

以 1,2,4,5-苯四甲酸或 1,2,3,4-丁烷四羧酸为配体的金属有机框架的合成、表征及性质

郭征楠^{1,2} 刘 峥^{*,1,2} 魏 席^{1,2} 唐 群^{*,1,2} 黎焕林^{1,2}

(¹ 广西电磁化学功能物质重点实验室, 桂林 541004)

(² 桂林理工大学化学与生物工程学院, 桂林 541004)

摘要: 以 1,2,4,5-苯四甲酸(H₄BETA)与 1,2,3,4-丁烷四羧酸(H₄BTCA)为有机配体,采用溶剂热法,成功合成了 3 个金属有机框架(Metal-Organic Frameworks, MOFs): $[\text{Co}_5(\text{BETA})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**1**)、 $[\text{Zn}_5(\text{BETA})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**2**)和 $[\text{Mn}_2(\text{BTCA})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**), 并利用 X 射线单晶衍射、红外光谱(IR)、荧光光谱(PL)和热重分析(TG/DTG)等测试手段对其进行了表征。单晶结构研究表明 3 个 MOFs 均属于单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群; 框架 **1** 和 **2** 都是由 1,2,4,5-苯四甲酸与五核的金属簇连接形成三维框架结构, 沿 *a* 轴方向具有一维孔道结构, 孔径大小为 0.990 nm×1.307 nm; 框架 **3** 是由 1,2,3,4-丁烷四羧酸与 Mn²⁺ 连接形成 4,8-c 网络的三维框架结构。

关键词: 金属有机框架; 羧酸配体; 合成; 性质

中图分类号: O614.81²; O614.24¹; O614.71¹ **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2015)01-0009-09

DOI: 10.11862/CJIC.2016.028

Syntheses, Characterization and Properties of Metal-Organic Frameworks based on 1,2,4,5-Benzene Tetracarboxylic Acid or 1,2,4,5-Butane Tetracarboxylic Acid

GUO Zheng-Nan^{1,2} LIU Zheng^{*,1,2} WEI Xi^{1,2} TANG Qun^{*,1,2} LI Huan-Lin^{1,2}

(¹Guangxi Key Laboratory of Electrochemical and Magneto-Chemical Functional Materials, Guilin, Guangxi 541004, China)

(²College of Chemical And Biological Engineering, Guilin University Of Technology, Guilin, Guangxi 541004, China)

Abstract: Three Metal-Organic Frameworks (MOFs) materials, namely, $[\text{Co}_5(\text{BETA})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Zn}_5(\text{BETA})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**2**) and $[\text{Mn}_2(\text{BTCA})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**), (H₄BETA=1,2,4,5-benzene tetracarboxylic acid; H₄BTCA=1,2,4,5-butane tetracarboxylic acid), have been solvothermally synthesized, and characterized by X-ray single crystal diffraction, IR spectrum, PL spectrum, and TG/DTG analyses. The results show that the three MOFs belong to monoclinic system, space group $P2_1/n$. Five-nuclear metal clusters in compound **1** and **2** are linked by BETA⁴⁻ ligand to form 3D framework structure, and produce 1D channel with the pore size of 0.990 nm×1.307 nm along the *a* axis. The framework of compound **3** is consisted of Mn²⁺ ions with BTCA⁴⁻ ligands forming 4,8-c network. CCDC: 1409602, **3**; 1409603, **2**; 1409601, **3**.

Keywords: MOFs; carboxylate ligand; synthesis; property

金属-有机框架(Metal-Organic Frameworks, MOFs)^[1] 是一类由有机配体和无机金属单元通过共价键和(或)氢键等形成的从一维到三维的无限网状

结构^[2-3]。目前,已经有大量的 MOFs 材料被合成,主要是以含羧基有机配体为主,或与含氮杂环有机中性配体共同使用。这些 MOFs 材料中多数都具有高

收稿日期:2015-07-28。收修改稿日期:2015-11-16。

国家自然科学基金(No.21266006)和广西自然科学基金(No.2012GXNSFAA053034)资助项目。

*通信联系人。E-mail: lisa4.6@163.com; tangq@glut.edu.cn

的孔隙率和较大的比表面积^[4-7]。因此,在气体吸附、生物医学、光电材料、催化剂^[8-10]等方面具有巨大的应用潜力。1999 年,美国的 Yaghi 教授以对苯二甲酸(1,4-H₂BDC)为配体,合成了 MOF-5^[11]。在随后的几年里他又对 MOF-5 进行了修饰和加工,进一步合成了新一代 IRMOF(Isorecticular Metal-Organic Framework)^[12],在孔径和稳定性方面取得了极大的改善。

MOFs 材料的应用研究领域十分广阔,应用前景十分诱人。而对于 MOFs 的制备,常采用室温挥发法、溶剂(水)热法、扩散法^[13-16]等方法。由于 1,2,4,5-苯四甲酸(H₄BETA)的苯环与羧基在同一平面上,可作为理想的四边形构型连接点,较易形成多孔道 MOFs,此外,通过仔细控制反应条件,部分或完全发生去质子化,更加容易形成高核 MOFs^[17];而 1,2,3,4-丁烷四羧酸(H₄BTCA)的烷链多羧酸框架可任意旋转来构筑多孔 MOFs^[18],比起其他类型的多羧酸配体更加有吸引力和挑战性。

