

# 均苯三甲酸银配合物的水热合成与表征

马 烽,曹之敏,魏代宝

(山东轻工业学院 化学与制药工程学院,山东 济南 250353)

**摘 要:**采用均苯三甲酸配体与  $\text{AgNO}_3$  进行水热配位反应,合成了  $[\text{Ag}_1(\mu\text{-Hbtc})(\mu\text{-H}_2\text{btc})]_n$  ( $\text{H}_3\text{btc}=1,3,5\text{-均苯三甲酸}$ ) 配合物,并通过元素分析、红外分析、热分析、荧光光谱分析以及 X 射线单晶衍射等手段对其结构、组成与性质进行了表征。X 射线单晶衍射结果表明,配合物属于正交晶系,  $Fddd$  空间群,通过不同类型相互作用的  $\text{Ag-Ag}$  键以及氢键形成具有三维结构的配合物。热重分析表明配合物在  $394\text{ }^\circ\text{C}$  开始发生分解。室温固态荧光测试显示,配合物在  $498\text{ nm}$  处具有强的荧光发射。

**关键词:**1,3,5-均苯三甲酸;  $\text{Ag(I)}$  配合物;水热合成;晶体结构;荧光性质

中图分类号:O614

文献标志码:A

文章编号:1672-3767(2012)03-0095-04

## Hydrothermal Synthesis and Characterization of Silver (I) Complex with 1,3,5-Benzenetricarboxylic Acid

MA Feng, CAO Zhimin, WEI Daibao

(School of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Shandong Polytechnic University, Jinan, Shandong 250353, China)

**Abstract:** Silver (I) complex of  $[\text{Ag}_1(\mu\text{-Hbtc})(\mu\text{-H}_2\text{btc})]_n$  ( $\text{H}_3\text{btc}=1,3,5\text{-benzenetricarboxylic acid}$ ) was synthesized by means of the hydrothermal reaction of 1,3,5-benzenetricarboxylic acid with  $\text{AgNO}_3$ , and its structure, composition and property were characterized by elemental analysis, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermal analysis, fluorescent emission spectrum analysis and single crystal X-ray diffraction. The results of single crystal X-ray diffraction show that the silver (I) complex belongs in orthogonal crystal system and  $Fddd$  space group; the interactions of various types of  $\text{Ag-Ag}$  bonds and hydrogen bond resulted in a 3D structural complex. The result of TG analysis shows that the silver (I) complex begins to decompose at  $394\text{ }^\circ\text{C}$ . The tests of solid-state fluorescence at indoor temperature show that the silver (I) complex exhibits strong emission band at  $498\text{ nm}$ .

**Key words:** 1,3,5-benzenetricarboxylic acid; silver (I) complex; hydrothermal synthesis; crystal structure; fluorescent property

金属-有机骨架材料(metal organic frameworks, MOFs)是由有机和无机化合物自组装形成的。MOFs 不仅兼具有机配体和金属离子的特点,同时表现出比纯有机超分子材料和无机材料更优异的物理化学性质,在分子吸附、离子交换、化学分离、光电磁性和催化等方面具有很高的潜在应用价值<sup>[1-5]</sup>。

在配合物合成过程中,可以通过有机配体的几何构型来预测和控制配合物的网络结构。其中,有机羧酸作为一类多功能配体受到了极大关注。首先,由于羧基配位模式多样,桥联能力极强,不但可以通过各种配位方式与金属离子键合,还可以与金属离子自组装形成多核的次级结构单元(SBUs),从而构造出各种结构的配合物网络;其次,羧基本身的负电性刚好与阳离子的正电性相补偿,可以减缓抗衡离子效应,而且羧基氧

收稿日期:2012-03-16

基金项目:山东省科技发展计划项目(2010G0020324);山东省博士后创新项目专项资金(200903051);济南市高校自主创新计划项目(201004049)

