



四氮唑-1-乙酸及其衍生物金属构筑配合物的研究进展

谢 飞 卫芝贤*

(中北大学理学院 太原 030051)

摘 要 四氮唑-1-乙酸(Htza)类有机配体具有良好的配位能力和多样的配位形式,在配位化学领域得到了迅速且广泛的研究。本文总结了基于四氮唑-1-乙酸配体构筑的金属配合物的研究进展和这些金属配合物的结构特征,讨论了基于四氮唑-1-乙酸构筑的金属配合物在光学、磁性、催化方面的应用,并对这类配体的发展前景进行了展望。

关键词 四氮唑-乙酸;配合物;功能材料

中图分类号:O641.4

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2017)10-1099-11

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2017.10.170120

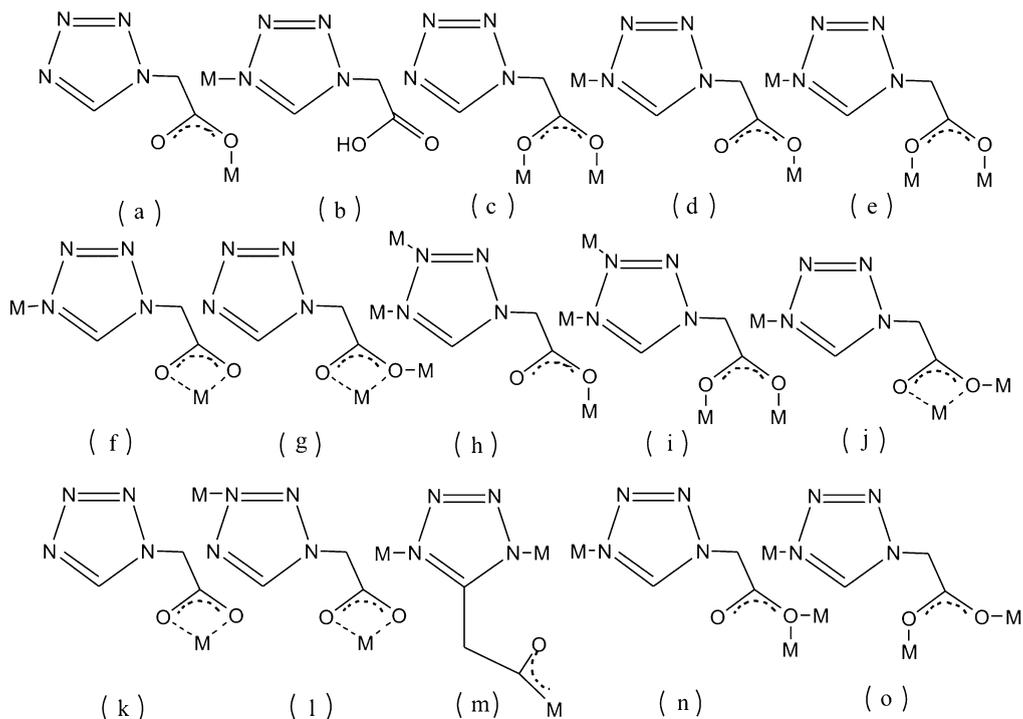
金属有机骨架(metal-organic frameworks, MOFs, “骨架”亦称“框架”)是一类具有比表面积大、孔隙率高、结晶度高、密度小、结构均一、可塑性强等特性的多孔配合物,并且在多相催化、非线性光学、磁性、离子交换、气体储存和分离等方面具有潜在的应用前景,从而成为该领域的一个研究热点。目前,已经报道了大量的金属有机配合物。通过总结得到构筑金属有机配合物的研究思路是:从配体的选择和合成到配合物的合成、表征及热分析最后到配合物的应用性能研究。近年来,由于配位中心金属离子的几何配位模式、溶剂、金属与配合物的比例、pH值和配合物的对称性等许多因素的影响,四氮唑-1-乙酸作为有机配体合成金属有机配合物的过程中,常常很难被设计和合成出一个理想的配合物结构。经过不懈的努力,科研人员构建出了单核、多核、1D、2D和3D的金属羧酸盐配合物的骨架结构。有了较成熟的合成方案,且被广泛地用于金属离子和多配位基配体合成金属配合物的领域中^[1]。本文主要从以下4个方面对四氮唑-1-乙酸及其衍生物构筑的配合物进行了概括总结:四氮唑-1-乙酸(Htza)及其衍生物配体的结构特点;四氮唑-1-乙酸及其衍生物构筑配合物的研究进展;四氮唑-1-乙酸及其衍生物构筑配合物的性能研究及应用;结论及展望。