本文采用 H₄BETA 和 H₄BTCA 为配体,Co、Zn、Mn 为中心离子,利用水热法合成了 3 个 MOFs 材料,并获得了单晶。通过 X 射线单晶衍射、元素分析、红外光谱(IR)、荧光光谱(PL)和热重分析(TG/DTG)等技术对合成的 MOFs 材料的晶体结构、谱学性质和热稳定性进行表征。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

日本 Hitachi 公司 F-4600 荧光分光光谱仪;美国 Perkin-Elmer 2400 CHN 元素分析仪;日本岛津公司 Shimadzu FTIR-8400 红外光谱仪;德国耐驰公司 STA-449 热分析仪;德国 Bruker 公司 Bruker SMART APEX CCD 单晶衍射仪。六水合硝酸钴、氯化锰、硝酸锌、H₄BETA、H₄BTCA 均为分析纯试剂。

1.2 合成

1.2.1 $[\text{Co}_5(\text{BETA})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**1**)的合成

将含有 0.2 mmol Co(NO₃)₂·6H₂O、0.2 mmol H₄BETA 的 15 mL 水溶液在室温下磁力搅拌 30 min,并用氨水调节 pH 值至 7~8 之间,继续搅拌 30 min,然后将烧杯中的混合液转移到 25 mL 带有聚四氟乙烯衬底的水热反应釜中,加热到 140 °C 晶化 72 h。程序降温至 100 °C,保温 10 h,自然冷却至室温,有粉色针状晶体生成,过滤,自然晾干后收集样品。产率 71%。元素分析按 Co₅C₂₀O₃₀H₃₀ 计算的理论值(%):C, 22.98; H, 2.89; 实验值(%):C, 22.91; H, 2.82。

1.2.2 $[\text{Zn}_5(\text{BETA})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**2**)的合成

2的合成与 **1**类似,只是将 Co(NO₃)₂·6H₂O 换为 Zn(NO₃)₂·6H₂O。无色针状晶体,产率 75%。元素分析按 Zn₅C₂₀O₃₀H₃₀ 计算的理论值(%):C, 22.29; H, 2.81; 实验值(%):C, 22.16; H, 2.87。

1.2.3 $[\text{Mn}_2(\text{BTCA})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**)的合成

3的合成与 **1**类似,只是将 Co(NO₃)₂·6H₂O 换为 MnCl₂·4H₂O,将配体换为 H₄BTCA。无色块状晶体,产率 68%。元素分析按 Mn₂C₈O₁₂H₁₀ 计算的理论值(%):C, 23.55; H, 2.47; 实验值(%):C, 23.64; H, 2.53。

1.3 晶体结构测定

选取尺寸分别为 0.15 mm×0.10 mm×0.09 mm (**1**)、0.17 mm×0.14 mm×0.11 mm (**2**)和 0.21 mm×0.20 mm×0.19 mm (**3**)的晶体,用 Bruker SMART APEX CCD 单晶衍射仪依次收集数据。采用经石墨单色化的 Mo K α 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$),用 φ - ω 扫描模式分别在 5.96°~58.22°、5.7°~58.26°、6.0°~50.18°(2 θ)范围内于 293(2) K 收集衍射点,衍射强度数据用 SADABS 程序进行经验吸收校正^[19]。结构用 SHELXS-97 程序通过直接法解出^[20],对非氢原子及其各向异性温度因子用 SHELXL-97 程序进行全矩阵最小二乘法修正^[21]。所有氢原子均为理论加氢。有关晶体学和结构修正数据见表 1。

CCDC:1409602,**1**; 1409603,**2**; 1409601,**3**。

表 1 化合物 1、2、3 的晶体学数据
Tab.1 Crystal data of compound 1, 2 and 3

Compound	1	2	3
Empirical formula	Co ₅ C ₂₀ O ₃₀ H ₃₀	Zn ₅ C ₂₀ O ₃₀ H ₃₀	Mn ₂ C ₈ O ₁₂ H ₁₀
Formula weight	1 045.10	1 077.48	408.03
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>

Continued Table 1

<i>a</i> / nm	0.741 20(2)	0.743 74(2)	0.823 65(6)
<i>b</i> / nm	1.646 66(3)	1.642 83(3)	1.228 68(8)
<i>c</i> / nm	1.450 28(3)	1.455 30(3)	1.305 41(6)
β / (°)	95.352(2)	94.837(2)	98.345(6)
<i>V</i> / nm ³	1.762 36(7)	1.771 81(7)	1.300 9(14)
<i>Z</i>	2	2	4
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.678 72	1.730	2.063
<i>F</i> (000)	870.0	900.0	840
GOF	1.068	1.028	1.075
μ / mm ⁻¹	2.383	3.414	1.997
Reflections collected	8 154	8 454	4 495
<i>R_{int}</i>	0.026 3	0.025 5	0.025 9
Observed reflections	3 393	3 373	1 956
Data, restraints, parameters	4 053, 0, 214	4 074, 0, 214	2 329, 3, 211
<i>R</i> ₁ ^a [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.034 9	0.033 5	0.050 3
<i>wR</i> ₂ ^b [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.099 2	0.090 4	0.146 2
<i>R</i> ₁ (all data)	0.042 7	0.042 3	0.066 2
<i>wR</i> ₂ (all data)	0.103 8	0.094 0	0.164 5