作者简介:马 烽(1967—),男,河南光山人,教授,博士,主要从事化工新材料方面的研究. E-mail:mafengch@163.com

原子易于参与形成氢键,进一步增强了配合物结构的稳定性。均苯三甲酸是一种常见的刚性羧酸配体,它含有三个羧基,配位能力强,配位模式多样,热稳定性好。由均苯三甲酸与 Cu 离子配合成的 Cu-BTC (HKUST-1)<sup>[6-8]</sup> 有较大的比表面积和孔隙率,对 N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> 等表现出良好的吸附性能。均苯三甲酸与镧系元素配合得到的物质具有较好的荧光性能<sup>[9]</sup>。本研究利用 Ag 在水热条件下与均苯三甲酸配位得到配合物 [Ag<sub>4</sub>(μ-Hbtc)(μ-H<sub>2</sub>btc)]<sub>n</sub> (H<sub>3</sub>btc=1,3,5-均苯三甲酸)。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与测试仪器

试剂:AgNO<sub>3</sub>,Cd(NO<sub>3</sub>)·4H<sub>2</sub>O,咪唑-4,5-二羧酸(H<sub>3</sub>imdc),均苯三甲酸(H<sub>3</sub>btc)以及其他所有试剂均为分析纯。

测试仪器:IR prestige-21 红外光谱仪, Bruker-AXS Smart CCD 单晶衍射仪,TGA/SDTA 851e 热重/差热同步分析仪,F-4500 荧光光谱仪。

### 1.2 配合物的合成

将反应物 AgNO<sub>3</sub> (0.5 mmol), H<sub>3</sub>imdc (0.5 mmol), H<sub>3</sub>btc (0.5 mmol) 置于烧杯中,加入 15 mL 水搅拌 15 min,然后将混合溶液移入到 30 mL 聚四氟乙烯内衬的反应釜内,于 170 °C 晶化 80 h。而后以 10 °C/h 的速度降至室温,析出砖红色晶体,过滤干燥,产率约 80.3% (以元素 Ag 计)。产物化学式为 Ag<sub>4</sub>C<sub>18</sub>O<sub>12</sub>H<sub>6</sub>,元素分析实测值% (计算值%): C, 29.22 (30.2); H, 1.428 (0.9); O, 25.37 (27.1)。红外光谱的主要吸收峰:3412.08, 2490.10, 1681.93, 1608.63, 1566.20, 1512.19, 1255.66, 1199.72, 744.52 cm<sup>-1</sup>。

### 1.3 晶体结构的测定

配合物的结构数据收集采用 Bruker-AXS Smart CCD 单晶衍射仪在 293 K 下,用经石墨单色器单色化的 Mo K<sub>α</sub> 射线 (λ=0.71073 Å) 测试得到的。晶体结构采用直接法解得,氢原子通过理论加氢的方法得到,并对全部非氢原子的坐标和各向异性热参数进行了全矩阵最小二乘法精修。所有的计算均使用 SHELXS-97 程序。所有测试结果及晶体学参数列于表 1。

表 1 配合物的晶体学数据表

Tab. 1 The crystallography data of complex

Identification code	Data
Empirical formula	Ag <sub>4</sub> C <sub>18</sub> O <sub>12</sub> H <sub>6</sub>
Formula weight	845.71
Temperature/K	293(3)
Crystal system	Orthorhombic
Space group(No.)	Fddd
a/Å	14.856 9(17)
b/Å	36.283(5)
c/Å	25.841(3)
α/(°)	90.00
β/(°)	90.00
γ/(°)	90.00
V/Å <sup>3</sup>	13 930(3)
λ/Å	1.54 780
Z	32
Density/(g·cm <sup>-3</sup> )	3.226
F(000)	12 736
Absorption coefficient μ/(mm <sup>-1</sup> )	36.312
θ range for data collection	3.66~88.37
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.049
Reflections collected/unique	19 884/3 929
Data/restraints/parameters	3 929/0/357
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> =0.035 6, wR <sub>2</sub> =0.091 5
R Indices (all data)	R <sub>1</sub> =0.039 0, wR <sub>2</sub> =0.093 8
Largest diff peak and hole/Å <sup>-3</sup>	1.529 and -1.504

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构描述

单晶结构分析表明,配合物于正交晶系,Fddd 空间群。从图 1 中可以看出,配合物含有 4 种配位类型的 Ag(I) 离子,Ag1、Ag2、Ag3、Ag4 的配位数为 6 或是 7,其中 Ag1、Ag4 形成一个四边形。Ag-Ag 键之间的键长为:Ag1-Ag1,3.074 5(9) Å;Ag4-Ag1,3.180 1(4) Å;Ag4-Ag4,2.986 8(7) Å。四个 Ag2 离子也形成一

