

含吡啶羧酸与丁二酸的钕配合物的合成及性能研究

李彦丽 张丽丹* 韩春英 孙 然

(北京化工大学 理学院, 北京 100029)

摘 要: 采用水热合成法,以 Nd_2O_3 、2,2'-联吡啶-3,3'-二羧酸(H_2bpdc)、丁二酸(H_2suc)为原料,合成了一种新型双核配体并含稀土金属钕的金属-有机骨架化合物(MOFs)材料 $[\text{Nd}(\text{bpdc})(\text{Hsuc})]_n$,该配合物晶体呈紫色片状。讨论了两种配体与中心金属离子的配比、溶剂的用量、反应体系温度以及降温速率对 MOFs 材料合成的影响,确定最佳的合成条件为:反应物配比 $n(\text{Nd}^{3+}):n(\text{bpdc}^{2-}):n(\text{suc}^{2-})=2:3:3$,溶剂去离子水,溶剂量 5 mL,140 °C 恒温 96 h,以 1 °C/h 速度降温。采用红外光谱、X-射线衍射、线性伏安扫描(LSV)测定了材料的配位方式、单晶结构及电催化性能,测试结果表明:该晶体为正交晶系,Pbca 空间群;材料具有电催化的 ORR 活性,在电催化方面展现出良好的应用潜能。

关键词: 吡啶羧酸; 丁二酸; 双配体单金属 MOFs; 电催化性能

中图分类号: O622 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2017.05.006

引 言

配位聚合物又称金属-有机骨架化合物(metal-organic frameworks, MOFs),是近二十年来出现的一种新型的有机-无机杂化晶态多孔材料^[1-2]。它结合了配位化学、超分子化学、晶体拓扑学等多个学科^[3],不但有多样的拓扑结构,而且具有吸附性、电催化性、荧光性、光电效应等特点,因此在气体分离^[4]、储存^[5]、催化^[6-7]、非线性光学^[8]、分子光电^[9]等方面都受到了人们的广泛关注。有机配体在配位聚合物的结构中起着桥连的作用,由于其刚性或半刚性的结构特征以及空间位阻不同等因素,导致与中心金属离子的配位方式也各不相同。吡啶羧酸类配体中因为氮具有孤对电子、羧基中具有易与稀土金属配位的氧原子,配位方式多样^[10]。2,2'-联吡啶-3,3'-二羧酸(H_2bpdc)是一种常见的吡啶羧酸类有机配体,它的 N 和 O 两种原子可以与中心金属离子自组装后形成多种拓扑结构。过渡金属和稀土金属离子常作为 MOFs 材料的中心金属离子,每

种金属阳离子的配位数不同,配位方式也有差异,与不同的有机配体结合可构筑出丰富的 MOFs 材料^[11-12]。而稀土金属离子的半径较大,具有未完全排满的特殊的 4f 电子层结构,每种稀土金属 4f 电子层中的电子数不同,所以它们的特性都不尽相同。在合成配位聚合物的过程中,稀土金属与有机配体配合可以形成丰富多样的功能性金属有机配合物^[13-15]。

本文以有机配体 2,2'-联吡啶-3,3'-二羧酸(H_2bpdc)和丁二酸(suc)作为双核配体,以稀土金属钕作为中心金属离子,在水热条件下首次合成了一种新型的金属有机框架材料,经分析其化学式为 $[\text{Nd}(\text{bpdc})(\text{Hsuc})]_n$;初步探索了反应物配比、溶剂用量、反应体系温度与降温速率对配位聚合物合成的影响,并且对材料的晶体形貌特征、晶体结构、配位情况、电催化性能进行了探究。

1 实验部分

1.1 实验原料和仪器

1.1.1 实验原料

氧化钕,分析纯,湖南稀土金属材料研究院;丁二酸、邻菲罗啉,分析纯,天津市福晨化学试剂厂;盐酸,分析纯,北京化工厂;氢氧化钠,化学纯,北京市化学试剂厂;高锰酸钾,分析纯,北京益利精细化学品有限公司。

