基于三苯胺类多羧酸配体构筑的3例金属有机框架材料

何燕萍, 张健*

中国科学院福建物质结构研究所, 结构化学国家重点实验室, 福州 350002

* 联系人, E-mail: zhj@fjirsm.ac.cn

2015-12-11 收稿, 2016-01-11 修回, 2016-01-14 接受, 2016-02-01 网络版发表

国家自然科学基金(21403235, 21425102, 21221001, 91222105)资助

摘要 三苯胺类多羧酸有机配体因在光电功能材料领域表现优异而受到学者广泛地关注. 本文选择一个具有纳米尺寸臂长的配体三(4'-羧基联苯基)胺(H_3TPA), 在不同的反应条件下, 分别与 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 反应, 合成了3例结构新颖的金属有机框架(MOF)材料, $[Mn(HTPA)(DMA)]_n \cdot xG$ (**FIR-31**, $DMA = N,N$ -二甲基乙酰胺, $G =$ 客体分子), $[(Me_2NH_2)(Cu(TPA))]_n \cdot xG$ (**FIR-32**), $[(Co_3(TPA)_2(TMEA))_2]_n \cdot xG$ (**FIR-33**, $TMEA = N,N,N'$ -三甲基乙二胺). X射线单晶衍射结果表明, **FIR-31**是由双核 $[Mn_2(COO)_4]$ 次级构筑单元(SBU)通过未完全脱质子的 $HTPA^{2-}$ 配体桥联形成的二维(4,4)-**sql**层状结构; **FIR-32**则是一个具有(3,6)-**kgd**拓扑网络的阴离子型二维层, 其SBU为双核的 $[Cu_2(COO)_6]$; 而**FIR-33**是由三核 $[Co_3(COO)_6]$ SBU构筑的具有(3,6)-**kgd**拓扑类型的二维层结构.

关键词 金属-有机框架材料, 三苯胺类多羧酸配体, 过渡金属离子, 合成, 晶体结构

金属有机框架(MOFs)材料因具有迷人的拓扑结构、可调控的孔尺寸、高的孔隙率和比表面积、好的化学稳定性、合成方便等特点及其潜在的实用价值, 受到人们广泛的关注^[1-4]. 迄今为止, 已有成千上万种MOFs材料被合成^[5-8]. 在构筑这些材料过程中, 有机配体的选择是合成新颖功能性MOFs材料非常重要的一个环节, 因为配体的形状大小、空间构型以及官能团种类等因素将直接影响MOFs材料的结构及性能. 多齿羧酸类有机配体因与金属的配位能力强以及羧基具有灵活多变的配位模式而受到广大学者的青睐, 目前已被用于合成了大量结构新颖的MOFs材料^[9-16]. 例如, 最早由香港大学Williams课题组^[14]报道的HKUST-1, 它是由双核的 $[Cu_2(COO)_4]$ 次级构筑单元(SBU)和1,3,5-苯三甲酸(H_3BTC)配体构筑的具有孔径约为0.9 nm × 0.9 nm正方形孔道的三维网络结构. 此外还有美国加州大学Yaghi课题组^[15]报道的由 $[Zn_4O(CO_2)_6]$ SBU和1,3,5-三(4-羧基苯基)苯

(H_3BTB)配体构筑的MOF-177以及美国西北大学Farha等人^[16]报道的具有最高比表面积和最大孔容的NU-110材料, 美国迈阿密大学周宏才课题组^[17]报道的由 Zr_6O_8 簇单元和四(4-羧基苯基)吡吩(TCPP)配体合成的具有高热稳定性和化学稳定性的PCN-224, 美国芝加哥大学林文斌课题组^[18]用四面体结构的羧酸配体(methanetetra(biphenyl-p-carboxylic acid))合成的系列MOFs材料, 等. 这些材料在多种领域(如气体吸附与分离、发光、催化反应、药物缓释、传感器等)受到人们广泛的关注和研究.

基于三苯胺及其衍生物在光电功能材料领域的优异表现^[19,20], 本文设计合成了一个含有三苯胺单元的三苯胺类多羧酸有机配体, 命名为三(4'-羧基联苯基)胺(H_3TPA). 该配体具有以下几个优点: (1) 3个羧基可以采取多种配位模式, 从而构筑出具有新颖结构的配合物; (2) 配体尺寸较大, 臂长大约有1 nm, 可以构筑比表面积和孔隙率较大的MOFs材料; (3) N

引用格式: 何燕萍, 张健. 基于三苯胺类多羧酸配体构筑的三例金属有机框架材料. 科学通报, 2016, 61: 1781-1789

He Y P, Zhang J. Synthesis and crystal structures of three metal-organic frameworks based on a triphenylamine-type polycarboxylic ligand (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 1781-1789, doi: 10.1360/N972015-01368

