

The Hydrothermal Synthesis of Porous Material MOF Based on the CMIA-Cd

Chen Feng, Ning Zhang, Liying Fu, Zhendong Feng, Fengchun Wang*

Faculty of Chemistry, Tonghua Normal University, Tonghua Jilin
Email: *Wangfc0608@163.com

Received: Jul. 30th, 2017; accepted: Aug. 16th, 2017; published: Aug. 24th, 2017

Abstract

In this paper, pyridine carboxylic acid ligands CMIA and transition meta Cd, thermal reaction with a solvent were used to build a new stable three-dimensional pore MOF materials. Structural analysis shows that the compound belongs to the monoclinic system, space group are $P2_1/n$, $a = 8.1153(4) \text{ \AA}$, $b = 22.3470(9) \text{ \AA}$, $c = 25.348(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 99.4500(10)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 3151.4(2) \text{ \AA}^3$, and IR analysis was used to explore the MOFs interaction and stability.

Keywords

CMIA Ligands, Cadmium Complexes, Transition Metal-Organic Frameworks

基于CMIA-Cd构建的MOF孔材料的溶剂热合成

冯晨, 张宁, 付丽影, 冯振东, 王凤春*

通化师范学院, 化学学院, 吉林 通化
Email: *Wangfc0608@163.com

收稿日期: 2017年7月30日; 录用日期: 2017年8月16日; 发布日期: 2017年8月24日

摘要

本论文利用羧酸类配体CMIA和Cd, 利用溶剂热反应, 构筑了一个新的稳定的三维MOF孔道材料。结构分析表明该配合物属单斜晶系, 空间群均为 $P2_1/n$, $a = 8.1153(4) \text{ \AA}$, $b = 22.3470(9) \text{ \AA}$, $c = 25.348(3) \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 99.4500(10)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 3151.4(2) \text{ \AA}^3$, 并利用红外分析探讨了框架的相互作用。

*通讯作者。

文章引用: 冯晨, 张宁, 付丽影, 冯振东, 王凤春. 基于CMIA-Cd构建的MOF孔材料的溶剂热合成[J]. 分析化学进展, 2017, 7(3): 196-202. DOI: /10.12677/aac.2017.73025

关键词

CMIA配体, 镉配合物, 金属-有机框架

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

金属有机配位聚合物是指由有机配体连接金属节点所形成的具有高度规整结构的无机有机杂化合物[1] [2] [3]。配位聚合物展示出多样的空间几何结构, 包括无限的一维链状结构, 二维层状结构, 及三维骨架结构, 其中三维骨架中带有稳定孔道结构的化合物也被称为金属有机骨架(MOF)。并且功能性基团的引入也赋予了配合物多样的物理化学性能, 如发光、催化、气体存储、磁性等[2] [3] [4] [5] [6]。近年来制备带有新颖拓扑结构和优异物理性能的配合物晶体材料已成为无机化学学科研究的一个热点领域[7] [8] [9] [10]。

近几年来, 研究者利用 MOF 良好的吸附能力、分离性能和光催化能力, 对水相中多种物质的分离进行深入研究, 并显示出很好的处理效果, 为废掉的污水的净化技术提供了新的技术储备信息[11] [12] [13] [14] [15]。在组建 MOF 的过程中大多采用刚性的羧酸配体, 例如间苯二甲酸、均苯三甲酸、5-羟基邻苯二甲酸等线性的桥联接配体。一般情况下 MOF 不是很稳定, 难以得到持久性的孔道, 如果配体中含有羧基等其他配位基团, 可以支撑出稳定的框架, 从而得到稳定多孔的 MOF。

我们前期合成了同时含三个羧基的配体 5-苄氧基甲基二甲酸{5-(carboxymethoxy)isophthalic acid, 简称 CMIA}。CMIA 结构类似于与均苯三甲酸, 但苯环上多含有一个羧基, 两端含有羧基, 是一个 V 型的半刚性配体, 或许可以成为很好的二连接构筑。CMIA 同时也具有氢键, 通过氢键和 π - π 堆积作用形成高维的三维网状结构[16], 使得 CMIA 具有形成多样的配位形式和丰富的超分子结构的能力。

镉的用途非常广泛, 在冶金、化工、电子、电池、农业等部门都有不可替代的应用, 镉的化合物曾广泛用于制造(黄色)颜料、塑料稳定剂、(电视映像管)荧光粉、杀虫剂、杀菌剂、油漆等, 除此之外, 镉配合物往往具有荧光效应, 镉的 MOF 往往具有荧光发射, 从而可能应用在荧光传感器方面。