^a $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; ^b $wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$

2 结果与讨论

2.1 晶体结构描述

晶体结构分析表明化合物 **1** 和 **2** 同构, 属于单斜晶系, *P*2₁/*n* 空间群, 这里以化合物 **1** 为例来描述

晶体结构。化合物 **1** 的部分键长键角见表 2、表 3。图 1 为化合物 **1** 的晶体结构图, 图 2 为配位多面体图, 图 3 为化合物 **1** 的拓扑结构图。由图 1 和图 2 可见, 每 1 个钴离子与 6 个氧结合, 钴离子配位数为 6, 并通过三桥联的氧原子连接形成八面体对称空间构型

表 2 化合物 **1** 的主要键长(nm)和键角(°)

Table 2 Selected bond lengths(nm) and bond angles(°) for compound **1**

Co1-O5	0.205 9	Co1-O1	0.207 41	Co1-O11	0.212 58
Co2-O1	0.201 93	Co2-O6	0.206 2	Co2-O2	0.207 3
Co2-O7	0.211 8	Co2-O8	0.212 7	Co2-O9B	0.234 8
Co3-O3	0.205 7	Co3-O9	0.206 7	Co3-O1	0.209 2
Co3-O11	0.212 6	Co3-O10	0.220 0		
O1-Co2-O2	99.17(8)	O1-Co2-O8	142.87(8)	O6-Co2-O9B	156.92(9)
O6-Co2-O2	85.93(10)	O6-Co2-O8	99.13(10)	O2-Co2-O9B	89.85(9)
O1-Co2-O7	96.28(8)	O2-Co2-O8	85.84(9)	O7-Co2-O9B	93.36(9)
O6-Co2-O7	85.15(11)	O7-Co2-O8	83.00(9)	O8-Co2-O9B	57.89(7)
O4-Co3-O3	97.14(10)	O9-Co3-O1	96.21(8)	O4-Co3-O10	80.96(11)
O4-Co3-O9	170.91(10)	O4-Co3-O11	90.36(9)	O3-Co3-O10	83.1(1)
O3-Co3-O9	88.44(9)	O3-Co3-O11	171.66(9)	O9-Co3-O10	92.66(10)
O4-Co3-O1	90.38(9)	O9-Co3-O11	84.58(8)	O1-Co3-O10	171.03(9)
O3-Co3-O1	95.79(9)	O1-Co3-O11	80.47(8)	O11-Co3-O10	101.75(9)

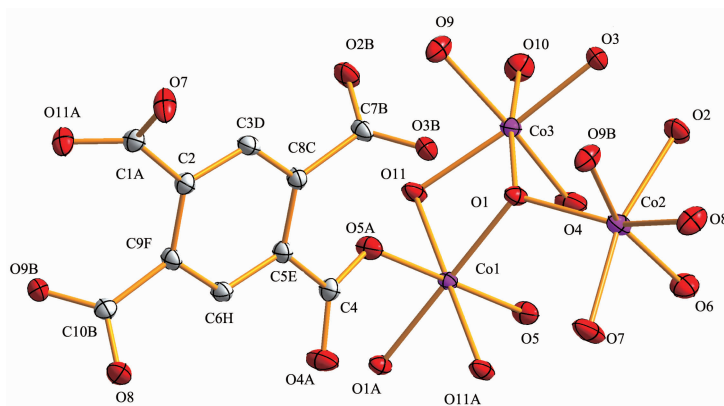
Symmetry code: B :1-*x*, -*y*, 1-*z*

表 3 化合物 3 的主要键长(nm)和键角(°)

Table 3 Selected bond lengths(nm) and bond angles (°) for compound 3

Mn1-O3	0.213 3	Mn1-O10	0.215 2	Mn1-O5	0.220 1
Mn1-O1	0.221 6	Mn1-O4	0.222 4	Mn1-O6H	0.224
Mn2-O9	0.213 4	Mn2-O11	0.217 3	Mn2-O8	0.217 5
Mn2-O2	0.222 2	Mn2-O7	0.224 9	Mn2-O1	0.235 5
O3-Mn1-O1	88.48(13)	O5-Mn1-O4	88.26(17)	O1-Mn1-O6H	87.09(13)
O10-Mn1-O1	85.20(13)	O1-Mn1-O4	170.04(14)	O4-Mn1-O6H	99.33(14)
O9-Mn2-O11	83.56(17)	O8-Mn2-O2	174.34(13)	O9-Mn2-O1	163.36(15)
O9-Mn2-O8	90.62(16)	O9-Mn2-O7	139.75(16)	O11-Mn2-O1	79.81(14)
O11-Mn2-O8	86.98(14)	O11-Mn2-O7	136.36(15)	O8-Mn2-O1	89.20(13)
O9-Mn2-O2	88.90(15)	O8-Mn2-O7	87.42(13)	O2-Mn2-O1	92.87(12)
O11-Mn2-O2	98.57(13)	O2-Mn2-O7	89.31(13)	O7-Mn2-O1	56.86(12)