收稿日期: 2017-01-03

第一作者: 女,1990年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: zhangld@mail.buct.edu.cn

1.1.2 实验仪器

Magna-IR 750 型傅立叶变换红外光谱仪,美国 Nicolet 公司; Smart Apex 型单晶 X-射线单晶衍射仪, D8FOCUS 型 X 射线粉末衍射仪, 德国 Bruker AXS 公司; S-4700 型扫描电子显微镜, U3010 型紫外分光光度计, 日本日立公司; ZenniumE 型电化学工作站, 德国 Zahner 公司。

1.2 合成方法

1.2.1 配体 2,2'-联吡啶-3,3'-二羧酸(H_2 bpdc)

称取 8 g 的 1,10-菲啉固体、19 g 高锰酸钾固体、3.2 g 氢氧化钠固体置于 500 mL 烧瓶中, 然后加入 350 mL 去离子水, 加热后充分搅拌, 在 98 °C 下回流 3 h。反应中可以明显观察到溶液呈紫黑色, 烧瓶底部可看到深褐色的 MnO_2 沉淀生成。反应结束后, 抽滤除去黑色的 MnO_2 沉淀, 将剩余的黄色滤液加热蒸发, 至体积约为 150 mL 时停止加热, 然后边搅拌边缓慢向加热后的滤液中滴加浓盐酸, 至溶液呈亮黄色, 并且有大量白色固体析出, 此时溶液的 pH 约等于 2。然后放在常温下静置冷却, 3 d 后抽滤得到白色粉末, 即为所需配体 H_2 bpdc, 反应过程如图 1 所示。

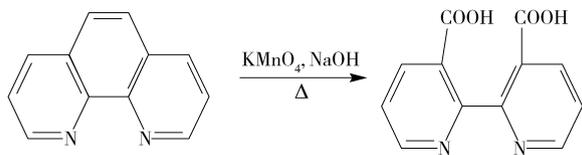


图 1 配体合成反应图

Fig. 1 Synthesis of the ligand

1.2.2 配位化合物 $[Nd(\text{bpdc})(\text{Hsuc})]_n$

将金属氧化物 Nd_2O_3 (0.1 mmol, 0.0336 g) 和有机配体 2,2'-联吡啶-3,3'-二羧酸 (H_2 bpdc) (0.3 mmol, 0.0733 g)、丁二酸 (H_2 suc) (0.3 mmol, 0.0354 g) 用 5 mL 去离子水溶解, 使其充分混合, 并用玻璃棒搅拌均匀, 然后将混合液加入容积为 15 mL 的内衬聚四氟乙烯不锈钢反应釜中, 用磁力搅拌器搅拌约 10 min。在不锈钢反应釜中升温至 140 °C 后, 在电热鼓风干燥箱中以 140 °C 恒温反应 96 h, 然后再匀速降温至 80 °C, 降温速率为 1 °C/h, 室温下放置冷却, 得到大量紫色透明片状晶体。

1.3 测试与表征

1.3.1 扫描电镜分析

使用 S-4700 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察产物的微观形貌特征。加速电压 20 kV, 发射电流 10000 nA。

1.3.2 红外光谱分析

用 Magna-IR 750 型傅立叶变换红外光谱仪对产物晶体中各个基团和键位的配合情况进行红外光谱测定。KBr 压片, 扫描范围 3000 ~ 500 cm^{-1} 。

1.3.3 X 射线衍射分析

采用 D8FOCUS X 射线衍射仪对生成的配位聚合物 $[Nd(\text{bpdc})(\text{Hsuc})]_n$ 晶体进行 X-射线粉末衍射分析。扫描步长 0.02°, 2θ 角范围 5° ~ 50°。

