



2,4-二氯苯甲酸与 2,2':6',2''-三联吡啶单核三元稀土配合物的合成、晶体结构、热分解机理及热力学性质

王叶^{①②}, 靳成伟^{①②}, 任宁^③, 张建军^{①②*}

① 河北师范大学分析测试中心, 石家庄 050024;

② 河北师范大学化学与材料学院, 石家庄 050024;

③ 邯郸学院化学化工与材料学院, 邯郸 056005

* 联系人, E-mail: jjzhang6@126.com

2016-05-05 收稿, 2016-05-25 修回, 2016-05-30 接受, 2016-09-08 网络版发表
国家自然科学基金(21473049)和河北省自然科学基金(B2016205207)资助

摘要 在室温下, 通过溶液沉淀合成法得到了一种新型的单核稀土配合物 $[\text{Ho}(\text{2,4-DCIBA})_3(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2,4-DCIBA: 2,4-二氯苯甲酸; terpy: 2,2':6',2''-三联吡啶), 并通过元素分析、X射线单晶衍射、X射线粉末衍射、红外光谱以及拉曼光谱的测定对配合物进行了表征. 每个 Ho^{3+} 周围有9个配位原子, 并且形成带帽的四方反棱柱体结构. 每个结构单元通过氢键作用以及 π - π 堆积作用形成一维、二维、三维超分子结构. 利用同步热分析红外联用技术(TG/DSC-FTIR)对配合物的热分解机理进行研究, 并分析了逸出气体的三维红外图谱. 利用差示扫描量热技术(DSC)测定了配合物的比热, 采用最小二乘法将平均摩尔热容与折合温度进行拟合得到两者的多项式方程并结合热力学方程计算得到相对于标准参考温度298.15 K时的热力学函数值. 根据非线性等转化率法研究了配合物第一步反应的热分解动力学.

关键词 稀土羧酸配合物, 超分子结构, 同步热分析联用, 热分解机理, 差示扫描量热, 热力学

稀土羧酸配合物由于其多样的配位结构和广泛的应用性能, 得到了越来越多的科学工作者的广泛关注^[1~3]. 2009年, Huang等人^[4]研究了镧系噻吩-2,5-二羧酸配合物的磁性, 表明稀土配合物具有明显的反铁磁性能. 2014年, Sun等人^[5]报道了有关稀土配合物对真菌的生长具有抑制作用. 2015年, 本课题组^[6,7]也对稀土羧酸配合物抑菌性能进行了研究, 表明此种配合物对白色念珠菌具有较好的抑制作用. 与此同时, 稀土羧酸配合物在催化、气体的储存^[8]、电致发光^[9]、光电通讯^[10]以及生物分子等领域具有较好的应用前景^[11,12]. 稀土离子自身存在一定的光、电、磁

等性能, 但是通过引入适当的配体可以加强和改变其性能, 从而使其得到更加广泛的应用^[13].

芳香羧酸由于其对紫外-可见光具有良好的吸收率, 并且能够与稀土离子进行多样性的配位, 所以经常作为第一配体与金属离子配位^[14]. 为了减少溶剂分子参与配位所导致的荧光猝灭现象的发生, 第二配体的选择也对配合物的研究起到至关重要的作用. Carter等人^[15]曾以2,2':6',2''-三联吡啶为中性配体, 对氯苯甲酸为酸性配体合成了稀土羧酸配合物. 并且在此配合物中三联吡啶能有效地与金属离子配位, 从而敏化稀土离子 Eu^{3+} 发射出强烈的红色荧光.

引用格式: 王叶, 靳成伟, 任宁, 等. 2,4-二氯苯甲酸与 2,2':6',2''-三联吡啶单核三元稀土配合物的合成、晶体结构、热分解机理及热力学性质. 科学通报, 2016, 61: 3146-3154
Wang Y, Jin C W, Ren N, et al. Synthesis, crystal structures, thermal decomposition mechanism and thermal properties of mononuclear ternary lanthanide complex with 2,4-dichlorobenzoic acid and 2,2':6',2''-terpyridine (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 3146-3154, doi: 10.1360/N972016-00465

热分析技术在稀土配合物性质研究上具有重要的应用,通过研究配合物热分解反应的机理,得到配合物进度-时间-温度之间的关系,从而预测材料的使用寿命,预测产品的保质稳定期.同时还可以为反应机理以及分子结构与性质的关联研究提供重要的实验数据和理论依据.2012年,Zhang等人^[16]研究了5-氯-2-甲氧基苯甲酸与1,10-邻菲罗啉稀土配合物的热分解机理,表明该配合物具有一定的热稳定性能.鉴于稀土羧酸配合物在材料应用方面的重要性,其热力学性质数据的缺乏限制了这些配合物的应用开发和相关理论研究工作的深入开展.物质的热容是其最基本的热力学性质之一,而物质的焓变、熵变以及吉布斯自由能变是判断物质化学反应过程中吸放热情况、以及反应方向所必需依据的重要数据之一.所以对所得配合物的热容以及热力学函数值的测定是确定该类配合物是否具有应用价值的首要步骤.