Symmetry codes: H: 0.5-x, -0.5+y, 0.5-z



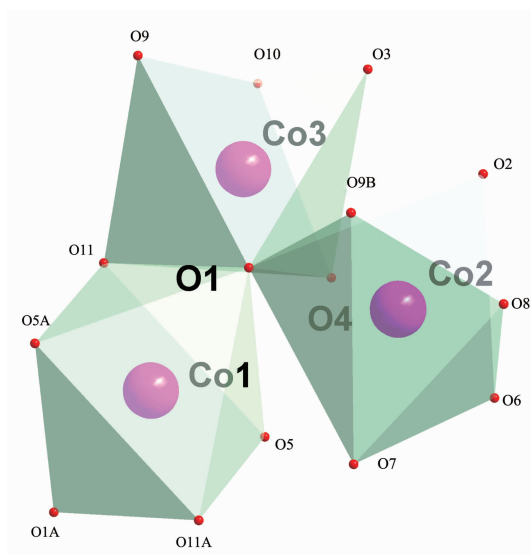
Symmetry codes: A: 2-x, -y, 1-z; B: 1-x, -y, 1-z; C: x+1, y, z; E: 5 x-1, y, z; F: -x+5/2, y+1/2, -z+3/2; H: -x+5/2, y-1/2, -z+3/2

图 1 化合物 1 的晶体结构图(50%椭球概率)

Fig.1 Crystal structure of the compound 1 shown as 50% thermal ellipsoid probability

的五核钴簇。5 个钴离子有 3 种不同的配位环境(如图 2),中心离子 Co1 的配位环境中,O1 和 O1A 来自水中的氧,O5、O5A 和 O11、O11A 来自 BETA⁴⁺上的羧基氧;在 Co2 的配位环境中,O1、O6 来自于水中的氧,O2、O7、O8、O9B 来自于 BETA⁴⁺的羧基氧;Co3 的配位环境中,O1、O10 来自于羟基中的氧或配位水,O3、O4、O9、O11 来自于 BETA⁴⁺上的羧基氧。由表 1 可知,Co-O 的配位键长中最长为 0.234 8 nm,最短为 0.202 6 nm,与文献报道的含钴-羧基单元的化合物键长相符^[22]。由图 3 可见,1 以五核钴簇为金属节点,以 BETA⁴⁺为连接器,采用四连接方式,形成 1,6-c 网络,其拓扑符号为{4⁴; 6³}。化合物 1 沿 a 轴方向具有 1D 孔道,孔径大小为 0.990 nm×1.307 nm,里面填充大量结晶水分子。

化合物 3 的部分键长键角见表 3。图 4 为化合物 3 的晶体结构图,图 5 为配位多面体图,图 6 为化合物 3 的拓扑结构图。由图 4 和图 5 可知,该化合物为多齿配位化合物。在化合物 3 中,Mn 有 2 种配位环境,Mn1 与 6 个氧结合形成六配位的八面体结构,Mn2 与 5 个氧原子结合形成六面体结构。在 Mn1 的配位环境中,O4、O5 来自于水中的氧,O1、O3、O6H、O10 来自 BTCA⁴⁺羧基氧;在 Mn2 的配位环境中,O2、O7、O8、O9 自于 BTCA⁴⁺中的羧基氧,O11 来自水中氧。由表 3 可知,Mn-O 的键长中最长为 0.235 5 nm,最短为 0.213 3 nm,与文献报道的含锰-羧基单元的化合物键长相符^[24]。由图 6 可以看出,3 以 Mn1 和 Mn2 为金属节点,以 BTCA⁴⁺为连接器,采用八连接方式,形成 4,8-c 网络,其拓扑符号