使用 Smart Apex 型单晶 X-射线衍射仪对配合物晶体的结构进行测定。利用石墨单色器测量, $\lambda = 0.071073$ nm, Mo $K\alpha$ 射线, $T = 273(2)$ K, 最后所得数据通过 Shelxtl-97 程序解析单晶结构, 用最小二乘法修正。

1.3.4 电催化性能测试

使用德国 Zahner 公司的电化学工作站, 以可逆氢参比电极 (RHE) 为标准电位, 测试产物的氧还原 (ORR) 活性。KOH 溶液为电解液, 扫描范围 -0.2 ~ 1.2 V (vs. RHE)。

2 结果与讨论

2.1 合成 $[Nd(\text{bpdc})(\text{Hsuc})]_n$ 的影响因素

2.1.1 反应物配比

在配位聚合物的合成过程中, 两种有机配体与稀土金属离子的配比不仅会影响配位方式和配位数, 而且还会影响产物的外观形貌和产率。其中稀土金属配位数一般为 6 ~ 12, 有机配体 2,2'-联吡啶-3,3'-二羧酸中的 4 个氧和两个氮, 以及丁二酸中的 4 个氧均可参与配位。根据有机配体和稀土金属的桥联关系, 可以计算反应物的物质的量配比。

由表 1 可知, 稀土金属离子钕与两种有机配体的不同配比会对产物产生影响。经过对比研究, 当反应物配比为 $n(Nd^{3+}):n(\text{bpdc}^{2-}):n(\text{suc}^{2-}) = 4:3:3, 1:1:2$ 或 $1:2:1$ 时无配合物晶体生成, 产物为大量粉末; 当反应物配比 $n(Nd^{3+}):n(\text{bpdc}^{2-}):$

表 1 反应物对比对实验结果的影响

Table 1 Effect of starting material ratio on the experimental result

$n(Nd^{3+}):n(\text{bpdc}^{2-}):n(\text{suc}^{2-})$	实验现象
4:3:3	粉末
2:3:3	紫色片状晶体
2:2:1	少量针形微晶
1:1:2	粉末
1:2:1	粉末

$n(\text{suc}^{2-}) = 2:2:1$ 时, 产物形貌不完整, 为少量针形微晶; 当反应物配比 $n(\text{Nd}^{3+}):n(\text{bpdc}^{2-}):n(\text{suc}^{2-}) = 2:3:3$ 时, 稀土中心金属钕的配位数为 9, 有机配体中的氧均参与配位, 得到产物的晶形最为完整, 为大量紫色片状晶体。

2.1.2 溶剂用量

在高温溶剂热反应中, 溶剂对反应中心离子与有机桥连配体起到分散的作用, 直接影响着反应物在体系中的分散程度。溶剂用量影响着配合物的生成, 有时溶剂分子会参与到配合物的结晶过程中。本文实验所用溶剂为 5 mL 去离子水时, 产物可出现紫色片状晶体; 当溶剂用量分别为 3 mL、8 mL 和 10 mL 时, 产物出现大量粉末, 不能生成配合物晶体。具体结果如表 2 所示。

表 2 溶剂用量对实验结果的影响

Table 2 Effect of the amount of solvent on the experimental result

溶剂用量 V/mL	实验现象
3	大量粉末
5	紫色片状晶体
8	大量粉末
10	大量粉末

2.1.3 反应体系温度

在水热反应中, 反应温度不仅影响反应物在溶剂中的溶解度和分散性, 而且影响反应物分子间的碰撞和反应物分子的活化程度。温度过高或过低, 都不利于金属配合物的生成。当温度为 130 °C 时, 产物为大量粉末, 没有达到配合物生成所需的活化能, 从而影响配位; 当温度在 135 °C 时, 得到少量细碎晶体, 尺寸较小, 形貌不规则; 在 145 °C 时, 由于温度过高而使产物热稳定性降低, 产生大量白色块状粉末; 只有当温度为 140 °C 时, 产物出现体积较大且形貌较为规则的紫色片状晶体。具体结果如表 3 所示。