中心原子与苯环以及2个苯环之间可以根据外部环境的改变调整角度,从而构筑不同的空间结构,获得惊奇的拓扑类型;(4) 配体本身具有良好的发光性能,可以与 d^{10} 金属合成MOF荧光材料;(5) 易与其他含氮配体进行混配得到性质不同的配合物.目前,本课题组利用该配体已成功合成了一些MOFs材料^[21~26],但构筑这些材料的金属中心离子大多数都是 Zn^{2+} 和稀土离子(Ln^{3+}).基于不同金属中心构筑的MOFs材料性质也有所偏重^[27~29],本课题组把配合物的合成扩展到其他的金属离子.因此,在不同的反应条件下,本文利用 H_3TPA 配体分别和 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 反应,合成了3例结构新颖的MOFs材料, $[Mn(HTPA)(DMA)]_n \cdot xG$ (**FIR-31**, $DMA=N,N$ -二甲基乙酰胺, G =客体分子), $[(Me_2NH_2)(Cu(TPA))]_n \cdot xG$ (**FIR-32**), $[(Co_3(TPA)_2(TMEA)_2)]_n \cdot xG$ (**FIR-33**, $TMEA=N,N,N'$ -三甲基乙二胺),并通过X射线单晶衍射、红外光谱(IR)、热重(TG)和X射线粉末衍射(PXRD)对这些配合物进行了表征.

1 实验

(i) 仪器与试剂. XCaliburE小分子衍射仪, Mo $K\alpha$ ($\lambda=0.07107$ nm)光源辐射; STA449F3综合热分析仪,测试环境为氮气气氛,升温速率为 $10^\circ C/min$; MiniFlex-II X射线粉末衍射仪, Cu $K\alpha$ ($\lambda=0.15418$ nm)光源辐射,扫描速度 $5^\circ/min$; Magna 750傅里叶变换红外光谱仪($500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$),采用KBr压片测试;配体 H_3TPA 按文献[30]合成,其他的试剂均是商业购买,没有经过进一步纯化.

(ii) 配合物**FIR-31**的合成. 在20 mL进口螺旋盖加热反应小瓶中,将 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (40 mg, 0.2 mmol)和 H_3TPA 配体 (60 mg, 0.1 mmol)溶于6 mL的DMA (5 mL)和 H_2O (1 mL)混合溶液中,然后超声波振动20 min以混合均匀,最后将反应瓶放到 $100^\circ C$ 的恒温烘箱中静置2 d,即可得到黄色的块状晶体.冷却至室温并过滤,然后用DMA洗涤并保存晶体(产率: 75%,基于配体 H_3TPA).

配合物**FIR-32**的合成. 在20 mL进口螺旋盖加热反应小瓶中,将 $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (60 mg, 0.2 mmol)和 H_3TPA 配体 (60 mg, 0.1 mmol)溶于6 mL的 N,N -二甲基甲酰胺(DMF, 3 mL)和2-咪唑烷酮(e-urea, 3 g)混合溶液中,然后超声波振动20 min以混合均匀.最后将反应瓶放到 $100^\circ C$ 的恒温烘箱中静置2 d,即可得到绿色

的块状晶体.冷却至室温并过滤,然后用DMF洗涤并保存晶体(产率: 34%,基于配体 H_3TPA).

配合物**FIR-33**的合成. 在20 mL进口螺旋盖加热反应小瓶中,将 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (58 mg, 0.2 mmol)和 H_3TPA 配体 (60 mg, 0.1 mmol)溶于6 mL的1,3-二甲基-2-咪唑啉酮(DMI, 5 mL)和TMEA (1 mL)混合溶液中,然后超声波振动20 min以混合均匀,最后将反应瓶放到 $100^\circ C$ 的恒温烘箱中静置2 d,即可得到红色的块状晶体.冷却至室温并过滤,然后用DMI洗涤并保存晶体(产率: 46%,基于配体 H_3TPA).