综上所述,为了得到更加新颖的稀土羧酸配合物,并研究其相应的热力学性能和拓宽其应用价值,本文将2,4-二氯苯甲酸(2,4-DCIBA)为酸性配体,2,2':6',2"-三联吡啶(terpy)为中性配体,通过溶液沉淀法合成稀土羧酸配合物 $[\text{Ho}(\text{2,4-DCIBA})_3(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$,并通过元素分析、X射线单晶衍射、X射线粉末衍射、红外光谱以及拉曼光谱对配合物进行表征.分析得到这一类型配合物不同于以往所合成双核结构的稀土三元配合物.该配合物呈现出单核的分子结构,并且稀土离子周围有9个配位原子,形成九配位的带帽四方反棱柱结构.该结构单元通过氢键以及 π - π 堆积作用形成了一维、二维、三维超分子结构.通过同步热分析与傅里叶红外联用的方法研究了配合物的热分解机理与其分解过程中所产生的气体,采用非线性等转化率法研究了配合物在第一步热分解过程的动力学,利用量热技术(DSC)测定了配合物的比热,采用最小二乘法将平均摩尔热容与折合温度进行拟合得到两者的多项式方程,并结合热力学方程计算得到相对于标准参考温度298.15 K时的热力学函数值.

1 实验

(i) 试剂. 将稀土氧化物 Ho_2O_3 (北京镧系元素创新科技有限公司,纯度为99.9%)溶解于6 mol/L的盐酸中,使两者充分反应,设置水浴锅温度为353.15 K,将反应好的溶液过滤后放入干燥的坩埚中

进行水浴蒸发浓缩,结晶后得到稀土盐 $\text{HoCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.2,4-DCIHBA和terpy均购于北京百灵威科技有限公司,纯度为98%.

(ii) 仪器. 利用Vario-EL III元素分析仪测定了配合物中C, H, N的百分含量,并通过乙二胺四乙酸(EDTA)络合滴定的方法得到配合物中稀土离子的百分含量.采用Smart-1000(Bruker AXS)型单晶衍射仪在298(2) K温度下用 $\text{Mo K}\alpha(\lambda=0.71073 \text{ \AA})$ 射线采集得到配合物的单晶衍射数据,并利用SHELXS-97程序,辅以全矩阵最小二乘法对采集的数据进行单晶结构的精修.X射线粉末衍射是应用D8 ADVANCE型X射线粉末衍射仪(XRD, Bruker AXS),在298(2) K温度下用 $\text{Cu K}\alpha(\lambda=1.54178 \text{ \AA})$ 射线测定,其中 2θ 扫描范围是 $5^\circ\sim 50^\circ$.在室温下,利用VERTEX-70型傅里叶变换显微红外-拉曼光谱仪(Bruker)测定配合物的拉曼光谱和红外光谱,其中拉曼光谱测定条件是:波数范围 $4000\sim 50 \text{ cm}^{-1}$,功率400 MW,检测器为液氮冷却-InGaAs,激光光源为Nd:YAG laser($k=1.064 \text{ Lm}$),分辨率为 4 cm^{-1} .红外测试条件:利用溴化钾压片方法,波数范围在 $4000\sim 400 \text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} .采用NETZSCH STA 449 F3型同步热分析仪与Bruker TENSOR27型FTIR光谱仪联用技术,模拟动态空气气氛,测定配合物的热重曲线(TG)、微分热重曲线(DTG)、差示扫描量热曲线(DSC)以及逸出气体红外光谱,并利用NETZSCH STA 449 F3热分析仪,在模拟空气的气氛下,以10, 12, 15, 20 K min^{-1} 4种不同线性升温速率进行加热,研究了配合物第一步分解过程中非等温动力学.采用NETZSCH生产的DSC 200 F3仪器测定了配合物的摩尔热容,测试条件:氮气气氛下,升温速率为10 K min^{-1} ,温度区间为248.15~463.15 K.通过测定In, Zn, Bi, Sn, CsCl, Hg 6种标准样品的熔点,对仪器的温度和灵敏度进行了校正.然后测定了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 标样的比热,并与理论值比较得到其数值误差在不同温度下均在 $\pm 5\%$ 范围内,之后即可进一步测试.

(iii) 配合物的合成. 将配体2,4-DCIHBA(0.6 mmol)和terpy(0.2 mmol)溶解于95%乙醇中,并在磁力搅拌器不断搅拌的条件下使其充分溶解,加入配置好的1 mol L^{-1} NaOH溶液,调节溶液pH 5~7.将调好pH的配体混合溶液逐滴滴入到 $\text{HoCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 盐溶液中,在滴入的过程中有沉淀不断析出,继续搅拌6 h,然后静置12 h.抽滤,滤液放入干燥洁净的烧杯中,

通过挥发溶剂法进行单晶的培养,一周后,得到透明的淡粉色晶体.将沉淀用95%乙醇洗涤2~3次,在红外灯下烘干得到淡粉色配合物粉末.通过元素分析得到,配合物 $C_{36}H_{24}Cl_6N_3O_8Ho$: 理论值(%): C, 43.06; H, 2.41; N, 4.18; Ho, 16.42. 实验值: C, 42.82; H, 2.44; N, 4.16; Ho, 16.30. 元素分析与理论计算结果基本一致,所得配合物为目标产物.

2 结果与讨论

2.1 XRD测试

在室温下,测得了配合物XRD谱图,并对单晶进行粉末拟合得到拟合图谱(simulated),比较配合物的拟合图谱和实验测得的图谱(图S1),可以看到两者衍射峰的峰形和峰位置大约是一致的,所以得到配合物粉末与单晶具有相同的晶体学结构^[17].