表 3 反应体系温度对实验结果的影响

Table 3 Effect of the reaction temperature on the experimental result

反应温度/°C	实验现象
130	大量粉末
135	粉末, 少量细碎晶体
140	紫色片状晶体
145	大量粉末

2.1.4 降温速率

降温速率对配合物的合成过程有着重要的影

响, 降温速率过慢, 延长反应时间, 造成时间和能源的浪费; 降温速率过快, 会越过配合物生成的最佳反应温度, 使得晶核迅速增多, 形成大量微晶, 不利于产生完整且形貌规则的晶体。由表 4 可知, 当降温速率为 1 °C/h 和 0.5 °C/h 时均可出现形貌完整的片状晶体; 但降温速率为 0.5 °C/h 时, 不但增加了反应时间, 同时增大了合成成本, 因此选择最佳降温速率为 1 °C/h, 便可得到形貌规则的配合物晶体。

表 4 降温速率对实验结果的影响

Table 4 Effect of the rate of cooling on the experimental result

降温速率/°C·h ⁻¹	实验现象
2	粉末
1	大量紫色片状晶体
0.5	大量紫色片状晶体

2.2 配合物的形貌、配位情况、纯度及晶体结构

2.2.1 微观形貌

在扫描电镜下观察单晶结构。图 2(a) 放大倍数 100 倍, 可以看出产物的外观形貌较为整齐规则, 呈透明片状, 长度为 12.4 mm; 图 2(b) 放大倍数 250 倍, 可以看出晶体呈一层一层的片状。

2.2.2 配位情况

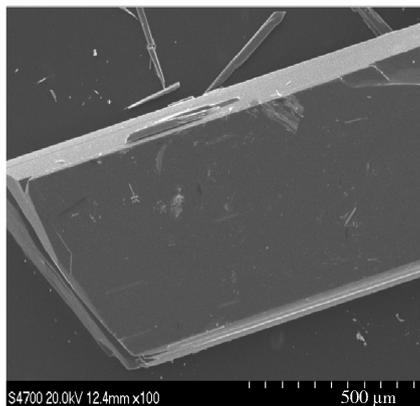
配位聚合物的红外光谱如图 3 所示。由图可以看出, 在 1573 cm⁻¹ 处出现强的吸收峰, 说明 C=O 与金属发生了配位, 导致其收缩振动峰向位移较小的低波数段移动, 产生红移现象, 而 H₂bpdc 中的羧基原本在 1718 cm⁻¹ 左右的吸收峰也消失了; 1540 cm⁻¹ 和 1162 cm⁻¹ 分别对应 C—N 伸缩振动和吡啶环的骨架振动; 1409 cm⁻¹ 为 C—H 伸缩振动峰; 779 cm⁻¹ 对应 C—H 变角振动峰。据此可以推测出 H₂bpdc 中的 N 并未参与配合物晶体的配位。

2.2.3 纯度

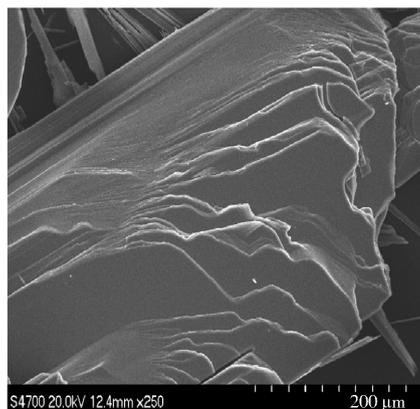
通过 XRD 对配合物进行纯度分析, 将实验测得的样品衍射峰与用 Mercury 模拟出的标准衍射峰进行对比 (图 4), 可以看到测试所得的样品衍射峰与软件模拟出的标准衍射峰强度和位置基本一致, 证明本文所得晶体为纯物质。

