进一步形成三维网络结构, 结构中存在沿[100]方向的一维孔道, 如图 3 所示(图 2 和图 3 中没有画出配体 DMF 和 DMSO 分子).

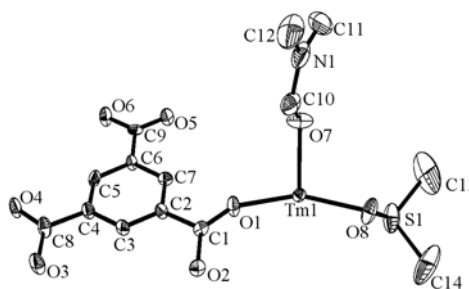


Fig. 1 Asymmetric unit of the compound

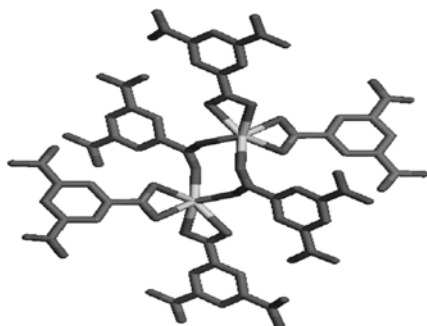


Fig. 2 Secondary building unit of the title compound

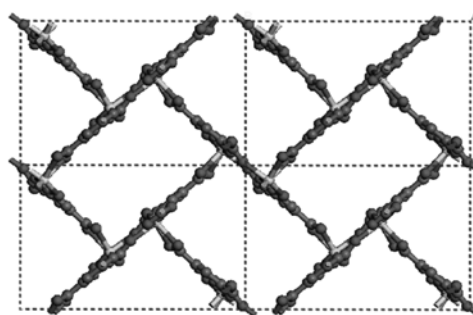


Fig. 3 One-dimensional channels viewed along the [100] direction

热重结果显示化合物在 200 °C 前没有失重, 随着温度升高到 300 °C, 端基配位的 DMF 和 DMSO 分子全部脱出, 失重为 28.08% (计算值: 28.66%), 450 °C 以上化合物开始发生分解.

将标题化合物的多晶样品在 100 °C 下真空处理 1 h 后, 在冰水浴中测定其二氧化碳吸附能力, 结果显示, 在  $1 \times 10^5$  Pa 压力下, 每克样品可以吸附约 1.2 mmol CO<sub>2</sub> 气体. Yaghi 等<sup>[20]</sup>报道的 MOF-177 在室温和  $3.5 \times 10^6$  Pa 压力下每克样品可以吸附约 33.5 mmol CO<sub>2</sub>, 是目前文献报道中 CO<sub>2</sub> 吸附能力最强的金属有机配位聚合物. 标题化合物的吸附能力虽然低于 MOF-177, 但仍是为数不多的几个具有 CO<sub>2</sub> 吸附能力的金属有机配位聚合物, 并且伴随着 DMF 和 DMSO 分子的有效脱除, 它的吸附能力将可能进一步提高.

## 参 考 文 献

- [1] Kesanli B., Cui Y., Smith M. R., *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed. [J]*, 2005, **44**(1): 72—75
- [2] TIAN Ge(田歌), ZHU Guang-Shan(朱广山), FANG Qian-Rong(方千荣), *et al.* *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J]*, 2006, **27**(6): 1020—1022
- [3] Shi X., Zhu G. S., Qiu S. L., *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed. [J]*, 2004, **43**(47): 6482—6485
- [4] Wu G., Shi X., Qiu S. L., *et al.* *Inorg. Chem. Commun. [J]*, 2003, **6**(4): 402—404
- [5] Tian G., Zhu G. S., Yang X. Y., *et al.* *Chem. Commun. [J]*, 2005, (11): 1396—1398
- [6] SUN Fu-Xing(孙福兴), ZHU Guang-Shan(朱广山), YE Ling(叶玲), *et al.* *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J]*, 2006, **27**(8): 1418—1420
- [7] TIAN Ge(田戈), YUAN Hong-Ming(袁宏明), CHEN Yan(陈岩), *et al.* *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J]*, 2006, **27**(11): 2045—2047
- [8] Eddaoudi M., Kim J., Rosi N., *et al.* *Science[J]*, 2002, **295**: 469—472
- [9] Eddaoudi M., Li H., Yaghi O. M., *et al.* *J. Am. Chem. Soc. [J]*, 2000, **122**(7): 1391—1397
- [10] Rosi N. L., Kim J., Eddaoudi M., *et al.* *J. Am. Chem. Soc. [J]*, 2005, **127**(5): 1504—1518