2.2 晶体结构

通过单晶衍射分析,得到该配合物的单晶衍射数据(表S1),可以看到,该配合物属于三斜晶系,空间点群为 $P\bar{1}$.配合物分子结构如图1(a)所示,与以往所形成的双核分子配合物不同的是该配合物为单核结构,每个分子单元只有1个金属离子存在.该单核结构包含1个金属钬,1个结晶水分子,1个配位的水分子,1个三齿螯合的三联吡啶和3个2,4-二氯苯甲酸分子,其中酸性配体2,4-二氯苯甲酸的配位模式有两种:单齿配位和双齿螯合配位.金属周围有9个配位原子,配位原子与金属形成带帽的四方反棱柱结构(图1(b)).Ho与单齿配位的羧酸中的O5形成的Ho—O键的键长为2.290(4)Å,与双齿螯合的羧酸配位的4个氧原子(O1, O2, O3, O4)形成的Ho—O键的键长分别为2.426(5), 2.455(5), 2.388(5)和2.655(5)Å,与配位水中的O7形成的键长2.357(4) Å.并且经计算得Ho—N键的平均键长为2.539 Å(金属与配位原子主要键长见表S2).

如图2(a)所示,配合物分子通过 $CH\cdots O$ 氢键作用^[18,19],沿着 x 方向形成一维链状结构,形如“3个手拉手的背包客”(图2(a)),该氢键作用之间的距离为2.637 Å,由单齿配位羧酸中未配位的氧原子与邻位分子中三联吡啶上的C—H形成.一维链状结构通过沿着 y 方向的 $OH\cdots O$ 氢键作用和 π - π 堆积作用形成二维面状结构(图2(b))^[20],其中氢键作用距离是1.8208

Å,由2,4-二氯苯甲酸中未配位的氧原子与邻位分子中的配位水分子所形成. π - π 堆积作用是由1个三联吡啶环的中心到邻位分子中三联吡啶环的中心所形成,相关距离和角度数据为: $Cg\cdots Cg$: 3.7109(2) Å; $Cg\perp\cdots Cg\perp$: 3.6509(3) Å; $\beta=21.593^\circ$.二维面状结构再通过 z 方向的 π - π 堆积作用形成三维拓扑结构(图2(c)),其作用的相关距离和角度数据为: $Cg\cdots Cg$: 3.9013(2) Å; $Cg\perp\cdots Cg\perp$: 3.7229(3) Å; $\beta=19.184^\circ$.具体的氢键作用数据见表S3.

Carter等人^[15]曾以terpy为中性配体,对氯苯甲酸为酸性配体合成稀土羧酸配合物 $[Ho(L)_3(terpy)(H_2O)]$,并对其晶体结构进行研究与讨论.与本文所合成的配合物不同的是, $[Ho(2,4-DClBA)_3(terpy)(H_2O)]\cdot H_2O$ 配合物通过氢键作用和 π - π 堆积作用形成了一维链状、二维面状与三维层状的超分子框架结构,而前者只是通过Halogen- π 作用形成较为常见的一维链状结构.这可能是由于酸性配体对氯苯甲酸较2,4-二氯苯甲酸的空间位阻小,使得配体与中心金属离子的虽具有相同的配位模式,但配位角度不同,导致分子间形成的作用力不同,从而形成的超分子结构不同.

2.3 红外光谱和拉曼光谱

在室温下,测定了配合物的拉曼光谱、红外光谱以及配体的拉曼光谱,如图S2所示,R-I和R-II分别是两种配体三联吡啶和2,4-二氯苯甲酸的拉曼光谱图,R-a和IR-a是配合物 $[Ho(2,4-DClBA)_3(terpy)(H_2O)]\cdot H_2O$

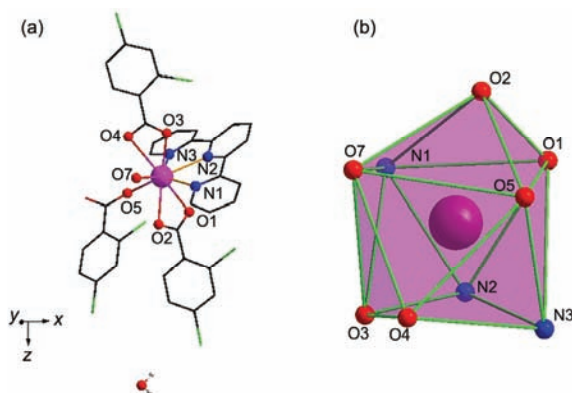


图1 (网络版彩色)配合物 $[Ho(2,4-DClBA)_3(terpy)(H_2O)]\cdot H_2O$ 的晶体结构(a)和钬离子配位环境(b)

Figure 1 (Color online) Crystal structure of complex $[Ho(2,4-DClBA)_3(terpy)(H_2O)]\cdot H_2O$ (a) and coordination geometry of Ho^{3+} cation (b)

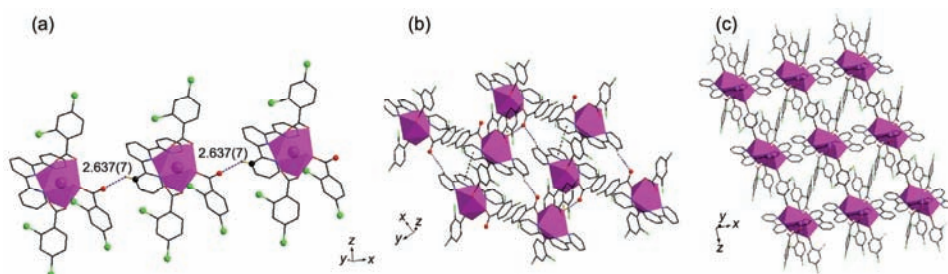


图2 (网络版彩色)(a) 配合物通过氢键作用形成 x 方向的一维链状结构; (b) 配合物通过 π - π 堆积和氢键作用形成二维面状结构; (c) 配合物通过 π - π 堆积形成三维空间结构(全部氢原子和结晶水分子已省去)

Figure 2 (Color online) (a) 1D chain structure along the x axis via hydrogen bond interactions. (b) 2D sheets connected by π - π and hydrogen bond interactions. (c) 3D structure interconnected by π - π stack interactions. All H atoms and uncoordinated water units have been omitted for clarity