2.2.4 晶体结构

根据 X-射线单晶衍射分析结果, 该晶体分子式为 C₁₆H₁₁N₂NdO₈, 分子量 503.51。其晶胞参数 $a = 1.83578(4)$ nm, $b = 0.760859(18)$ nm, $c = 2.25644(6)$ nm; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $V = 3.15173(13)$



(a) 放大100倍



(b) 放大250倍

图2 产物形貌

Fig. 2 The morphology of the crystals

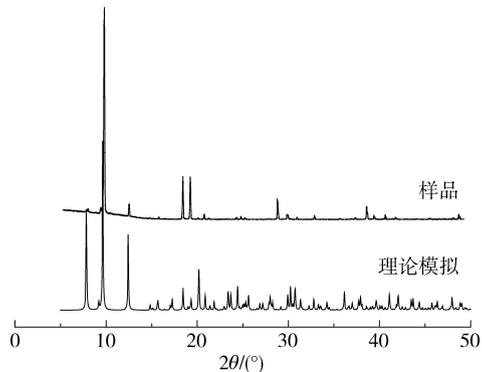


图4 产物与理论模拟的 X-射线衍射对比

Fig. 4 Comparison of experimental and calculated XRD patterns

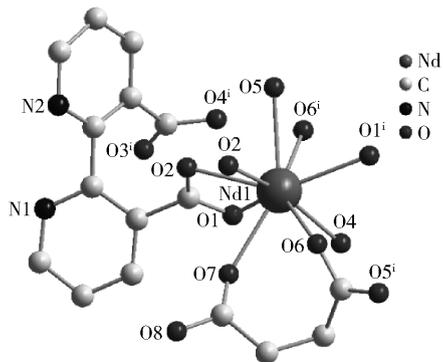


图5 产物的不对称结构单元(N 和 O)

Fig. 5 The asymmetric unit

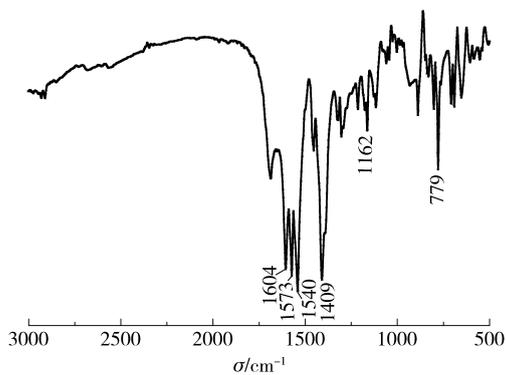


图3 产物的红外谱图

Fig. 3 The IR spectrum of the sample

$\text{nm}^3, Z=8, F(000) = 1960$; 属于正交晶系, *Pbca* 空间群。图5为配位聚合物晶体的不对称结构单元图,由图可知,在每个结构单元中,含有1个中心金属Nd(III)离子、1个bpd²⁻配体、1个suc²⁻配体,它们桥连配位,搭建成不对称的结构单元。图6为晶体的配位模式,其中Nd(III)离子与O2、O3、O4、O5、O7、两个O1及两个O6形成九配位、不规则的十三面体。图7为晶体的一维框架结构图,其中

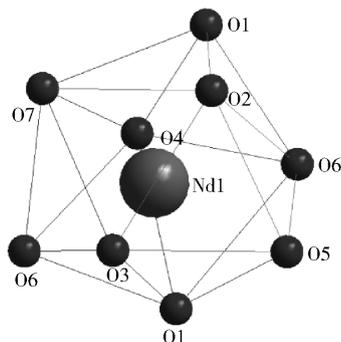


图6 产物中Nd(III)的配位环境

Fig. 6 The coordination polyhedron around Nd(III)