(iii) X射线晶体结构的测定. 选择晶体大小为 $0.32\text{ mm} \times 0.25\text{ mm} \times 0.18\text{ mm}$ 的配合物**FIR-31**, $0.35\text{ mm} \times 0.28\text{ mm} \times 0.13\text{ mm}$ 的配合物**FIR-32**和 $0.32\text{ mm} \times 0.26\text{ mm} \times 0.21\text{ mm}$ 的配合物**FIR-33**单晶,在室温下利用XCaliburE衍射仪收集单晶的衍射数据.对配合物**FIR-31**,共收集到30833个衍射点,其中独立衍射点8804个,强点5623个 ($I > 2\sigma(I)$)用于结构解析;对配合物**FIR-32**,共收集到11974个衍射点,其中独立衍射点5939个,强点4938个 ($I > 2\sigma(I)$)用于结构解析.对配合物**FIR-33**,共收集到33953个衍射点,其中独立衍射点15250个,强点11215个 ($I > 2\sigma(I)$)用于结构解析.数据的还原和结构解析工作分别使用Bruker SHELXTL和SHELXTL-97程序完成.利用直接法确定金属原子位置,然后用差值函数法和最小二乘法求出全部非氢原子坐标,最后用最小二乘法对结构进行修正.最后的晶体数据利用PLATON程序进行了SQUEEZE处理,去掉了孔道中无序的溶剂分子.配合物的氢原子是理论加氢.配合物**FIR-31~33**的CCDC号分别为1439826~1439828.配合物**FIR-31~33**的晶体学参数列于表1,选择的键长和键角列于表S1.配合物**FIR-31~33**的结构图均用Diamond3.1画出.

2 结果与讨论

2.1 合成及性质

虽然3个配合物都是在 $100^\circ C$ 条件下合成的,但它们的反应溶剂各不相同.**FIR-31**是在DMA和 H_2O 的混合溶液中合成,**FIR-32**是在DMF和e-urea条件下合成,而**FIR-33**则是在DMI和TMEA的混合溶液中合成.另外,值得指出的是,**FIR-31**只有用氯化盐才能合成出来,而**FIR-32**和**FIR-33**却是用硝酸盐合成的.由此可见,溶剂体系和阴离子的类型对配合物的合成

表 1 配合物FIR-31~33 的晶体学数据

Table 1 The crystallographic date of FIR-31~33

配合物	FIR-31	FIR-32	FIR-33
分子式	C ₄₃ H ₃₄ N ₂ O ₈ Mn	C ₄₇ H ₄₂ N ₆ O ₈ Cu	C ₉₈ H ₉₆ N ₁₀ O ₁₄ Co ₃
分子量	761.66	882.42	1814.64
晶系	单斜	三斜	单斜
空间群	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	10.312(3)	12.6884(7)	18.5984(2)
<i>b</i> (Å)	34.909(8)	14.5511(7)	33.6788(3)
<i>c</i> (Å)	12.746(3)	15.7544(8)	16.8882(2)
$\alpha(^{\circ})$	90	97.395(4)	90
$\beta(^{\circ})$	122.383(16)	91.570(4)	102.3610(10)
$\gamma(^{\circ})$	90	105.051(5)	90
<i>V</i> (Å ³)	3874.8(17)	2780.0(2)	10333.07(19)
<i>Z</i>	4	2	4
密度(g cm ⁻³)	1.306	1.054	1.166
μ (mm ⁻¹)	0.396	0.441	0.537
<i>F</i> (000)	1580	918	3788
θ 范围($^{\circ}$)	2.16~27.44	2.36~21.00	1.27~23.50
收集数据/独立衍射	30833/8804	11974/5939	33953/15250
强点(<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	5623	4938	11215
<i>R</i> (int)	0.0945	0.0330	0.0302
晶体尺寸(mm)	0.32×0.25×0.18	0.35×0.28×0.13	0.32×0.26×0.21
GOF值	1.103	1.071	1.053
数据/参数/限制	8804/0/490	4558/0/559	15250/0/1126
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)] ^{a)}	0.0837	0.0819	0.0668
<i>wR</i> ₂ [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)] ^{a)}	0.2377	0.2451	0.1856
所有数据 <i>R</i> ₁ ^{b)}	0.1313	0.0927	0.0891
所有数据 <i>wR</i> ₂ ^{b)}	0.3115	0.2518	0.1971

a) $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, $wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$; $[F_o > 4\sigma(F_o)]$. b) 基于所有反射数据

有重要影响. **FIR-31**和**FIR-33**能在水和普通的溶剂中稳定保存, 而**FIR-32**在水中的稳定性较差. **FIR-31**具有较好的重复性和产率, 而**FIR-32**和**FIR-33**的产量较低.