(H₂O)]·H₂O拉曼和红外光谱图, 由于拉曼光谱和红外光谱都能初步判断出配体与金属离子的配位与否, 但前者的峰形更明显清晰, 所以将以拉曼光谱为例来对配合物进行具体分析. 比较R- I, R- II 和R-a, 可以清楚看到配合物的谱图不同于2种配体, 其1549 cm⁻¹处属于三联吡啶中的C=N伸缩振动吸收峰, 在形成配合物后C=N吸收峰位置变为1537 cm⁻¹, 发生了微弱的红移, 表明中性配体三联吡啶中的N原子与金属Ho离子发生配位^[21,22]. 同样, 位于1631 cm⁻¹处2,4-二氯苯甲酸中的C=O伸缩振动吸收峰, 在形成配合物后此位置的吸收峰消失, 随之出现的是C=O反对称伸缩振动吸收峰(1553 cm⁻¹)和C=O对称伸缩振动吸收峰(1437 cm⁻¹), 与此同时在347 cm⁻¹出现Ho-O键的特征吸收峰, 这些现象都表明酸性配体2,4-二氯苯甲酸上的氧原子与中心金属Ho相配位. 通过红外与拉曼光谱分析, 再次证明了所合成的配合物为新的物质, 并且与酸性配体上的氧原子和中性配体上的氮原子发生了有效的配位^[23].

2.4 热分解机理

在模拟动态空气气氛, 线性升温速率 $\beta=10$ K min⁻¹的条件下, 测得了配合物在300~1000 K的TG-DTG-DSC曲线(图3(a))以及逸出气体三维红外堆积图谱(图3(b)). 配合物具体的热分解数据列于表S4中, 图4是不同温度下配合物逸出气体的红外图谱, 图5是Gram Schmidt曲线和不同温度下的CO₂以及CO气体吸收曲线图. 根据配合物[Ho(2,4-DClBA)₃(terpy)(H₂O)]·H₂O的DTG曲线分析得到, 该配合物的热分解过程大致可以分为4步, 如图3(a)所示. 并且根据Gram Schmidt曲线可以看到在第1和第2步分解过程中并未出现较明显的气体信号峰, 可能是由于气体含量少难以检测到, 而在第3和第4步分解过程中有明显的气体逸出. 第1步在371.15~393.15 K温度范围内, 失去1个结晶水分子, 其失重百分比为1.78%, 与失去1分子水的理论值1.79%相近. 根据DSC曲线分析得到, 这一分解过程的发生需吸收79.31 J g⁻¹的热量, 并且由于所失去基团的含量较少所以在三维红

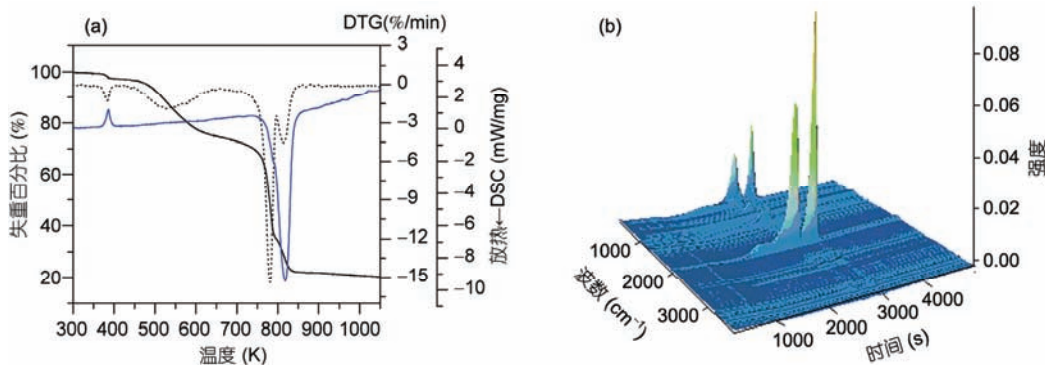


图3 (网络版彩色)配合物的TG-DTG-DSC曲线图(a)和逸出气体的三维红外堆积图(b)

Figure 3 (Color online) TG-DTG-DSC curves (a) and stacked plots of the FTIR spectra of the evolved gases (b) for complex

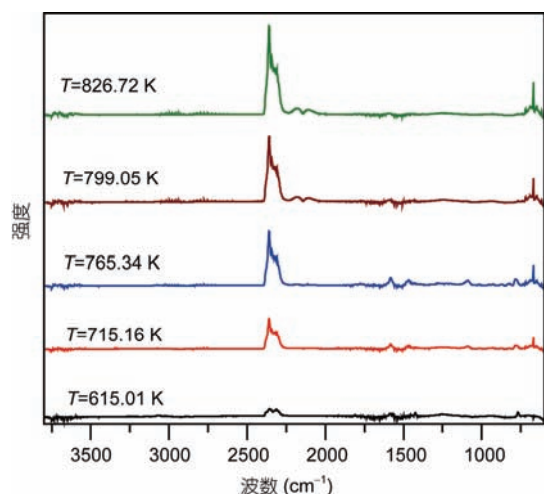


图4 (网络版彩色)配合物在不同温度下逸出气体的红外光谱
Figure 4 (Color online) FTIR spectra of the evolved gases of complex at different temperatures