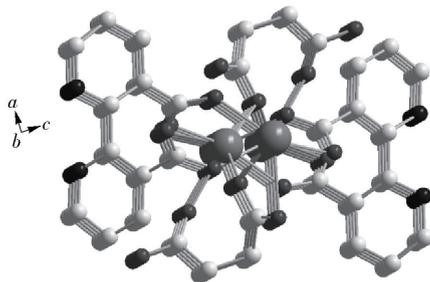


图7 配位聚合物的结构

Fig. 7 The structure of the coordination polymer

suc²⁻ 配体与 bpdc²⁻ 配体首尾交叉连接, 螯合成一维链状结构。

2.3 产物的电催化性能

通过旋转圆盘电极 (RDE) 测试可以得到产物的极化曲线, 产物的 LSV 谱图如图 8 所示。从 LSV 谱图中可以看出, 配合物材料具有一定的 ORR 活性。如图 8 所示, 与同类材料 [Nd₂(bpdc)₂(adi)(H₂O)₆]_n 相比, 本文所制备材料在电压为 0.79 V 左右时, 就可达到极限电流密度, 小于 [Nd₂(bpdc)₂(adi)(H₂O)₆]_n 的 1.07 V^[16], 因此本文所制备材料的电催化性能更好。但要在电催化方面有深入的应用, 还需要进行进一步的修饰。

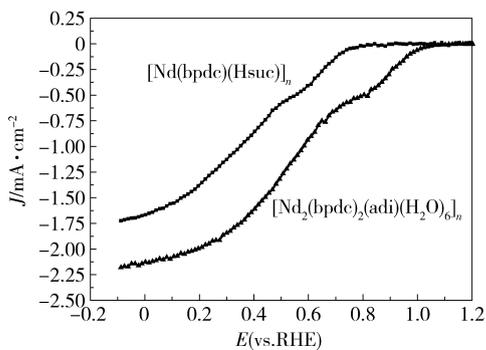


图 8 产物的 LSV 谱图

Fig. 8 The LSV spectra of the sample

3 结论

(1) 在高温水热反应下, 金属有机配位聚合物 [Nd (bpdc) (Hsuc)]_n 的最佳合成条件为: $n(\text{Nd}^{3+}) : n(\text{bpdc}^{2-}) : n(\text{suc}^{2-}) = 2 : 3 : 3$, 反应温度 140 °C, 反应时间 96 h, 降温速率 1 °C/h, 溶剂为 5 mL 去离子水。

(2) 配合物产物呈紫色片状晶体, 其化学式为 [Nd (bpdc) (Hsuc)]_n, 属于正交晶系, Pbc_a 空间群。在每个不对称单元中, Nd(III) 离子采取九配位模式, 整个金属有机框架形成一个二维空间结构。

(3) 所制备配合物材料具有电催化的氧还原活性, 在电催化方面展现出良好的应用潜能。

参考文献:

[1] Dalgarno S J, Hardie M J, Raston C L. Conformation perturbation of p-sulfonatocalix[5]arene via complexation of 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane[J]. Chemical Communications, 2005, 24(24): 2802-2803.

[2] Kishan M R, Tian J, Thallapally P K, et al. Flexible

metal-organic supramolecular isomers for gas separation [J]. Chemical Communications, 2010, 46(4): 538-540.