2.2 配合物FIR-31的晶体结构

X射线单晶结构分析表明配合物**FIR-31**属于单斜晶系*P*2₁/*c*空间群. 它的每一个不对称结构单元包括1个独立的Mn(II)原子中心, 1个HTPA²⁻配体和1个配位的DMA溶剂分子. 如图1(a)所示, Mn原子中心采取五配位模式, 其中4个氧(O)原子来自于3个不同HTPA²⁻配体, 另1个O原子则来自于配位的DMA溶剂分子, 形成扭曲的三角双锥配位构型. Mn–O的键长

范围为2.047(4)~2.254(4) Å(主要的键长信息见表S1), 其中, Mn(1)–O(3)的键长(2.254(4) Å)要比常见的Mn–O的键长要长一些. 键角O–Mn–O范围则在58.36(11) $^{\circ}$ ~151.19(11) $^{\circ}$. 特别指出的是, 在配合物**FIR-31**中, 配体没有完全脱质子, 即有1个羧基未参与配位. 因此, 在该配合物中, 具有三脚架构型的三羧酸配体实际上是以V构型二羧酸配体的形式连接3个Mn原子, 其配位模式为: (κ^1 – κ^1)(κ^2)– μ_3 . 2个Mn原子通过2个HTPA²⁻配体的羧基桥联连接形成了1个双核的[Mn₂(COO)₄]SBU, 其中, Mn···Mn间距离为4.099 Å. 而每个[Mn₂(COO)₄]构筑单元进一步通过HTPA²⁻配体连接形成了一个具有(4,4)-**sql**拓扑类型的二维层(图1(b)). 最近2个层之间存在比较弱的氢

图1 (网络版彩色)(a) 配合物FIR-31中Mn(II)原子和的HTPA²⁻配体配位环境图; (b) 配合物FIR-31的二维网络结构图

Figure 1 (Color online) (a) The coordination environment of Mn(II) atom and HTPA²⁻ ligand in FIR-31. (b) Two-dimensional structure of FIR-31

键作用(C43-H43C...O3), 如图2(a)所示. C-H...O键的距离为3.3663(1) Å, 角度为139.992(4)°. 层与层之间通过氢键连接进而形成三维的超分子结构(图2(b)). 由于配位的DMA分子完全填充在孔道中, 使得其孔穴率 V_{void} 仅有6.2%(经过PLATON软件计算); 若除去配位的DMA分子, 配合物FIR-31的孔穴率 V_{void} 则达到24.1%.

2.3 配合物FIR-32的晶体结构

单晶结构分析结果表明, 配合物FIR-32属于三斜晶系 $P-1$ 空间群. 在配合物FIR-32的不对称结构单元中存在1个五配位的Cu(II)原子中心, 1个TPA³⁻配体和1个(Me₂NH₂)⁺平衡阳离子(由DMF溶剂分子分解所得). 金属Cu(II)的配位环境如图3(a)所示, 与金属Cu配位的5个O原子来自于5个不同TPA³⁻配体中的羧基O原子, 形成四方锥的配位构型. Cu-O的键长范围为1.950(5)~2.150(5) Å(主要的键长信息见表S1), 这些都在常见的Cu-O键长范围之中. 键角O-Cu-O范围则在88.1(2)°~168.3(2)°. 在配合物FIR-32中, TPA³⁻

图2 (网络版彩色)(a) 配合物FIR-31中层与层之间氢键连接图; (b) 配合物FIR-31的三维堆积图

Figure 2 (Color online) (a) The hydrogen bonds interactions between adjacent layers in FIR-31. (b) Three-dimensional stacking structure of FIR-31

图3 (网络版彩色)(a) 配合物FIR-32中Cu(II)原子和的TPA³⁻配体配位环境图; (b) 配合物FIR-32的二维网络结构图

Figure 3 (Color online) (a) The coordination environment of Cu(II) atom and TPA³⁻ ligand in FIR-32. (b) Two-dimensional structure of FIR-32

配体的所有羧基都参与了配位(图3(a)), 其配位模式为: $(\kappa^1-\kappa^1)-(\kappa^1-\kappa^1)-(\kappa^1)-\mu_5$, 2个Cu原子中心通过4个TPA³⁻配体的羧基桥联连接形成了1个双核的[Cu₂(COO)₆]SBU, 其中, Cu...Cu间距离为2.6368(17) Å. 每个[Cu₂(COO)₆]构筑单元被6个TPA³⁻配体连接形成了1个具有(3,6)-**kgd**拓扑类型的二维层(图3(b), 4(a)). 层与层之间通过较弱的芳环 π - π 堆积作用力以及范德华力相互堆积形成了三维的超分子结构(图4(b)), 其在 a 方向上具有3种不同尺寸的孔洞. (Me₂NH₂)⁺阳离子和游离的客体分子填充在孔道中. 通过PLATON计算, 配合物**FIR-32**的孔穴率 V_{void} 为48.4%.