Symmetry codes: A : $2-x, -y, 1-z$; B : $1-x, -y, 1-z$

图 2 化合物 1 中 Co^{II} 的配位多面体图

Fig.2 Coordination polyhedron for Co^{II} in 1

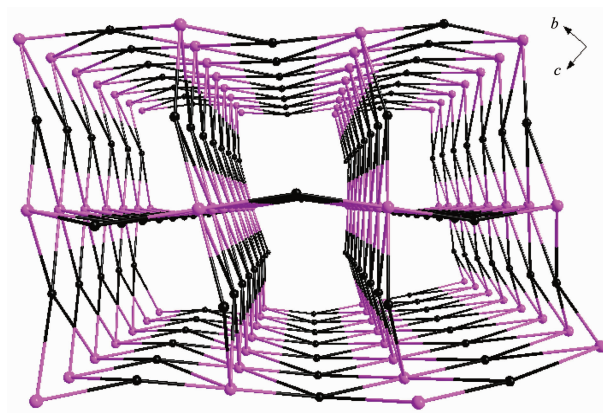
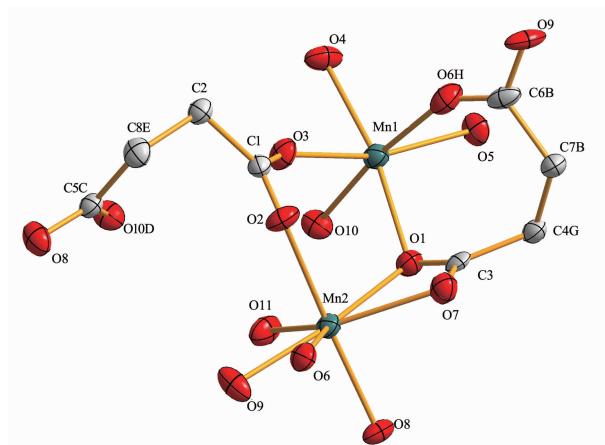


图 3 化合物 1 和 2 的拓扑结构图

Fig.3 Topological net of compound 1 and 2



Symmetry codes: B : $0.5-x, 0.5+y, 0.5-z$; D : $-0.5-x, -0.5+y, 0.5-z$; E : $-0.5+x, 0.5-y, -0.5+z$; G : $-x, 1-y, -z$; H : $0.5-x, -0.5+y, 0.5-z$

图 4 化合物 3 的晶体结构图(50%椭球概率)

Fig.4 Crystal structure of compound 3 shown as 50% thermal ellipsoid probability

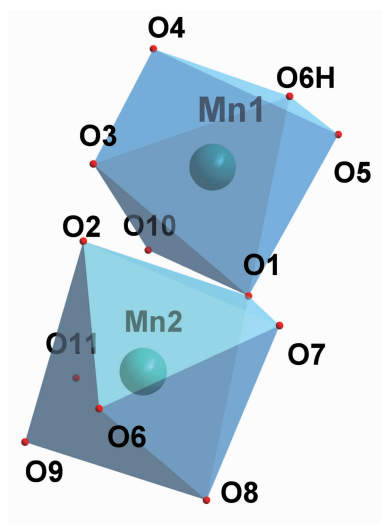
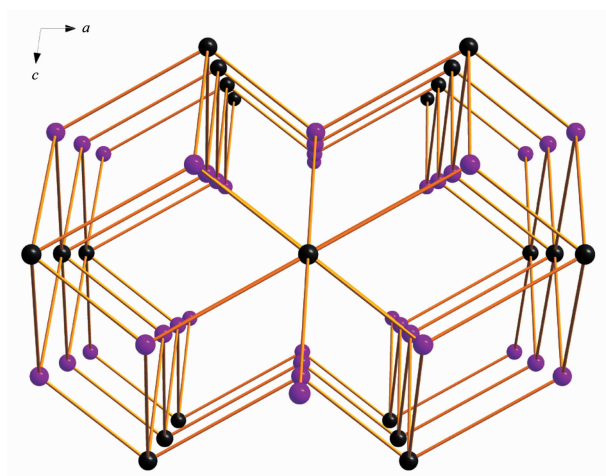
图 5 Mn^{II} 的配位多面体图Fig.5 Coordination polyhedron for Mn^{II} 

图 6 化合物 3 的结构拓扑图

Fig.6 Topological net of compound 3

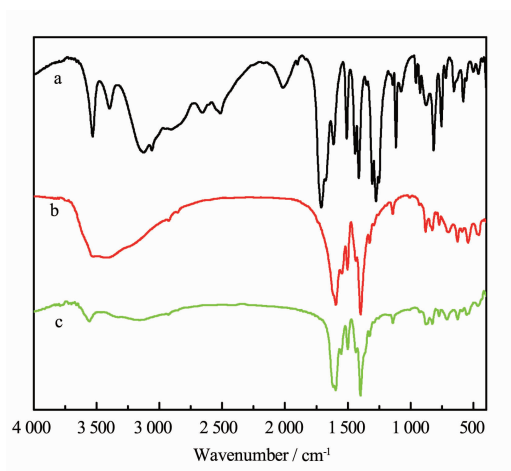
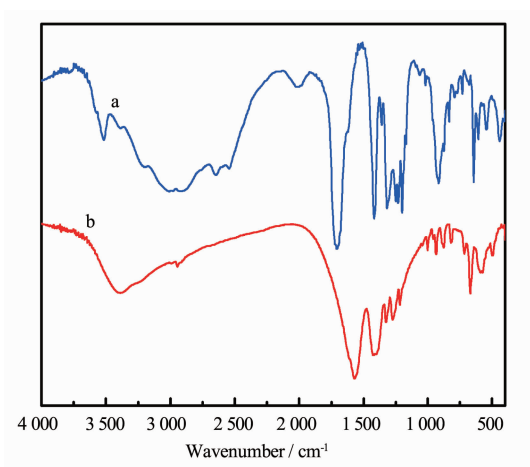
为 $\{4^{12}; 6^{12}; 8^4\}\{4^6\}^2$ 。