基于以上理论, 本论文采用配体 CMIA 和 Cd 反应, 结合溶剂热反应, 合成了一个新的稳定的超分子 MOF 孔道材料。

2. CMIA 镉配合物的合成过程

2.1. 试剂与仪器

合成配合物实验所需试剂与仪器如表 1。

2.2. Cd(CMIA)(phen)₂(H₂O)₂·2H₂O(1)的合成

称取 CMIA 0.0050 g (0.02 mmol), Cd(NO₃)₂·4H₂O 0.0100 g (0.03 mmol), phen (0.0053 g, 0.27 mmol) 溶于 1 mL N,N-二甲基乙酰胺(DMA)中, 搅拌后将溶液装入 5 mL 封口玻璃容器当中, 在 100℃下加热晶化两天, 然后以每小时 10℃的速度缓慢降到室温, 得到无色块状晶体。经清洗三次后过滤收集。产率约为 0.8% (Cd(NO₃)₂·4H₂O 计算)。

Table 1. Reagent and instrument
表 1. 试剂与仪器

仪器名称	型号	生产单位
小药瓶		
电子分析天平	AX224ZH	西杰公司
台式显微镜	LI00 EV560II	南京先欧仪器制造有限公司
干燥箱	DH6000BE	上海琅环实验设备有限公司
元素分析仪	Perkin-Elmer 2400LS II	苏州瑞优特仪器设备有限公司
红外光谱仪	FTIR920	天津市光学仪器厂
单晶衍射仪	Bruker D8 QUEST ECO	BRUKER BIOSPIN
phen	A.R.	大连水产药业有限公司
CMIA	A.R.	实验室自制
DMA	A.R.	国药集团化学试剂有限公司

3. CMIA 镧配合物的表征

3.1. 晶体学数据的测定

化合物 1 的晶体 X-射线衍射数据是在 Bruker D8 QUESTO 单晶衍射仪上进行, 石墨单色器, Mo-K α 射线, ω -scan 方式扫描, 测试温度 293.2 K。晶体结构均利用 Win-GX 和 SHELXTL 程序, 采用直接法解析, 并且用最小二乘法 F^2 精致修改。化合物中的主体框架中的所有非氢原子采用各项异性修正, 碳原子采用理论加氢方式。对于孔道内高度无序的客体分子, 部分碳原子采用各项同性修正。对于化合物 1, 由于孔道内的溶剂高度无序, 利用 SQUEEZE 程序扣除掉部分溶剂分子后进行修正[11]。孔道的孔隙率采用 Platon 进行计算。化合物 1 的晶体学数据见表 2, 选择性的键长键角数据见表 3。

3.2. 化合物 1 的晶体结构

单晶 X-射线研究表明该化合物是一个通过超分子作用形成的具有一定稳定性的单分子配合物。表 2 中列出了选择性键长和键角, 与相关化合物一致。在该化合物的基本建筑单元中(图 1), 包含一个 CMIA, 一个金属镧, 两个邻菲罗啉, 一个配位水以及两个晶格水。镧(II)中心为标准的六配位八面体构型。每一个镧(II)中心与来自一个 CMIA 侧链上的羧基的一个氧原子(O1)、两个邻菲罗啉的四个氮原子配位、一个水分子配位, 从而完成六配位变形八面体的配位模式。CMIA 配体的一个羧基采用单齿配位模式与一个镧(II)配位, 另外两个羧基未参加配位, 邻菲罗啉以最常见螯合模式与一个镧(II)配位, 从而整个化合物为单分子结构。

从空间堆积方式来看, 如图 1, 每个镧(II)中心通过桥联羧基和桥联水分子通过超分子作用连接相邻的镧(II)中心, 形成稳定的超分子网络。配合物沿着 b 轴方向无限伸展, 如图 2, CMIA 配体向四个垂直方向伸展, 每个 CMIA 连接一个或两个镧(II)中心, 与邻近的镧(II)簇连接, 从而构成稳定的三维孔道框架。框架沿 c 轴方向含有小的孔道。以孔道内对角线相对的最近两个原子计, 孔道直径为 3.5 Å。孔道内填充了高度无序的水分子。但由于该配合物不是三维框架, 该孔道不具有持久的稳定性。