2.4 配合物**FIR-33**的晶体结构

X射线晶体研究表明, 配合物**FIR-33**属于单斜晶系, 空间群为 $P2_1/c$. 在配合物**FIR-33**中, 每一个不对称单元中存在3个独立的Co(II)原子中心, 2个TPA³⁻配体和2个配位的TMEA溶剂分子. 如图5(a)所示, 所有的Co(II)原子中心都是六配位. 与金属Co1配位的6个O原子来自于6个不同的TPA³⁻配体, 形成扭曲的八面体配位构型. 而Co2和Co3的配位环境很相似, 它们都是与4个来自于3个不同TPA³⁻配体的O原子以及2个来自于1个配位TMEA分子的N原子配

图4 (网络版彩色)(a) 配合物**FIR-32**的拓扑图; (b) 配合物**FIR-32**的三维堆积图

Figure 4 (Color online) (a) View of the topology structure of **FIR-32**. (b) The three-dimensional stacking structure of **FIR-32**

图5 (网络版彩色)(a) 配合物**FIR-33**中Co(II)原子和TPA³⁻配体的配位环境图; (b) 配合物**FIR-33**的二维网络结构图

Figure 5 (Color online) (a) The coordination environment of Co(II) atom and TPA³⁻ ligand in **FIR-33**. (b) Two-dimensional structure of **FIR-33**

位, 形成扭曲的八面体配位构型. O-Co-O, N-Co-O, N-Co-N的键角范围分别为59.71(11)°~179.48(13)°, 87.25(13)°~173.71(15)°, 81.84(16)°~82.5(2)°, Co-O和Co-N键的平均键长为2.099(3)和2.159(4) Å, 这些都与相类似的钴配合物中的Co-O和Co-N键长相一致^[31,32]. 在配合物**FIR-33**中, TPA³⁻配体的所有羧基都参与了配位, 配位模式为: $(\kappa^1-\kappa^1)-(\kappa^1-\kappa^1)-(\kappa^1-\kappa^2)-\mu_6$. 3个Co原子中心通过TPA³⁻配体的羧基桥联连接形成了1个三核的[Co₃(COO)₆]SBU, 其中, Co3...Co1和Co1...Co2间的距离分别为3.441(4)和3.508(6) Å. 每个[Co₃(COO)₆]构筑单元被6个TPA³⁻配体连接形成了一个具有(3,6)-**kgd**拓扑类型的二维层(图5(b), 6(a)). 层与层之间通过较弱的芳环 π - π 堆积作用力和范德华力相互堆积形成了三维的超分子结构(图6(b)), 其在 c 方向上具有一定尺寸大小的孔洞. 游离的客体分子填充在孔道中. 通过PLATON计算, 配合物**FIR-33**的孔穴率 V_{void} 为37.1%.

对比配合物**FIR-31~33**, 虽然3个配合物都属于二维层状结构, 但它们的基本构筑单元完全不同, 它们的SBU分别从双核的[Mn₂(COO)₄], [Cu₂(COO)₆]到三核的[Co₃(COO)₆]. 值得指出的是, 在配合物**FIR-31**和**FIR-33**中, 由于部分溶剂分子端基配位从

图6 (网络版彩色)(a) 配合物FIR-33的拓扑图; (b) 配合物FIR-33的三维堆积图

Figure 6 (Color online) (a) View of the topology structure of FIR-33. (b) The three-dimensional stacking structure of FIR-33

而阻碍了二维层进一步连接成三维的网络结构. 若在它们的反应体系中, 引入某些二吡啶类配体(比如4,4'-联吡啶, 1,3-二(4-吡啶基)丙烷等), 有望得到三维的网络结构.

2.5 IR光谱分析

配合物FIR-31和FIR-32的IR光谱(图7(b))可以明显看到配体的特征峰: $1650\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ 处为苯环的骨架振动峰; 而 $1650\sim 1450$ 和 $1450\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ 分别为羧基的不对称性伸缩振动峰(ν_{asCOO^-})和其对称性伸缩振动峰(ν_{sCOO^-}). 由于羧基的不对称性伸缩振动峰和苯环上的C=C的振动特征峰有部分重合, 所以在 $1650\sim 1550\text{ cm}^{-1}$ 处的峰比较宽. 在 2930 cm^{-1} 处的吸收峰归属为甲基上的 $\nu_{\text{C-H}}$ 特征峰: 在FIR-31中, 甲基来源于参与配位的DMA分子; 而在FIR-32中, 甲基则来源于游离的DMF客体分子. 在配合物FIR-31和配体H₃TPA的IR光谱中, 1680 cm^{-1} 处都出现了配体的羰基对称伸缩振动吸收峰, 而在FIR-31中并未出现, 说明在FIR-31和H₃TPA中存在未参与配位的羧酸氧, 这与晶体结构的测定结果一

图7 (网络版彩色)(a) 配合物FIR-31和FIR-32的TG曲线图; (b) 配合物FIR-31和FIR-32的IR光谱图

Figure 7 (Color online) (a) TG curves of FIR-31 and FIR-32. (b) IR spectra of FIR-31 and FIR-32

致. 在 $1350\sim 1050$ 和 $1050\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现的吸收峰分别归属于苯环碳氢的面内和面外弯曲振动.