- [11] Rosi N. L., Eckert J., Eddaoudi M., *et al.*. Science[J], 2003, **300**: 1127—1129
- [12] Chae H. K., Siberio-Perez D. Y., Kim J., *et al.*. Nature[J], 2004, **427**: 523—527
- [13] Serre C., Ferey G. J. Mater. Chem. [J], 2002, **12**(10): 3053—3057
- [14] Reineke T. M., Eddaoudi M., Moler D., *et al.*. J. Am. Chem. Soc. [J], 2000, **122**(19): 4843—4844
- [15] Qin C., Wang X. L., Wang E. B., *et al.*. Inorg. Chem. [J], 2005, **44**(20): 7122—7129
- [16] Guo X. D., Zhu G. S., Fang Q. R., *et al.*. Inorg. Chem. [J], 2005, **44**(11): 3850—3855
- [17] Guo X. D., Zhu G. S., Sun F. X., *et al.*. Inorg. Chem. [J], 2006, **45**(6): 2581—2587
- [18] Guo X. D., Zhu G. S., Li Z. Y., *et al.*. Inorg. Chem. [J], 2006, **45**(10): 4065—4070
- [19] Guo X. D., Zhu G. S., Li Z. Y., *et al.*. Chem. Commun. [J], 2006, **30**: 3172—3174
- [20] Millward A. R., Yaghi O. M. J. Am. Chem. Soc. [J], 2000, **127**(51): 17998—17999

## Synthesis, Structure and Properties of a Novel Lanthanide Metal-organic Coordination Polymer with Three-dimensional Open Framework, Tm(BTC)(DMF)(DMSO)

NA Li-Yan<sup>1,2</sup>, JIANG Hui-Ming<sup>2</sup>, YANG Bao-Ling<sup>2</sup>, HAI Hua<sup>2</sup>, NING Gui-Ling<sup>1\*</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116022, China;

2. College of Life Science, Dalian Nationalities University, Dalian 116600, China)

**Abstract** A three-dimensional(3D) lanthanide metal-organic coordination polymer with a three-dimensional open framework, Tm(BTC)(DMF)(DMSO), was synthesized by reaction of the lanthanide ions(Tm<sup>3+</sup>) with 1, 3, 5-benzenetricarboxylic acid (H<sub>3</sub>BTC) in a mixed solution of DMF (*N,N'*-dimethylformamide) and DMSO(dimethyl sulphoxide). This compound crystallizes in a monoclinic space group *P2<sub>1</sub>/n* with unit cell parameters *a* = 1.0801(2) nm, *b* = 1.5550(3) nm, *c* = 1.0906(2) nm,  $\beta$  = 100.401°, *V* = 1.8017(6) nm<sup>3</sup> and *Z* = 4. The compound exhibits one-dimensional channels along the [100] direction and could uptake carbon dioxide at 1 × 10<sup>5</sup> Pa.

**Keywords** Metal-organic coordination polymer; Lanthanide element; Crystal structure; Adsorption

(Ed.: M, G)

(上接第 1430 页)

期刊名称	总被引 频次	影响 因子	即时 指标	文章数	半衰期	期刊名称	总被引 频次	影响 因子	即时 指标	文章数	半衰期
EPISODES	596	2.35	0.029	35	7.3	PROG BIOCHEM BIOPHYS	239	0.191	0	167	4.6
FUNGAL DIVERS	402	2.297	0.326	46	2.8	PROG CHEM	326	0.52	0.044	203	3.3
HIGH ENERG PHYS NUC	399	0.287	0.067	386	3.1	PROG NAT SCI	649	0.531	0.21	214	3.9
J CENT SOUTH UNIV T	130	0.113	0.005	196	3.7	RARE METAL MAT ENG	751	0.251	0.029	666	3.3
J COMPUT MATH	282	0.388	0.048	62	7.1	RARE METALS	157	0.378	0	253	3.7
J COMPUT SCI TECHNOL	190	0.293	0.108	120	3.6	SCI CHINA SER A	873	0.311	0.109	128	8.4
J ENVIRON SCI-CHINA	421	0.395	0.028	213	3.5	SCI CHINA SER B	870	0.617	0.069	58	>10.0
J INFRARED MILLIM W	309	0.755	0.134	112	2.7	SCI CHINA SER C	286	0.533	0.056	71	3.9
J INORG MATER	566	0.377	0.028	246	4.6	SCI CHINA SER D	1118	0.636	0.082	170	4.8
J INTEGR PLANT BIOL	107	0.515	0.085	188	1.4	SCI CHINA SER E	295	0.328	0.056	89	5
J IRON STEEL RES INT	121	0.28	0.021	97	3.6	SCI CHINA SER F	113	0.454	0.102	49	2.9
J MATER SCI TECHNOL	574	0.384	0.127	165	4.1	SCI CHINA SER G	88	0.35	0.088	68	
J RARE EARTH	612	0.368	0.08	339	3.2	SPECTROSC SPECT ANAL	1702	0.666	0.115	590	3.4
J UNIV SCI TECHNOL B	235	0.325	0.055	110	4.1	T NONFERR METAL SOC	669	0.264	0.031	516	3.7
J WUHAN UNIV TECHNOL	291	0.276	0.024	170	4.2	TRANSPORT METRICA	25	1.571	0.273	11	
PLASMA SCI TECHNOL	156	0.331	0.041	171	2.8						