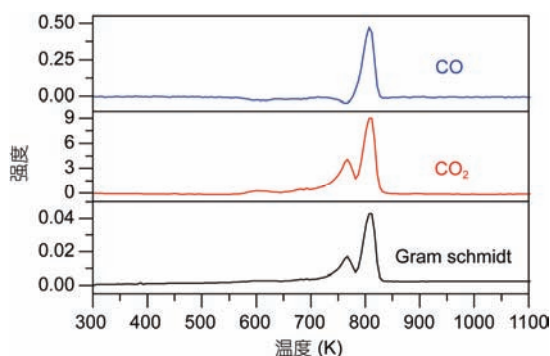
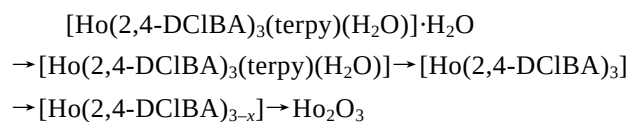


图5 (网络版彩色)逸出气体在不同温度下的吸收曲线
Figure 5 (Color online) Absorbance at different temperature curves of evolved gases from decomposed complex

外光谱仪中并没有检测到该逸出气体的红外吸收峰,这与Gram Schmidt曲线相对应.第2步主要失去1个配位水分子和1个三联吡啶配体,在DTG曲线上有1个明显的向下的宽峰,其中分解温度范围是393.15~707.15 K,失重24.97%(理论值24.96%),根据DSC曲线分析得到在此分解过程当中并没有明显的吸放热现象发生,可能是由于在失去配位水的过程中需要吸收热量,而失去三联吡啶则要放出热量,所以吸放热值相抵消.如图3(b)所示,在这一分解过程当中,检测到了逸出气体的红外吸收峰信号(图5):少量的CO₂气体信号.并且在图4内T=615.01 K处观察到CO₂吸收峰(2367~2315 cm⁻¹)、有机环上C=C, C=N的伸缩振动吸收峰(1596, 1487 cm⁻¹)和C-H的面外弯曲振动吸收峰(795 cm⁻¹),表明该热分解过程中的气态产

物主要是CO₂和有机小分子碎片.第3和第4步分解可以归为一个分解过程,主要是失去酸性配体2,4-二氯苯甲酸,热分解温度范围在707.15~1091.15 K.该分解过程中有CO₂气体和CO气体逸出,并且在这一过程中失重54.29%(理论值54.19%),放出热量3009 J g⁻¹(图5).如图3(b)所示,谱图上有2个明显的红外吸收峰信号,并且在吸收峰所对应的温度(715.16, 765.34 K)处检测到CO₂与有机小分子碎片的特征红外吸收峰,与第2步的分解过程中逸出气体相类似.在799.05和826.72 K处出现的信号峰中检测到CO₂(2368~2314, 675 cm⁻¹)以及CO(2183, 2114 cm⁻¹)特征吸收峰,综合第3和第4步分解过程,表明酸性配体一部分完全破碎并以CO₂, CO气体形式逸出,另一部分发生部分破碎以有机小分子碎片形式被检测到^[24].并且在整个热分解过程当中CO₂气体逸出量逐渐增加,在第4步分解过程中有CO气体逸出,最终配合物[Ho(2,4-DCIBA)₃(terpy)(H₂O)]·H₂O分解为Ho₂O₃,总失重量为81.04%(理论失重为80.94%).与之前所合成配合物^[6]分解产物明显不同的是,该羧酸分解有CO气体产生.而且反应产物与反应气氛相关,反应气氛不同,反应产物也不同.2012年,Tang等人^[25]所研究的稀土配合物[Ho(3,4,5-tmoba)₃phen]₂在N₂气氛下分解,最终分解产物除了Ho₂O₃外还存在碳黑.[Ho(2,4-DCIBA)₃(terpy)(H₂O)]·H₂O配合物中有水分子参与配位,所以分子框架在403.15 K开始发生分解,但是由于配体与金属离子配位,形成稳定的分子结构,所以其分解温度较自身的分解温度会有显著的增加.总之,该配合物虽具有一定的热稳定性能.具体热分解过程大致如下:



2.5 第一步分解过程的非等温动力学

在模拟的动态空气气氛下,分别以线性升温速率 $\beta=10, 12, 15, 20 \text{ K min}^{-1}$ 对配合物进行加热,计算得到不同转化率下的反应温度,并进一步采用非线性等转化率法(NL-INT法)^[26,27]得到配合物在第一步分解过程中不同转化率 α 下的活化能 E .由活化能 E 随转化率 α 的变化曲线(图S3)可以看到,随着 α 的增加, E 发生明显的变化.这表明配合物的第一步分解过程是一个复杂的多步反应.

2.6 配合物的摩尔热容

热容是物质的一个总体性质,其可以表示为晶格、电子、磁性等不同能量性质贡献的总和.根据仪器的低温限制和配合物的分解温度,在动态的氮气气氛下,采用差示扫描量热技术^[28]对配合物[Ho(2,4-DClBA)₃(terpy)(H₂O)]·H₂O进行了摩尔热容的测定,测定温度范围在263.15~336.15 K,进行5次平行实验,并通过比热比较法得到配合物的比热值,进一步计算得到该配合物的平均摩尔热容值.如图S4所示,配合物的平均摩尔热容 $C_{p,m}$ 与温度 T 之间存在一定的线性关系,随着温度的升高,其 $C_{p,m}$ 值也逐渐增加.这是由于在此测定温度区间,热容值的确定主要归因于分子的振动,随着温度的升高,分子振动增加,所以热容值逐渐增加.并且也表明在此温度范围内该配合物热力学性质稳定、没有相变或其他任何热异常现象发生.不同温度下,配合物的具体的摩尔热容数值列于表S5中.利用最小二乘法^[29]将配合物的平均摩尔热容数值与折合温度进行多项式拟合,得到配合物[Ho(2,4-DClBA)₃(terpy)(H₂O)]·H₂O平均摩尔热容与折合温度的多项式方程: $T=268.15\sim 336.15$ K, $C_{p,m}(\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})=779.11391+75.10904x+2.01184x^2+1.5315x^3+2.02287x^4+0.84229x^5+0.07954x^6$, $R^2=0.99999$, $SD=0.17020$, 其中折合温度 $x=[T-(T_{\max}+T_{\min})/2]/[(T_{\max}-T_{\min})/2]$, T 为实验温度, $T_{\max}$ 和 $T_{\min}$ 分别为实验设定的最高测试温度和最低测试温度. R^2 代表相关系数, SD 为相对偏差.