- [3] Xu X X, Liu X X, Sun T, et al. Synthesis, structure, and photoluminescence of a series of lanthanide coordination polymers constructed from nitrogen containing organic ligands[J]. Journal of Coordination Chemistry, 2009, 62(17): 2755-2763.
- [4] Xiang S C, He Y B, Zhang Z J, et al. Microporous metal-organic framework with potential for carbon dioxide capture at ambient conditions [J]. Nature Communications, 2012, 3: 954-963.
- [5] Forrest K A, Pham T, Hogan A, et al. Computational studies of CO₂ sorption and separation in an ultramicroporous metal-organic material[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(34): 17687-17698.
- [6] Ni T J, Xing F F, Shao M, et al. Coordination polymers of 1, 3, 5-tris (triazol-1-ylmethyl)-2, 4, 6-trimethylbenzene: synthesis, structure, reversible hydration, encapsulation, and catalysis oxidation of diphenylcarbohydrazide[J]. Crystal Growth & Design, 2011, 11(7): 2999-3012.
- [7] Vermoortele F, Bueken B, Le Bars G, et al. Synthesis modulation as a tool to increase the catalytic activity of metal-organic frameworks: the unique case of UiO-66 (Zr) [J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(31): 11465-11468.
- [8] Allendorf M D, Bauer C A, Bhakta R K, et al. Luminescent metal-organic frameworks [J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(5): 1330-1352.
- [9] Kong G Q, Wu C D. Five coordination networks based on zwitterionic ligands: synthesis, crystal structures and optical properties [J]. Cryst Eng Comm, 2012, 14(3): 847-852.
- [10] 李进. 4,4'-联吡啶-2,2',6,6'-四甲酸金属配位聚合物的研究[D]. 桂林:广西师范大学, 2008.
- Li J. Study on the coordination polymers of 4,4'-bipyridine-2,2', 6,6'-tetracarboxylate [D]. Guilin: Guangxi Normal University, 2008. (in Chinese)
- [11] Zhang L L, Lu C Y, Chen S P, et al. Synthesis, structure and properties of novel 3-D porous lanthanide-3, 4', 5-azobenzenetricarboxylate frameworks [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2011, 14(1): 143-145.
- [12] Li X Y, Lin Z J, Yang Y Y, et al. Synthesis, structures and luminescent properties of lanthanide coordination polymers involving biphenyl-3,4',5-tricarboxylate[J]. CrystEngComm, 2014, 16(28): 6425-6432.

- [13] Li H, Eddaoudi M, O'Keeffe M, et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework[J]. *Nature*, 1999, 402(6759): 276–279.
- [14] Kitagawa S, Noro S, Nakamura T. Pore surface engineering of microporous coordination polymers[J]. *Chemical Communications*, 2006, 45(7): 701–707.
- [15] Shendge M. Optical properties of planar polymer waveguides doped with organo-lanthanide complexes[J]. *Optical Materials*, 2007, 29(12): 1821–1830.
- [16] 孙然. 由联吡啶羧酸构筑的镧系 MOFs 材料的合成、结构与性能研究[D]. 北京:北京化工大学, 2016.
- Sun R. Studies on the synthesis, structure and properties of lanthanide MOFs from bipyridine carboxylic acid [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2016. (in Chinese)

A coordination compound of neodymium (III) with 2,2'-bipyridyl-3,3'-dicarboxylate and succinate anions: synthesis, structures, and properties

LI YanLi ZHANG LiDan* HAN ChunYing SUN Ran

(Faculty of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A new coordination compound ($[Nd(bpdca)(Hsuc)]_n$) has been synthesized by reaction of Nd_2O_3 , 2,2'-bipyridyl-3,3'-dicarboxylic acid (H_2bpdca) and succinic acid (H_2suc) hydrothermal conditions. The products are purple sheet-like crystals. This paper discusses the factors affecting the synthesis, such as the ratio of reactants, the amount of solvent, temperature and cooling rate. Ultimately the optimal synthetic conditions were determined: $n(Nd^{3+}):n(bpdca^{2-}):n(suc^{2-})=2:3:3$, 5 mL H_2O as the solvent, with reaction for 96 h at a constant temperature of 140 °C followed by cooling at a rate of 1 °C/h. The coordination mode, single crystal structure and electrocatalytic properties of the materials were determined by infrared spectroscopy, single crystal X-ray diffraction and linear voltammetry (LSV) respectively. The results show that the crystal is orthorhombic, space group $Pbca$, and the material has the ORR electrocatalytic activity, showing good potential for application in electrocatalysis.

Key words: pyridine carboxylic acid; succinic acid; bimetallic monometallic MOFs; electrocatalysis

(责任编辑:吴万玲)