2.6 TG与PXRD分析

在氮气气氛下, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 从室温上升至 700°C 的条件下, 对配合物FIR-31和FIR-32进行了热分解分析. 如图7(a)所示, 配合物FIR-31的热分解过程主要有3个阶段: 第一阶段从 $20\sim 100^\circ\text{C}$, 失重率为1.15%, 对应于失去游离的水分子; 第二阶段从 $100\sim 430^\circ\text{C}$, 失重率为19.72%, 对应于失去配位的DMA分子; 第三阶段从 430°C 开始, 框架开始进行化学分解, 失去TPA³⁻配体, 到 700°C 时框架完全分解完毕, 最后残余物为MnO和碳.

TG曲线显示配合物FIR-32的热分解过程也主要有3个阶段: 第一阶段从 $20\sim 200^\circ\text{C}$, 失去31.71%质量, 对应于失去游离的DMF分子; 第二阶段从 $200\sim 370^\circ\text{C}$, 失去质量为15.14%, 对应于失去游离的e-urea分子; 第三阶段从 370°C 开始, 骨架开始坍塌并分解,

最后剩余的为CuO和残余碳。

此外, 我们还对配合物**FIR-31**和**FIR-32**进行了PXRD测定. 如图S1所示, 实验测得的PXRD谱图中的峰位与配合物模拟PXRD谱图中的峰位是一致的, 说明配合物**FIR-31**和**FIR-32**都是纯相的.

3 结论

本文在不同的反应条件下, 利用具有纳米尺寸臂长刚柔并济的三苯胺类多羧酸大配体H₃TPA分别

和MnCl₂·4H₂O, Cu(NO₃)₂·6H₂O和Co(NO₃)₂·6H₂O反应得到了3例结构新颖的MOFs材料**FIR-31~33**, 并通过X射线单晶衍射对配合物进行了结构表征. 结果表明, 三者是由不同的SBU构筑的二维层状结构, 其中, **FIR-32**是一个阴离子型的框架. **FIR-31**具有(4,4)-**sql**拓扑网络, 而**FIR-32**和**FIR-33**的拓扑结构则为(3,6)-**kgd**类型. 这些配合物的成功合成和结构研究为我们后期的设计与合成以及性能研究打下了良好的基础, 其性能研究正在进行中.

参考文献

- 1 He Y B, Zhou W, Qian G D, et al. Methane storage in metal-organic frameworks. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 5657–5678
- 2 Hu Z C, Deibert B J, Li J. Luminescent metal-organic frameworks for chemical sensing and explosive detection. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 5815–5840
- 3 Zhang Y B, Furukawa H, Ko N, et al. Introduction of functionality, selection of topology, and enhancement of gas adsorption in multi-variate metal-organic framework-177. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 2641–2650
- 4 Feng D W, Wang K C, Su J, et al. A highly stable zeotype mesoporous zirconium metal-organic framework with ultralarge pores. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 127: 151–156
- 5 Aggarwal H, Das R K, Bhatt P M, et al. Isolation of a structural intermediate during switching of degree of interpenetration in a metal-organic framework. *Chem Sci*, 2015, 6: 4986–4992
- 6 He Y P, Tan Y X, Zhang J. An anionic MOF for separation of organic dyes via cationic-exchange and size-exclusion (in Chinese). *Acta Chim Sin*, 2014, 72: 1228–1232 [何燕萍, 谭衍曦, 张健. 基于尺寸识别和离子交换实现有机染料分离的一例阴离子型 MOF. *化学学报*, 2014, 72: 1228–1232]
- 7 Aijaz A, Zhu Q L, Tsumori N, et al. Surfactant-free Pd nanoparticles immobilized to a metal-organic framework with size- and location-dependent catalytic selectivity. *Chem Commun*, 2015, 51: 2577–2580
- 8 Du M, Wang X, Chen M, et al. Ligand symmetry modulation for designing a mesoporous metal-organic framework: Dual reactivity to transition and lanthanide metals for enhanced functionalization. *Chem Eur J*, 2015, 21: 9713–9719
- 9 Cui J H, Du X H, Zheng H G. Synthesis and fluorescence properties of a polymer based on a tripodal carboxylate and [Zn₆(μ₆-O)] cluster (in Chinese.) *Chin Sci Bull (Chin Ver)*, 2014, 59: 1423–1428 [崔节虎, 杜秀红, 郑和根. 基于[Zn₆(μ₆-O)]簇和三角柔性羧酸构筑的配合物的合成和荧光性质. *科学通报*, 2014, 59: 1423–1428]
- 10 Ma L Q, Jin A, Xie Z G, et al. Freeze drying significantly increases permanent porosity and hydrogen uptake in 4,4-connected metal-organic frameworks. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 121: 10089–10092
- 11 Stoeck U, Senkovska I, Bon V, et al. Assembly of metal-organic polyhedra into highly porous frameworks for ethene delivery. *Chem Commun*, 2015, 51: 1046–1049
- 12 Zhang S Y, Zhang X P, Li H M, et al. Dual-functionalized metal-organic frameworks constructed from hexatopic ligand for selective CO₂ adsorption. *Inorg Chem*, 2015, 54: 2310–2314
- 13 Wen H M, Li B, Yuan D Q, et al. A porous metal-organic framework with an elongated anthracene derivative exhibiting a high working capacity for the storage of methane. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 11516–11522
- 14 Chui S S Y, Lo S M F, Charmant J P H, et al. A Chemically functionalizable nanoporous material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n. *Science*, 1999, 283: 1148–1150
- 15 Chae H K, Siberio-Pérez D Y, Kim J, et al. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals. *Nature*, 2004, 427: 523–527
- 16 Farha O K, Eryazici I, Jeong N C, et al. Metal-organic framework materials with ultrahigh surface areas: Is the sky the limit? *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 15016–15021
- 17 Feng D W, Chung W C, Wei Z W, et al. Construction of ultrastable porphyrin Zr metal-organic frameworks through linker elimination. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 17105–17110
- 18 Wen L, Cheng P, Lin W B. Mixed-motif interpenetration and cross-linking of high-connectivity networks led to robust and porous metal-organic frameworks with high gas uptake capacities. *Chem Sci*, 2012, 3: 2288–2292