2.7 配合物的热力学函数的计算

根据配合物的多项式方程和如下列出的3个热力学方程^[30,31],计算得到配合物相对于标准参考温度298.15 K的舒平摩尔热容值和热力学函数值.表S6给出了每隔3 K的舒平摩尔热容值和热力学函数值.

$$\begin{aligned} H_T - H_{298.15} &= \int_{298.15}^T C_{p,m} dT, \\ S_T - S_{298.15} &= \int_{298.15}^T C_{p,m} T^{-1} dT, \\ G_T - G_{298.15} &= \int_{298.15}^T C_{p,m} dT - T \int_{298.15}^T C_{p,m} T^{-1} dT. \end{aligned}$$

3 结论

(1) 以2,4-二氯苯甲酸为酸性配体,2,2':6',2''-三联吡啶为中性配体利用溶液沉淀合成法得到了一种新型的单核配合物,并通过常规溶剂挥发法得到配合物的单晶.通过实验分析得到该配合物[Ho(2,4-DClBA)₃(terpy)(H₂O)]·H₂O为单核分子结构,中心离子配位数为9,形成的配位环境是带帽的四方反棱柱.单个分子通过氢键作用形成了一维链状结构,单分子链再通过氢键作用和 π - π 堆积形成二维面状结构,进而形成三维超分子结构.该配合物的分子结构不同于以往所合成的相关配合物的结构,虽然所用配体中含有卤素原子,但是并没有为配合物形成超分子结构作出贡献,这可能取决于所选配体中卤素原子所在的位置与个数.卤素原子个数越少,位阻越小,越容易参与键合作用.

(2) 在模拟的动态空气气氛下,通过同步热分析与傅里叶红外联用的方法研究了配合物的热分解机理与其分解过程中所产生的气体,配合物分子框架在403.15 K以后才开始发生分解,最终分解为Ho₂O₃,表明该配合物具有一定的热稳定性能.与之前实验室所测定的配合物相比较,得到配合物的分解产物也与实验气氛相关,在N₂气氛下最终产物除了稀土氧化物之外还存在碳黑.

(3) 采用非线性等转化率法研究了配合物在第一步热分解过程的动力学,得到活化能 E 与转化率 α 之间的关系,表明该反应过程所发生的是一个复杂反应.

(4) 利用DSC技术测得了配合物的比热,在所测定的温度区间内,分子的振动是热容值的主要贡献,随着温度升高,分子的振动增加,热容增加.采用最小二乘法将平均摩尔热容值与折合温度进行拟合,得到两者的多项式方程,并结合热力学方程积分计算得到配合物的舒平摩尔热容值以及相对于标准参考温度298.15 K时的焓变、熵变、吉布斯自由能变值.为今后研究该物质的相关物理性质提供重要的实验依据.

参考文献

- Li R F, Liu X F, Zhang T, et al. Two unique lanthanide-organic frameworks based on biphenyl-2,3,3',5'-tetracarboxylic acid: Syntheses, crystal structures and luminescence properties. *Polyhedron*, 2015, 99: 238–243