个四边形,  $Ag_2-Ag_2$  的键长为  $2.960\ 0(7)\text{\AA}$  和  $2.964\ 2(7)\text{\AA}$ ,  $Ag_3$  与  $Ag_1$ 、 $Ag_4$  与  $Ag_2$  相互连接键长分别是:  $Ag_3-Ag_1, 3.200\ 6(7)\text{\AA}$ ;  $Ag_4-Ag_2, 3.369\ 6(5)\text{\AA}$ 。图 2 为配合物的堆积结构图, 是由  $Ag-Ag$  和氢键相互连接堆积而成的三维网络结构。配体均苯三甲酸与  $Ag(I)$  的配位模式有两种(如图 3 所示), 其中配位模式 1 与 6 个  $Ag(I)$  离子相连, 配位模式 2 与 7 个  $Ag(I)$  离子相连,  $Ag-O$  键的键长范围是:  $2.1043(5) \sim 2.5396(6)\text{\AA}$ 。

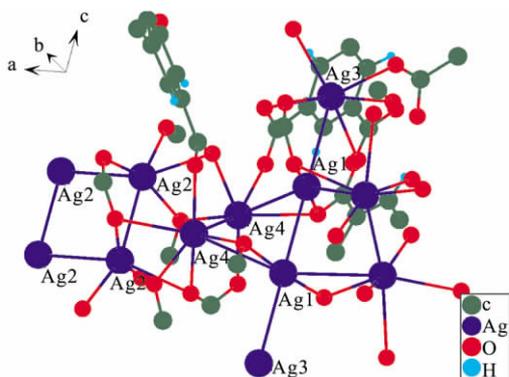


图 1 配合物的配位环境图

Fig. 1 Coordination environment of complex

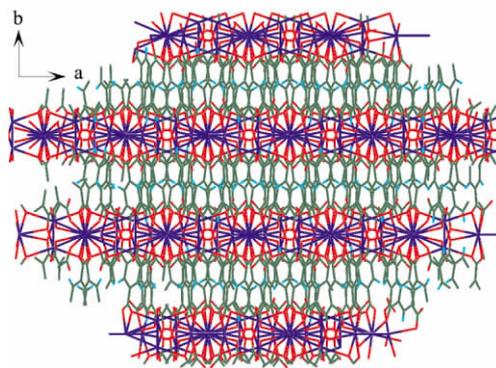


图 2 配合物的三维网络结构图

Fig. 2 The 3D net structure of complex

## 2.2 配合物的热重分析

图 4 为配合物以  $10\text{ }^\circ\text{C/h}$  的升温速率, 在  $N_2$  气氛下测试的热重分析图。测试结果表明在温度达到  $394\text{ }^\circ\text{C}$  时, 配合物开始溃裂, 均苯三甲酸配体开始分解, 温度达到  $403\text{ }^\circ\text{C}$  时质量损失完全, 最终残余物为  $Ag_2O$  (实验值  $40.03\%$ , 理论值  $45.02\%$ )。

## 2.3 配合物的荧光分析

图 5 是配合物在室温条件下, 激发波长  $350\text{ nm}$ , 测得的固体荧光光谱图。从图中可以看出配合物在  $498\text{ nm}$  处有荧光发射峰。

由于均苯三甲酸配体本身的荧光性极弱, 所以此处的发射峰是由于  $Ag-Ag$  之间相互作用所引起的。该配合物具有较好的荧光性质。

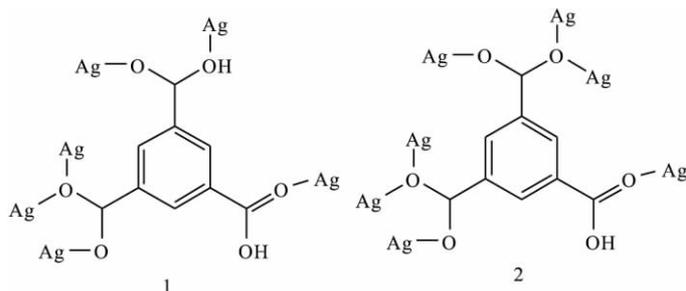


图 3 1,3,5-均苯三甲酸与  $Ag(I)$  的配位模式图

Fig. 3 The coordination mode of 1,3,5-benzenetricarboxylic acid to silver (I) complex