- 19 Cariati E, Dragonetti C, Lucenti E, et al. An acido-triggered reversible luminescent and nonlinear optical switch based on a substituted styrylpyridine: EFISH measurements as an unusual method to reveal a protonation-deprotonation NLO contrast. *Chem Commun*, 2014, 50: 1608–1610
- 20 Huang J, Jiang Y B, Yang J, et al. Construction of efficient blue AIE emitters with triphenylamine and TPE moieties for non-doped OLEDs. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 2028–2036
- 21 He Y P, Tan Y X, W F, et al. Microporous zinc tris[(4-carboxyl)phenylduryl]amine framework with an unusual topological net for gas storage and separation. *Inorg Chem*, 2012, 51: 1995–1997
- 22 He Y P, Tan Y X, Zhang J. Comparative study of activation methods on tuning gas sorption properties of a metal-organic framework with nanosized ligands. *Inorg Chem*, 2012, 51: 11232–11234
- 23 He Y P, Tan Y X, Zhang J. Stable Mg-metal-organic framework (MOF) and unstable Zn-MOF based on nanosized tris((4-carboxyl)phenylduryl)amine ligand. *Cryst Growth Des*, 2013, 13: 6–9
- 24 He Y P, Tan Y X, Zhang J. Tuning a layer to a pillared-layer metal-organic framework for adsorption and separation of light hydrocarbons. *Chem Commun*, 2013, 49: 11323–11325
- 25 He Y P, Tan Y X, Zhang J. Guest inducing fluorescence switching in lanthanidetrakis((4-carboxyl)phenylduryl)amine frameworks integrating porosity and flexibility. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 4436–4441
- 26 He Y P, Tan Y X, Zhang J. Gas sorption, second-order nonlinear optics, and luminescence properties of a multifunctional srs-type metal-organic framework built by tris(4-carboxylphenylduryl)amine. *Inorg Chem*, 2015, 54: 6653–6656
- 27 Tan Y X, He Y P, Zhang Y, et al. Solvent controlled assembly of four Mn(II)-2,5-thiophenedicarboxylate frameworks with rod-packing architectures and magnetic properties. *CrystEngComm*, 2013, 15: 6009–6014
- 28 Hou K L, Bai F Y, Xing Y H, et al. Two novel 3D polycarboxylate lanthanide coordination polymers of $[\text{Ln}(\text{ox})_{0.5}(\text{bta})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2]$: Synthesis, structure and fluorescence (in Chinese). *Chin Sci Bull (Chin Ver)*, 2011, 56: 560–566 [侯克玲, 白凤英, 邢永恒, 等. 两个新颖的三维稀土多羧酸配位聚合物: $[\text{Ln}(\text{ox})_{0.5}(\text{bta})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ 的水热合成、结构和荧光性质. *科学通报*, 2011, 56: 560–566]
- 29 Zhao Y B, Kornienko N, Liu Z, et al. Mesoscopic constructs of ordered and oriented metal-organic frameworks on plasmonic silver nanocrystals. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 2199–2202
- 30 Shi D B, Ren Y W, Jiang H F, et al. Synthesis, structures, and properties of two three-dimensional metal-organic frameworks, based on concurrent ligand extension. *Inorg Chem*, 2012, 51: 6498–6506
- 31 Jin J, Liu Y H, Liu J C, et al. Synthesis, structure and comparison of photo-electric properties of Co(II) complexes with benzoic derivatives ligand (in Chinese). *Chin J Inor Chem*, 2013, 29: 455–464 [金晶, 刘永华, 刘佳操, 等. 苯甲酸类配体的 Co(II)配合物合成、晶体结构及光电性能对比. *无机化学学报*, 2013, 29: 455–464]
- 32 Zeng M H, Tan Y X, He Y P, et al. A porous 4-fold-interpenetrated chiral framework exhibiting vapochromism, single-crystal-to-single-crystal solvent exchange, gas sorption, and a poisoning effect. *Inorg Chem*, 2013, 52: 2353–2360