2.2 红外光谱表征

配体 $\text{H}_4\text{BETA}(\text{a})$ 与化合物 **1**(b), **2**(c) 的红外光谱如图 7 所示。3 种物质均在 $3\,000\text{ cm}^{-1}$ 附近出现苯环 C-H 伸缩振动峰, 在 $870\sim 855\text{ cm}^{-1}$ 出现 H_4BETA 四取代苯的 C-H 面外弯曲振动; H_4BETA 在 $3\,560\sim 3\,500\text{ cm}^{-1}$ 出现羧基中的 O-H 伸缩振动吸收峰, 化合物 **1** 中此峰位移至 $3\,419.9\text{ cm}^{-1}$ 处, 化合物 **2** 中此峰位移至 $3\,550\text{ cm}^{-1}$ 处; H_4BETA 中在 $1\,400\text{ cm}^{-1}$ 附近出现羧基中 O-H 弯曲振动吸收峰, 在化合物 **1** 中此峰位移至 $1\,397.5\text{ cm}^{-1}$, 化合物 **2** 中此峰位移至 $1\,383\text{ cm}^{-1}$; H_4BETA 在 $1\,720\text{ cm}^{-1}$ 附近出现羧基中的 C=O 伸缩振动吸收峰, 在

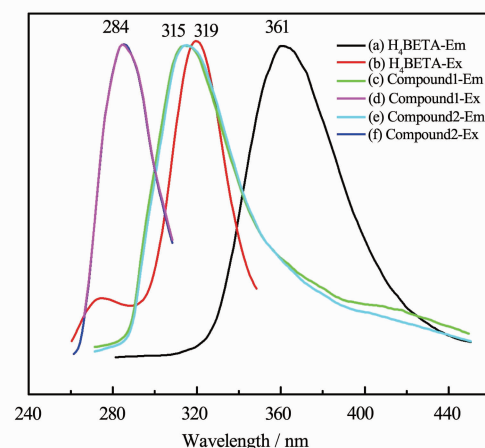
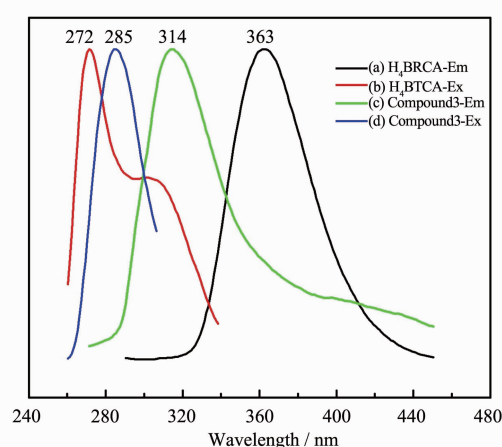
化合物 **1** 中此峰位移至 $1\,594.5\text{ cm}^{-1}$, 化合物 **2** 中此峰位移至 $1\,587\text{ cm}^{-1}$, 表明羧基参与了钴离子的配位; 化合物 **1** 与化合物 **2** 分别在 659 与 820 cm^{-1} 附近出现 Co-O 键和 Zn-O 键吸收峰, 进一步说明氧原子参与了配位^[25-26]。

配体 $\text{H}_4\text{BTCA}(\text{a})$ 与化合物 **3**(b) 的红外光谱如图 8 所示。由图可知, H_4BTCA 在 $3\,300\sim 2\,500\text{ cm}^{-1}$ 出现羧基中的 O-H 伸缩振动吸收峰, 在化合物 **3** 中此峰移至 $3\,417\text{ cm}^{-1}$ 附近; H_4BTCA 在 $1\,700\sim 1\,680\text{ cm}^{-1}$ 和 $950\sim 890\text{ cm}^{-1}$ 出现 C=O 伸缩振动和羟基面外弯曲振动, 化合物 **3** 中两峰分别移至 $1\,573$ 和 $1\,389\text{ cm}^{-1}$ 附近; 化合物 **3** 在 671 cm^{-1} 附近出现 Mn-O 键吸收峰, 也说明氧原子参与了配位^[27]。

a: H₄BETA; b: compound **1**; c: compound **2**图 7 化合物 **1**, **2** 与 H₄BETA 的红外谱图Fig.7 Infrared spectra for compound **1**, **2** and H₄BETAa: H₄BTCA; b: compound **3**图 8 化合物 **3** 与 H₄BTCA 的红外光谱图Fig.8 Infrared spectra for compound **3** and H₄BTCA

2.3 荧光性质测定

配体 H₄BETA(a, b)、化合物 **1**(c, d)与化合物 **2**(e, f)的荧光发射(Em)和激发(Ex)光谱如图 9 所示。其中 H₄BTA 的最大发射波长 $\lambda_{Em}=361$ nm,这可以归属为 $\pi^*\rightarrow\pi$ 的电子跃迁;化合物 **1** 和 **2** 的最大发射波长相同, $\lambda_{Em}=315$ nm, 较配体发生了 46 nm 的蓝移,可能是因为配体与金属离子键合后,其扭转的构型限制了弛豫跃迁。化合物 **1** 和 **2** 的荧光光谱几乎重合,说明化合物的发光主要是基于配体本身的发光。配体 H₄BTA 的最大激发波长 $\lambda_{Ex}=319$ nm,斯托克斯位移 $\Delta V=42$ nm; 化合物 **1** 和 **2** 的最大激发波长 $\lambda_{Ex}=284$ nm,斯托克斯位移 $\Delta V=31$ nm,相较于配体,化合物 **1** 和 **2** 的斯托克斯位移更小,荧光效率更高。