- 2 Zhang S, Duan E, Han Z, et al. Lanthanide coordination polymers with 4,4'-azobenzoic acid: Enhanced stability and magnetocaloric effect by removing guest solvents. *Inorg Chem*, 2015, 54: 6498–6503
- 3 Filho M A, Dutra J D, Rocha G B, et al. Semiempirical quantum chemistry model for the lanthanides: RM1 (Recife Model 1) parameters for dysprosium, holmium and erbium. *PLoS One*, 2014, 9: e86376
- 4 Huang W, Wu D, Zhou P, et al. Luminescent and magnetic properties of lanthanide-thiophene-2,5-dicarboxylate hybrid materials. *Cryst Growth Des*, 2009, 9: 1361–1369
- 5 Sun X, Jin X, Pan W, et al. Syntheses of new rare earth complexes with carboxymethylated polysaccharides and evaluation of their *in vitro* antifungal activities. *Carbohydr Polym*, 2014, 113: 194–199
- 6 Qi X X, Ren N, Zhang J J, et al. Synthesis, spectroscopic, thermochemical properties of lanthanide complexes with 3,4-diethoxybenzoic acid and 1,10-phenanthroline. *Chem Res Chin Univ*, 2015, 31: 1039–1045
- 7 Liu J Y, Ren N, Zhang J J, et al. Preparation, thermodynamic property and antimicrobial activity of some rare-earth(III) complexes with 3-bromo-5-iodobenzoic acid and 1,10-phenanthroline. *Therm Acta*, 2013, 570: 51–58
- 8 Decadt R, Van Hecke K, Depla D, et al. Synthesis, crystal structures, and luminescence properties of carboxylate based rare-earth coordination polymers. *Inorg Chem*, 2012, 51: 11623–11634
- 9 Carter K P, Zulato C H F, Cahill C L, et al. Exploring supramolecular assembly and luminescent behavior in a series of RE-*p*-chlorobenzoic acid-1,10-phenanthroline complexes. *CrystEngComm*, 2014, 16: 10189–10202
- 10 Feng R, Jiang F L, Wu M Y, et al. Structures and photoluminescent properties of the lanthanide coordination complexes with hydroxyquinoline carboxylate ligands. *Cryst Growth Des*, 2010, 10: 2306–2313
- 11 Zhao Y F, Chu H B, Bai F, et al. Synthesis, crystal structure, luminescent property and antibacterial activity of lanthanide ternary complexes with 2,4,6-tri(2-pyridyl)-*s*-triazine. *J Organomet Chem*, 2012, 716: 167–174
- 12 Gao R, Cao B, Hu Y, et al. Human infection with a novel avian-origin influenza A (H7N9) virus. *New Engl J Med*, 2013, 368: 1888–1897
- 13 Zong G C, Huo J X, Zhang J J, et al. Preparation, characterization and properties of four new trivalent lanthanide complexes constructed using 2-bromine-5-methoxybenzoic acid and 1,10-phenanthroline. *Dalton Trans*, 2015, 44: 14877–14886
- 14 Marques L F, Cuin A, de Carvalho G S G, et al. Energy transfer process in highly photoluminescent binuclear hydrocinnamate of europium, terbium and gadolinium containing 1,10-phenanthroline as ancillary ligand. *Inorg Chim Acta*, 2016, 441: 67–77
- 15 Carter K P, Pope S J A, Cahill C L. A series of Ln-*p*-chlorobenzoic acid-terpyridine complexes: Lanthanide contraction effects, supramolecular interactions and luminescent behavior. *CrystEngComm*, 2014, 16: 1873
- 16 Zhang J, Wang J F, Zhang J J. Synthetics, characterization and thermal decomposition mechanism of lanthanide complexes with 5-chloro-2-methoxybenzoic acid and 1,10-phenanthroline (in Chinese). *J Phys Chem*, 2012, 28: 290–296 [张洁, 王娟芬, 张建军. 5-氯-2-甲氧基苯甲酸与 1,10-邻菲罗啉稀土配合物的合成、表征及热分解机理. *物理化学学报*, 2012, 28: 290–296]
- 17 Zhou J M, Shi W, Xu N, et al. Highly selective luminescent sensing of fluoride and organic small-molecule pollutants based on novel lanthanide metal-organic frameworks. *Inorg Chem*, 2013, 52: 8082–8090
- 18 Ye J W, Wang Q Q, Gao H Z, et al. Effect of auxiliary-ligand on assembly of lanthanide(III) complexes with quinoline-2-carboxylic acid: Synthesis, structure, photoluminescent and magnetic properties. *Inorg Chim Acta*, 2012, 384: 1–7
- 19 Murai S, Kakiuchi F, Sekine S, et al. Efficient catalytic addition of aromatic carbon-hydrogen bonds to olefins. *Nature*, 1993, 366: 529–531
- 20 Qi X X, Ren N, Zhang J J, et al. Lanthanide complexes with 3,4,5-triethoxybenzoic acid and 1,10-phenanthroline: Synthesis, crystal structures, thermal decomposition mechanism and phase transformation kinetics. *RSC Adv*, 2015, 5: 9261
- 21 Wang A L, Zhou D, Wei X Y, et al. Luminescence properties and crystal structure of europium complexes with phenoxyacetic acid and 2,4,6-tri(2-pyridyl)-*s*-triazine. *J Lumin*, 2015, 160: 238–244
- 22 He S M, Sun S J, Wang J F, et al. Raman spectra of complex Holmium benzoate and 2,2'-bipyridine (in Chinese). *J Chin Soc Rare Earths*, 2011, 4: 402–406 [何书美, 孙淑静, 王娟芬, 等. 钬、苯甲酸与 2,2'-联吡啶三元配合物的拉曼光谱研究. *中国稀土学报*, 2011, 4: 402–406]
- 23 Prikhodko S V, Rambaldi D C, King A, et al. New advancements in SERS dye detection using interfaced SEM and Raman spectromicroscopy (μ RS). *J Raman Spectrosc*, 2015, 46: 632–635
- 24 Ay B, Yildiz E, Kani İ. Novel heteroleptic lanthanide organic frameworks containing pyridine-2,5-dicarboxylic acid and *in situ* generated piperazine-2,5-dicarboxylic acid from piperazine: Hydrothermal synthesis and luminescent properties. *J Solid State Chem*, 2016, 233: 44–51
- 25 Tang K, Zhang J J, Ren N, et al. Crystal structures and thermal decomposition kinetics of lanthanide complexes with 3,4,5-trimethoxybenzoic acid and 1,10-phenanthroline. *Sci China Chem*, 2012, 55: 1283–1293

- 26 Ye H M, Ren N, Zhang J J, et al. Crystal structures, luminescent and thermal properties of a new series of lanthanide complexes with 4-ethylbenzoic acid. *New J Chem*, 2010, 34: 533
- 27 Starink M J. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: A comparison of the accuracy of isoconversion methods. *Thermochim Acta*, 2003, 404: 163–176
- 28 Zheng J R, Ren N, Zhang J J, et al. Crystal structures, luminescence, and thermodynamic properties of lanthanide complexes with 3,5-dimethoxybenzoic acid and 1,10-phenanthroline. *J Chem Thermodyn*, 2013, 57: 169–177
- 29 Liu J Y, Ren N, Zhang J J, et al. Crystal structures, thermal properties, and biological activities of a series of lanthanide compounds with 2,4-dichlorobenzoic acid and 1,10-phenanthroline. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52: 6156–6163
- 30 Wang M H, Tan Z C, Sun X H, et al. Determination of heat capacities and thermodynamic properties of 2-(chloromethylthio) benzothiazole by an adiabatic calorimeter. *J Chem Eng Data*, 2005, 50: 270–273
- 31 Lu D F, Di Y Y, Tan Z C, et al. Low-temperature heat capacities, and thermodynamic properties of solid-solid phase change material bis(1-octylammonium) tetrachlorocuprate. *J Therm Anal Calorim*, 2012, 111: 213–218