我们发现尽管框架的孔道是由超分子形成的, 可是该框架却比较稳定。从结构上看, 每个单配合物单分子之间是交错结构, 彼此间挤在一起, 形成强烈的 π - π 堆积作用, 向任何方向均难以移动, 所以框架稳定。其框架的稳定性也被实验所证明。

Table 2. Crystal data and structure refinement for compound **1**
表 2. 化合物 **1** 的晶体学数据

化合物	1
Empirical formula	C ₁₇ H ₁₄ Cd _{0.50} N ₂ O ₅
Formula weight	382.50
Temperature	296(2) K
Crystal system	Triclinic
Space group	P ₂₁ /n
a (Å)	8.1153(4)
b (Å)	22.3470(9)
c (Å)	17.6160(7)
α (°)	90
β (°)	99.4500(10)
γ (°)	90
Volume	3151.4(2)
Z	8
Density (calculated)	1.612 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.761 mm ⁻¹
F(000)	1552
Theta range for data collection	2.703 to 28.342
Reflections collected	25721
Independent reflections	7605 [R(int) = 0.0243]

$$^a R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o| ; ^b wR2 = \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)]^{1/2} .$$

Table 3. Selected bond lengths (Å) and angles (°) for compound **1**
表 3. 选择性键长[Å]和键角[°]

键	键长/键角	键	键长/键角
C(1)-O(9)	1.234(2)	O(2)-C(2)-H(2A)	108.5
O(1)-Cd(1)	2.2497(14)	H(2A)-C(2)-H(2B)	107.5
O(10)-Cd(1)	2.3194(16)	C(34)-N(3)-C(31)	118.72(19)
O(3)-H(3)	0.8022	C(7)-C(6)-H(6)	120.3
C(3)-O(2)	1.368(2)	C(8)-C(7)-C(10)	119.37(17)
C(27)-C(31)	1.443(3)	C(6)-C(7)-C(10)	120.70(18)
C(20)-H(20)	0.9300	C(7)-C(8)-C(3)	120.79(17)
C(21)-C(22)	1.402(4)	C(7)-C(8)-H(8)	119.6
C(22)-N(2)	1.322(3)	C(3)-C(8)-H(8)	119.6
C(23)-N(4)	1.332(3)	O(4)-C(9)-O(3)	124.18(19)
C(23)-C(24)	1.387(4)	O(4)-C(9)-C(5)	122.06(18)
C(24)-C(25)	1.356(5)	O(3)-C(9)-C(5)	113.75(18)
C(27)-N(4)	1.352(3)	O(5)-C(10)-O(6)	124.53(18)
C(27)-C(31)	1.443(3)	O(5)-C(10)-C(7)	120.90(17)
C(28)-C(29)	1.336(5)	O(6)-C(10)-C(7)	114.56(18)
		N(1)-C(11)-C(12)	123.2(3)
		N(1)-C(11)-H(11)	118.4

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 x, y - 1, z; #2 x - 1, y, z; #3 x + 1, y, z; #4 x, y + 1, z.