图 9 H₄BETA (a, b)与化合物 **1**(c, d), **2** (e, f)的发射和激发光谱Fig.9 Emission and excitation spectra for H₄BETA (a, b), compound **1**(c, d) and compound **2**(e, f)图 10 H₄BTCA (a, b)与化合物 **3**(c, d)的发射和激发光谱Fig.10 Emission and excitation spectra for H₄BTCA (a, b) and compound **3** (c, d)

配体 H₄BTCA(a, b)与化合物 **3**(c, d)的荧光发射(Em)和激发(Ex)光谱如图 10 所示。其中 H₄BTCA 的最大发射波长 $\lambda_{Em}=363$ nm,这可以归属为 $\pi^*\rightarrow\pi$ 的电子跃迁;化合物 **3** 的 $\lambda_{Em}=314$ nm,较配体发生了 49 nm 的蓝移,可能是因为配体与金属离子键合后,其扭转的构型限制了弛豫跃迁;配体 H₄BTCA 的最大激发波长 $\lambda_{Ex}=272$ nm,斯托克斯位移 $\Delta V=91$ nm,化合物 **3** 的最大激发波长 $\lambda_{Ex}=285$ nm,斯托克斯位移 $\Delta V=29$ nm,相较于配体,化合物 **3** 的斯托克斯位移更小,荧光效率更高。

2.4 热稳性测定

化合物 **1** 的 TG/DTG 曲线如图 11(b)所示。由图

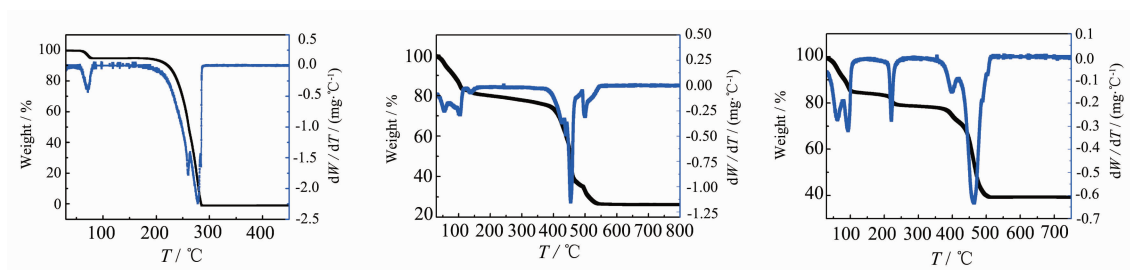


图 11 (a)H₄BETA 的 TG/DTG 曲线;(b)化合物 **1** 的 TG/DTG 曲线;(c)化合物 **2** 的 TG/DTG 曲线

Fig.11 (a) TG/DTG curves for H₄BETA; (b) TG/DTG curves for compound **1**; (c) TG/DTG curves for **2**

可以看出,在 100 °C 化合物 **1** 有失重,失重率是 17.34%,这归属于化合物 **1** 中结晶水脱除(理论值 17.13%)。随后 TG 曲线下降缓慢,100 至 380 °C 之间失重 7.1%,归属于配位水分子和羟基的失去(理论值 6.66%)。当温度达到 380 °C 后,化合物 **1** 的骨架开始分解,580 °C 左右时,化合物 **1** 失重完全,此时质量剩余率为 26.93%,残渣主要为金属 Co 的氧化物(理论值 28.04%),这部分失重可以归属于配体 BETA⁴⁺ 的分解。与图 11(a)中的配体相比,H₄BETA 形成 MOFs 材料后,热稳定性有所提高。

由于化合物 **2** 与 **1** 同构,其热稳定性也相似,其 TG/DTG 曲线如图 11(c)所示。由图可以看出从室温到 100 °C 左右区间中,失重率为 15.16%,这一部分的失重主要为化合物 **2** 中的结晶水脱除(理论值

16.62%)。100~380 °C,为化合物 **2** 的第 2 次失重,失重 7.28%,归属为化合物 **2** 中的配位水分子和羟基的失去(理论值 6.55%);当温度达到 385 °C 左右时,化合物 **2** 的骨架开始瓦解,直至 513 °C 左右时分解完全,此时剩余 38.85%左右,残渣主要为 ZnO(理论值 37.56%)。H₄BETA 形成 MOFs 材料 **2** 后,热稳定性也有所提高。

化合物 **3** 的 TG/DTG 曲线如图 12(b)所示。由图可知,在室温至 100 °C 之间失重率是 4.96%,这可能是失去结晶水(理论值 4.46%)。随后 TG 曲线出现缓慢下滑,在温度达到 413 °C 左右时,迅速失重,当温度达到 472 °C 左右时,质量下降的速率达到最大,此时质量分数为 64.83%左右,到 800 °C 样品仍未分解完全,而 H₄BTCA 在 350 °C 左右基本分解完全(图 12(a))。