1 四氮唑-1-乙酸配体的特点

四氮唑-1-乙酸作为有机配体具有以下几个特点:1)含有羧基盐和四唑环,具有丰富的氮原子和氧原子,能与软硬程度不同的金属配位,N原子与过渡金属配位能力较强,O原子与稀土金属离子较匹配^[2-3];2)—CH₂—的 σ 键的柔韧性使乙酸根可以自由的弯曲和旋转,羧酸根既能单齿配位、又能螯合配位,还可以桥联配位^[2-4],其常见的配位模式如Scheme 1所示;3)四氮唑杂环上丰富的N原子可以形成氢键^[4];4)与金属离子能在一定的条件下自组装合成结构多样化,性质独特的3D超分子配位化合物^[4];5)含N质量分数(43.7%)高,使其成为高能、可靠、安全、环保的含能配体^[2,4]。

2 四氮唑-1-乙酸及其衍生物构筑配合物的研究进展

为了更好了解四氮唑-1-乙酸构筑配合物的研究现状,本文根据金属离子种类不同进行分类讨论:1)主族金属构筑的配合物;2)过渡金属构筑的配合物;3)稀土金属构筑的配合物;4)四氮唑-1-乙酸与双

Scheme 1 Coordination modes of tetrazole-1-acetic acid^[1,3,7]

金属离子构筑的配合物;5)四氮唑-1-乙酸衍生物构筑的配合物。

2.1 四氮唑-1-乙酸与主族金属离子构筑的配合物

四氮唑-1-乙酸与主族金属构筑的配合物见表1。从表1可以看出:目前合成出的主族金属离子配合物只有Pb和Bi两种元素。它们均是在恒温水浴80~90℃下合成得到的3D结构,其中分为棒-层骨架结构的3D结构和链与链弱相互作用形成的3D结构。例如:配合物1是Pb(II)与羧基的2个O原子和四唑环上的4-N原子三齿配位,同时4-N与另一个Pb(II)相连形成1D链状结构,这些1D链状结构通过键与键的弱相互作用形成3D网络超分子结构;配合物3是通过O/Cl与Pb(II)桥连成 $\{[\text{Pb}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-O})_2(\mu_3\text{-Cl})_2(\mu_4\text{-Cl})_2]_n\}$ 的2D层和tza⁻柱子,每根柱子与层间的3个Pb(II)链接,最终形成柱子-层骨架结构的3D网络结构。

表1 已报道的基于四氮唑-1-乙酸与主族金属离子构筑的配合物

Table 1 Complexes based on tetrazole-1-acetic acid and main metal ions

Number	Polymer	Coordination mode	Structural feature	Ref
1	$[\text{Pb}(\text{tza})_2]_n$ ^①	f	3D net	[2,5-6]
2	$[\text{Pb}(\text{tza})(\mu_3\text{-Cl})]_n$	i	3D net	[5]
3	$[\text{Pb}(\text{tza})(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-Cl})(\mu_4\text{-Cl})]_n$	i	3D pillar-layer net	[5]
4	$\{[\text{Bi}(\text{tza})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	i	3D pillar-layer structure	[2]

* : ①tza = Tetrazole-1-acetic.