补充材料

表 S1 配合物 **FIR-31-33** 的主要键长和键角

图 S1 配合物 **FIR-31** 和 **FIR-32** 的 PXRD 谱图

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Synthesis and crystal structures of three metal-organic frameworks based on a triphenylamine-type polycarboxylic ligand

HE YanPing & ZHANG Jian

State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China

Metal-organic frameworks (MOFs) have attracted a great deal of chemists' attention, attributing to their fascinating structural topologies and potential applications in the fields of sorption/separation, non-linear optics, fluorescence, etc. To construct multifunctional MOFs, the selection of ligand is very important. Triphenylamine-type polycarboxylic ligands have been widely concerned because of their excellent performance in the area of the photoelectric functional material. In this work, we chose a nanosized "rigid and soft" tris((4-carboxyl)phenyl)durylamine (H_3TPA) as organic ligand. By employing the H_3TPA ligand to assemble with M^{2+} ($M=Mn, Cu, \text{ and } Co$) ions, respectively, three two-dimensional (2D) metal-organic frameworks, namely, $[Mn(HTPA)(DMA)]_n \cdot xG$ (**FIR-31**, $DMA=N,N$ -dimethylacetamide, $G=guest$), $[(Me_2NH_2)(Cu(TPA))]_n \cdot xG$ (**FIR-32**), $[(Co_3(TPA)_2(TMEA)_2)]_n \cdot xG$ (**FIR-33**, $TMEA=N,N,N'$ -Trimethyl ethylenediamine), have been synthesized under different reaction conditions. **FIR-31** was synthesized by the reaction of H_3TPA and $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ in DMA/H_2O (5:1, v/v) at $100^\circ C$ for 2 d (yield: 75% based on H_3TPA); **FIR-32** was prepared by the reaction of H_3TPA and $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ in N,N -dimethylformamide (DMF, 3 mL) and e-urea (ethyleneurea, 3 g) at $100^\circ C$ for 2 d (yield: 34% based on H_3TPA); **FIR-33** was obtained by the reaction of H_3TPA and $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ in DMI (1,3-dimethyl-2-imidazolidinone)/TMEA (5:1, v/v) at $100^\circ C$ for 2 d (yield: 46% based on H_3TPA). Single crystal X-ray diffraction was used to characterize their structures. **FIR-31** crystallized in monoclinic $P2_1/c$ space group and exhibited a (4,4)-**sql** 2D network based on binuclear $[Mn_2(COO)_4]$ SBU, while **FIR-32** crystallized in triclinic $P-1$ space group and displayed a (3,6)-**kgd** 2D network based on binuclear $[Cu_2(COO)_6]$ unit, and it is an anionic framework. Compared to **FIR-32**, **FIR-33** also represented a (3,6)-**kgd** 2D net but based on the trinuclear $[Co_3(COO)_6]$, and it crystallized in monoclinic $P2_1/c$ space group. In addition, infrared (IR) spectrum, thermogravimetric analysis (TGA), and X-ray powder diffraction (PXRD) were also investigated in detail. The IR spectrum of **FIR-31** revealed that H_3TPA ligand was incomplete deprotonated with the presence of the absorption peak around 1680 cm^{-1} (corresponding to $\nu(C=O)$ vibration of carboxylic group of the free H_3TPA). TGA curves of **FIR-31** and **FIR-32** showed that both compounds had high thermal stability. PXRD patterns confirms the phase purity of the sample.

metal-organic framework, triphenylamine-type polycarboxylic ligand, transition metal ion, synthesis, crystal structure

doi: 10.1360/N972015-01368