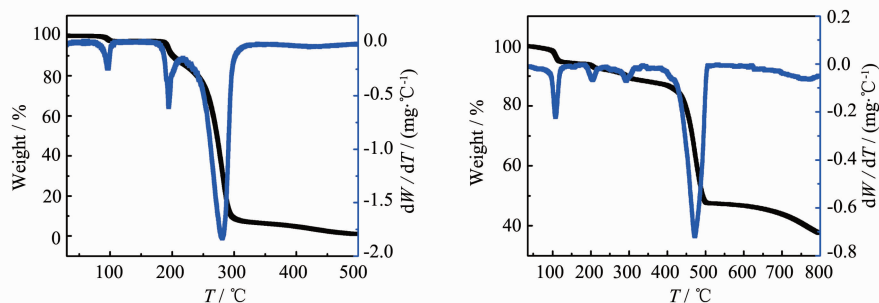


图 12 (a)H₄BTCA 的 TG/DTG 曲线;(b)化合物 **3** 的 TG/DTG 曲线

Fig.12 (a) TG/DTG curves for H₄BTCA; (b) TG/DTG curves for compound **3**

3 结 论

本文选用 H₄BETA 或 H₄BTCA 为有机配体,合成得到 3 个结构新颖的 MOFs 材料。化合物 **1** 和 **2** 是同构的,是由五核金属簇连接有机配体 BETA⁴⁺ 形成三维孔道结构,并具有一维孔道。化合物 **3** 由锰离子与 BTCA⁴⁺ 连接形成框架结构,无明显的孔道。化合物 **1**、**2** 和 **3** 的荧光光谱研究表明其荧光主要是基于配体本身的发光,发射光谱的蓝移可能是因为配体与金属离子键合后,其扭转的构型限制了弛豫跃

迁。同时,随着配体与金属离子间配位键的形成,增强了体系的刚性,提高了荧光的效率。

参考文献:

- [1] Li H L, Eddaoudi M, Yaghi O M, et al. *Nature*, **1999**,**402**: 276-279
- [2] Janiak C, Vieth J K. *New J. Chem.*, **2010**,**34**(11):2366-2388
- [3] Ferey G. *Chem. Soc. Rev.*, **2008**,**37**(1):191-214
- [4] Yuan D Q, Getman R B, Wei Z W, et al. *Chem. Commun.*,

- 2012,48**(27):3297-3299
- [5] Wen L, Cheng P, Lin W B. *Chem. Commun.*, **2012,48** (23): 2846-2848
- [6] Park H J, Suh M P. *Chem. Commun.*, **2012,48** (28):3400-3402
- [7] Hou C, Liu Q, Lu Y, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2012,152**:96-103
- [8] Yang J F, Yu Q H, Zhao Q, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2012,161**:154-169
- [9] Eckhardt S, Brunetto P S, Gragnon J. *Chem. Rev.*, **2013,113** (7):4708-4754
- [10] Wang C, Volotskova O, Lu K D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014, 136**(17):6171-6174
- [11] Deng H X, Doonan C J, Furukawa H, et al. *Science*, **2010,327** (5967):846-850
- [12] Eddaoudi M, Kim J, Rosi N, et al. *Science*, **2002,295**(5554): 469-472
- [13] NA Li-Yan(那立艳), JIANG Hui-Ming(姜慧明), YANG Bao-Ling(杨宝灵), et al. *Chem. J. Chinese Universities* (高等学校化学学报), **2007,28**(8):1437-1439
- [14] Senkovska I, Hoffmann F, Froba M, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2009,122**(1/2/3):93-98
- [15] Liang Y C, Cao R, Su W P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000, 39**(18):3304-3307
- [16] Jiang D M, Mallat T, Meier D M. *J. Catal.*, **2010,270**(1):26-33
- [17] Pau D G, Oscar F, Lauar C D, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2013,13**(11):4735-4745
- [18] Liu Y Y, Ma J F, Yang J, et al. *CrystEngComm*, **2008,10**(7): 894-904
- [19] Sheldrick G M. *SADABS*, University of Göttingen, Germany, **1994**.
- [20] Sheldrick G M. *SHELX-97, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [21] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [22] Zhang C L, Li Y L, Wang T, et al. *Chem. Commun.*, **2015,51** (29):8338-8341
- [23] Cui S X, Zhang J P, Wang L, et al. *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2005,61**(7):o2193-o2195
- [24] ZHANG Shao-Hua(张少华), YANG Ying-Qun(杨颖群), KUANG Yun-Fei(匡云飞). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013,29**(1):138-142
- [25] Zheng M X, Gao X J, Zhang C L, et al. *Dalton Trans.*, **2015,44**(10):4751-4758
- [26] WANG Rui(王锐). *J. Liaoning Shihua University* (辽宁石油化工大学学报), **2007,27**(4):24-27
- [27] Kono S, Wang Y J, Tang L M. *Polym. Adv. Technol.*, **2009,20**(6):558-565