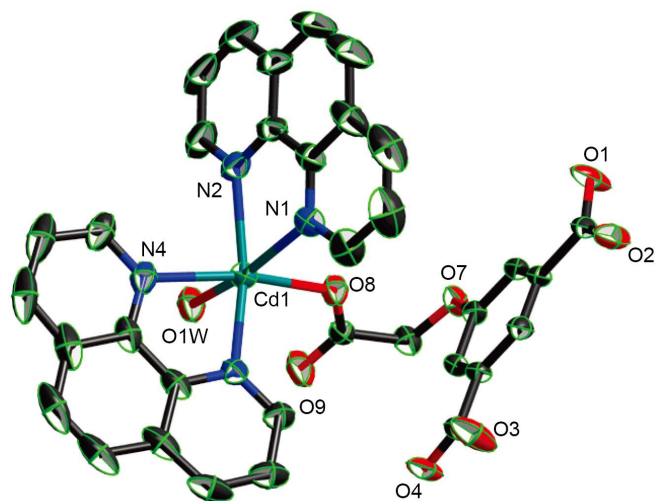


Figure 1. The asymmetric unit of compound **1**
图 1. 化合物 **1** 的基本结构单元

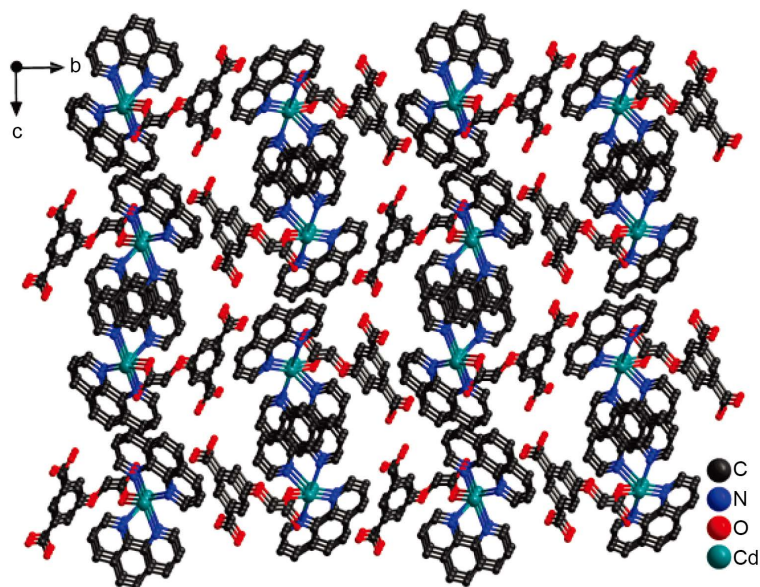


Figure 2. View of the 3D supramolecular structure of compound **1** along a axis
图 2. 化合物 **1** 沿 a 轴的三维超分子结构

3.3. 配合物的红外光谱

合成的该配合物中配体 CMIA 在 $1655\sim 1584\text{ cm}^{-1}$ 处的羧基 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 的特征吸收峰发生了红移, 由此可以得出该配合物中羧基参与了配位。在 $1550\sim 1413\text{ cm}^{-1}$ 处应归结为配体 CMIA 中苯环的特征峰, 配合物在 3443 cm^{-1} 的吸收峰属于苯环中 O-H 和溶剂水的伸缩振动的特征峰。红外分析表明羧基完全配位, 单晶分析表明框架具有稳定性(图 3)。

4. 论文小结

我们利用半刚性桥连的羧酸配体, CMIA 作为中性桥连配体, 并利用其和辅助配体 phen 与金属 Cd(II) 离子在溶剂热条件下共同作用成功制备一个二维层状化合物。对所得化合物的晶体结构进行了测定和解

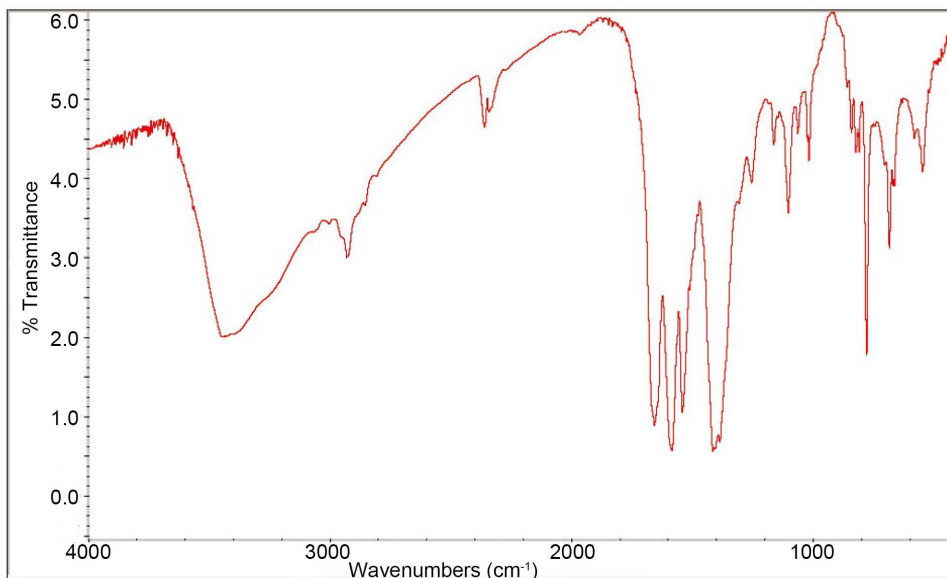


Figure 3. IR spectrum obtained from compound 1

图 3. 化合物 1 的红外光谱图

析, 结果表明两种有机配体共同连接金属离子形成了稳定二维层, 层与层之间又通过处于两侧的 phen 分子间较强的 π - π 相互作用进一步扩展称为三维超分子结构。