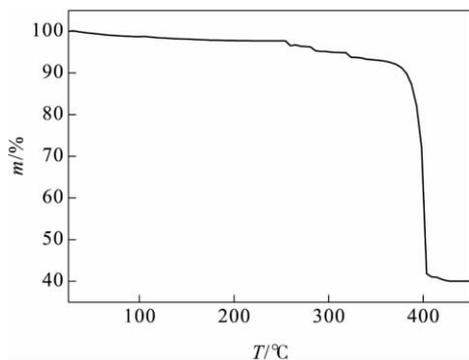


图 4 配合物的 TG 曲线图

Fig. 4 Thermogravimetric curve of complex

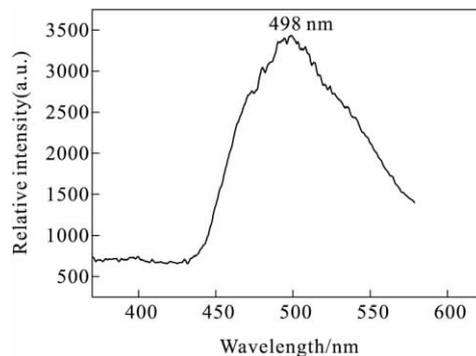


图 5 室温下配合物的固体荧光光谱图

Fig. 5 Solid-state fluorescence spectrum of complex at indoor temperature

### 3 结论

1) 通过水热合成法制备了配合物  $[Ag_4(\mu-Hbtc)(\mu-H_2btc)]_n$  ( $H_3btc=1,3,5$ -均苯三甲酸)。配合物属于正交晶系,具有三维网络结构,含有 4 种不同配位类型的 Ag 离子。均苯三甲酸与 Ag(I) 形成两种配位模式,其中配位模式 1 与 6 个 Ag(I) 离子相连,配位模式 2 与 7 个 Ag(I) 离子相连。

2) 荧光测试和热重分析表明,由于 Ag-Ag 之间的相互作用,配合物产品在 498 nm 有荧光发射峰,具有较好的荧光性能和较高的热稳定性,可以作为荧光材料。

#### 参考文献:

- [1] LI H L, EDDAOUDI M, OKEEFFE M, et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework[J]. *Nature*, 1999, 402(18): 276-279.
- [2] CHAE H K, SIBERIO PEREZ D Y, KIM J, et al. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals[J]. *Nature*, 2004, 427(5): 523-527.
- [3] MAHATA P, RAMYA K V, NATARAJAN S. Reversible water intercalation accompanied by coordination and color changes in a layered metal-organic framework[J]. *Inorganic Chemistry*, 2009, 48: 4942-4951.
- [4] KITAGAWA S, KITaura R, NORO S. Functional porous coordination polymers[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43: 2334-2375.
- [5] MUELLER U, SCHUBERT M, TEICH F, et al. Metal-organic frameworks: Prospective industrial applications[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16: 626-636.
- [6] CHUI S S Y, LO S M F, CHARMANT J P H, et al. A Chemically functionalizable nanoporous material  $[Cu_3(TMA)_2(H_2O)_3]_n$  [J]. *Science*, 1999, 283(19): 1148-1150.
- [7] WANG Q M, SHEN D M, BULOW M, et al. Metallo-organic molecular sieve for gas separation and purification[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2002, 55: 217-230.
- [8] PRADIP C, CHAITANYA B, DIRK M, et al. Comparison of adsorption isotherms on Cu-BTC metal organic frameworks [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 117: 406-413.
- [9] PANIGRAHI B S. Fluorescence and Co fluorescence enhancement of  $Tb^{3+}$  and  $Eu^{3+}$  using phenyl phosphonic and phenyl phosphinic acids as ligands[J]. *Journal of Luminescence*, 1999, 82: 121-127.