补充材料

- 图 S1 配合物的 PXRD 图谱
- 图 S2 配合物的红外、拉曼光谱以及配体的拉曼光谱
- 图 S3 NL-INT 法求得的配合物第一步分解的活化能 E 随转化率 α 的变化曲线
- 图 S4 配合物的平均摩尔热容 $C_{p,m}$ 随温度的变化曲线
- 表 S1 配合物 $[\text{Ho}(\text{2,4-DCIBA})_3(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 晶体学数据
- 表 S2 配合物 $[\text{Ho}(\text{2,4-DCIBA})_3(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的主要键长
- 表 S3 配合物的氢键作用数据
- 表 S4 配合物的热分解数据
- 表 S5 配合物 $[\text{Ho}(\text{2,4-DCIBA})_3(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的平均摩尔热容值
- 表 S6 配合物的舒平摩尔热容值和热力学函数值

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, crystal structures, thermal decomposition mechanism and thermal properties of mononuclear ternary lanthanide complex with 2,4-dichlorobenzoic acid and 2,2':6',2''-terpyridine

WANG Ye^{1,2}, JIN ChengWei^{1,2}, REN Ning³ & ZHANG JianJun^{1,2}

¹ Testing and Analysis Center, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050024, China;

² College of Chemistry & Material Science, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050024, China;

³ College of Chemical Engineering & Material, Handan University, Handan 056005, China

The study of lanthanide complexes combining with aromatic-carboxylic acids has attracted extensive attention, according to their diverse coordination types and fascinating properties. In addition, a wide variety of applications including gas separation and storage, non-linear optics, electroluminescent materials, luminescent bioprobes, and catalysis have been utilized as functional materials. Lanthanide cations have the unique optical, electrical, and magnetic properties. However, the properties can be changed and even improved to be applied to more wider fields through the interactions between lanthanide cations and carboxylic acid ligands. Therefore, we chosen 2,4-dichlorobenzoic acid (2,4-DCIHBA) as the main ligands, and 2,2':6',2''-terpyridine (terpy) as auxiliary ligands to validly sensitize the lanthanide metal ions to assemble one novel mononuclear lanthanide complex 2,4-DCIBA: 2,4-dichlorobenzoate; terpy: 2,2':6',2''-terpyridine ($[\text{Ho}(2,4\text{-DCIBA})_3(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$). We dissolve 2,4-DCIHBA (0.6 mmol) and terpy (0.2 mmol) in ethanol (95%) and adjust the solution at the pH of 5–7 with the prepared NaOH solution (1 mol/L). Add the mixed ligands solution to $\text{LnCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.2 mmol) aqueous solution under stirring and deposit it for 12 h. The complex was structurally characterized by elemental analysis, single crystal, powder X-ray diffraction, Infrared spectra and Raman spectrometry. The results revealed that the diffraction peak of complex is almost in agreement with simulated data, showing that the structure of the powder of complex is similar with the pure crystal. The detailed IR-R spectra of complex shows the spectrum of complex is different from the two ligands, the stretching vibration peak at 1549 cm^{-1} attributed to the C=N bonds in terpy takes place red shift to 1537 cm^{-1} , The $\nu_{\text{C=O}}$ (1631 cm^{-1}) of free carboxylic acid ligand completely disappears in the spectra of the complex and appear two another new absorption peak at 1553 and 1437 cm^{-1} , which are attributed to the asymmetric stretching vibration (ν_{asCOO^-}) and the symmetric stretching vibration (ν_{sCOO^-}) of the carboxylic group, indicating the target product has been produced. Single crystal X-ray diffraction reveals that complex crystallize in the triclinic space group $P\bar{1}$ and each Ho^{3+} ion is nine-coordinated adopting a distorted monocapped square antiprismatic molecular geometry. Mononuclear complex are stitched together via hydrogen bonding and π - π interactions to form the 1D, 2D, 3D supramolecular structures. The thermal decomposition mechanism complex was measured by TG-DTG-DSC/FTIR coupling technique, which shows the uncoordinated water all lose firstly, coordinated water and terpy are resolved into CO_2 and other gaseous molecules. At last, the 2,4-DCIBA are decomposed into CO_2 , CO and other gaseous molecules. Based on the above analysis, the general thermal decomposition reaction of the complexes is related to the structure and the decomposition of the framework occurs above 403.15 K , indicating the complex has thermal stability. The average molar heat capacity value of the complex gradually increased with the augment of temperature and its heat capacities fitted to a polynomial equation. Finally, the derived thermodynamic functions ($H_{\text{T}}-H_{298.15}$), ($S_{\text{T}}-S_{298.15}$) and ($G_{\text{T}}-G_{298.15}$) of the complex relative to the standard reference temperature 298.15 K were also obtained. Kinetics of the first decomposition stage for the complex was calculated by integral iso-conversional non-linear (NL-INT) method. It is obviously to observe that the activation energy E of the the complex varies with α respectively, indicating the first thermal decomposition stage for complex is complex reactions.

rare earth carboxylates, supramolecular, TG-DTG-DSC/FTIR, thermal decomposition mechanism, DSC technology, thermodynamics

doi: 10.1360/N972016-00465