基金项目

本论文得到大学生创新创业训练项目编号为 thsys1143 《新型 MOF 材料选择性分离石油产品苯与二甲苯的研究》的资助。

参考文献 (References)

- [1] 聂辉. 金(I)-巯基配位聚合物的自组装及其在制备金纳米结构中的应用[D]: [博士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2015.
- [2] 李志超, 王小锋, 吴刚. 3-吡啶磺酸 Cu(II)配位聚合物的合成、结构和性质[J]. 南京晓庄学院学报, 2016(6): 75-78.
- [3] Huang, Y.G., Wu, B.L., Yuan, D.Q., *et al.* (2007) New Lanthanide Hybrid as Clustered Infinite Nanotunnel with 3D Ln-O-Ln Framework and (3, 4)-Connected Net. *Inorganic Chemistry*, **46**, 1171-1176. <https://doi.org/10.1021/ic0615271>
- [4] Tian, L., Lee, Y.Y., Tien, T.O., *et al.* (2009) Synthesis of NiS and MnS Nanocrystals from the Molecular Precursors (TMEDA)M(SC(O)C₆H₅)₂(M=Ni, Mn). *Crystal Growth & Design*, **9**, 352-357. <https://doi.org/10.1021/cg800536w>
- [5] 骆昱晖. 新型晶态配位聚合物材料的合成、结构与性质研究[D]: [博士学位论文]. 长春: 东北师范大学, 2015.
- [6] Marius, A., Jean-Pierre, C., Carmen, D., *et al.* (2009) 3d-4f Combined Chemistry: Synthetic Strategies and Magnetic Properties. *Inorganic Chemistry*, **48**, 3342-3359. <https://doi.org/10.1021/ic801027q>
- [7] 刘冰, 郭凯, 何婷婷. 5-磺酸间苯二甲酸铜配位聚合物的合成、结构及性能研究[J]. 陕西科技大学学报, 2016, 34(6): 104-109.
- [8] 阚卫秋. 一个二维锰配位聚合物的合成、结构、表征和光学带隙研究[J]. 广东化工, 2016, 43(18): 43-44.
- [9] 张佳佳, 崔放, 邵青. 从双金属配位聚合物到一维 Ag@Co₃O₄ 纳米复合催化材料[J]. 高等学校化学学报, 2016, 37(10): 1876-1881.
- [10] Wang, Y., Zhao, F.H., Che, Y.X., *et al.* (2012) A 3D Photoluminescent Cd(II) Polymer Based on Mixed 3,5-Bis-Oxyacetate-Benzoic Acid and Rigid Bis(Imidazole) Ligands with an Unusual (4,8)-Connected Topology. *Inorganic Chemistry Communications*, **17**, 180-183. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2012.01.007>
- [11] Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N., *et al.* (2012) Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs

- and Their Application in Methane Storage. *Science*, **295**, 469-472. <https://doi.org/10.1126/science.1067208>
- [12] Vodak, D.T., Braun, M.E., Kim, J., *et al.* (2011) Metal-Organic Frameworks Constructed from Pentagonal Antiprismatic and Cuboctahedral Secondary Building Units. *Chemical Communications*, **24**, 2534-2535.
- [13] Kim, J., Chen, B.L., Reineke, T.M., *et al.* (2001) Assembly of Metal-Organic Frameworks from Large Organic and Inorganic Secondary Building Units: New Examples and Simplifying Principles for Complex Structures. *Journal of the American Chemical Society*, **123**, 8239-8247. <https://doi.org/10.1021/ja010825o>
- [14] 郝向荣, 吕莹, 郑艳萍, 等. 基于 BPA 构建的柱撑型 MOF 孔材料合成[J]. 通化师范学院学报, 2013, 34(12): 22-25.
- [15] Ferey, G., Mellot-Draznieks, C., Serre, C., *et al.* (2005) Crystallized Frameworks with Giant Pores: Are There Limits to The Possible? *Accounts of Chemical Research*, **38**, 217-225. <https://doi.org/10.1021/ar040163i>
- [16] 王润雪, 王姝文, 齐艳娟. 以邻菲罗啉及均苯三甲酸为配体的钴[II]配合物的合成、晶体结构及性质研究[J]. 无机化学学报, 2012, 28(3): 536-540.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: aac@hanspub.org