2.2 四氮唑-1-乙酸与过渡金属离子构筑的配合物

四氮唑-1-乙酸与不同过渡金属离子构筑的配合物如表2所示。从表2可以看出:1)以四氮唑-1-乙酸为有机配体,通过改变过渡金属离子、辅助配体、pH值、温度等条件共构筑44个过渡金属配合物。研究表明,改变反应条件有助于丰富配体的配位模式,并合成得到单核、双核、0D、1D、2D及3D结构的配合物。2)在合成方法上,主要以溶剂挥发法(常温)、恒温水浴法、水(溶剂)热法来合成,其中,配合物5、9、11、15、28、29、34、39、42、43和48共11个采用溶剂挥发法即常温条件下合成得到,而采用恒温水浴法与采用水(溶剂)热法合成的配合物的数目基本一致,恒温水浴合成15个,水(溶剂)热法合成19个。还

有一些不多见的合成方法,比如:配合物 **24** 是采用微波法合成得到;配合物 **19** ~ **22**, 则采用离子热法合成,采用离子热法合成的配合物中只有配合物 **20** 是 3D 结构,其余均是 1D 和 2D。在合成方法上我们可以得出溶剂热法更容易得到高维的结构。3) 四氮唑-1-乙酸与过渡金属离子反应共合成得到 28 个配合物,在该类配合物中,只有配合物 **8** 和 **23** 是 0D 的,其余均是 1D、2D、3D 骨架结构。在 1D、2D、3D 骨架结构中,只有配合物 **21**、**22**、**32** 和 **42** 是 1D 链状,配合物 **21**、**32** 均处于三斜晶系,而且最后通过氢键将 1D 链连成了 3D 超分子结构;配合物 **22** 处于手性三斜晶系,形成 1D Z 字形的链状结构,最后通过氢键将这些 1D Z 字形链连成 2D 超分子网络结构;配合物 **42** 也处于三斜晶系,但是它由于邻菲罗啉中苯环的 $\pi \cdots \pi$ 键的作用最终形成 2D 超分子网络结构。配合物 **18**、**19**、**25**、**26**、**29**、**30**、**38** 和 **39** 是 2D 骨架结构,其中只有配合物 **39** 是 2D 手性层状骨架结构,它是 tza^- 与 2 个 Zn^{2+} 离子通过 kO1:kN4 二齿桥连具有左手性的螺旋链构筑而成的左手性 2D 超分子层状结构。在 2D 骨架结构配合物中主要分成中心结构是单核(配合物 **18**、**25**、**26**、**29** 和 **39**)或多核(配合物 **19**、**30** 和 **38**)两类配合物,例如:配合物 **18** 的中心结构是由一个 $\text{Cu}(\text{II})$ 中心与 2 个 tza^- 中的 2 个 O 和 4 个 tza^- 中的 4 个 N 连接成六配位的扭曲八面体簇而构筑的 2D 层状网络结构;配合物 **38** 是由一个四核 $\text{Zn}(\text{II})$ 中心结构构筑而成的二维网状结构,其中这 4 个 $\text{Zn}(\text{II})$ 采用不同配位模式分为两类 $\text{Zn}(\text{II})$ 分别处于两个八面体配位环境中通过 c、e、h 等 3 种形式连接成 2D 网状结构。3D 结构(配合物 **5**、**6**、**9**、**12**、**14**、**15**、**20**、**31**、**33**、**34**、**40**、**41**、**43**、**45** 和 **46**)中通过不同的配位模式分为两类:配合物 **5**、**9**、**14**、**33**、**34** 和 **43** 是通过链与链的 X 形交叉构筑的 3D 网络结构;配合物 **6**、**12**、**15**、**20**、**31**、**40**、**41**、**45** 和 **46** 是中心离子通过配体的 O 原子和四氮唑环上 4-N 原子在某个面上形成二维网状结构,配体的另一个 O 原子与另一个中心离子配位进而构筑成 3D 网络结构。4) 四氮唑-1-乙酸与过渡金属离子反应合成同一分子式但结构不同的配合物(配合物 **9** 和 **10**、**15**、**26** 和 **29**、**33** 和 **34**、**43**、**45** 和 **46**)。例如:配合物 **43** 和 **46** 配位模式虽相同,但配位得到的中间结构不同,导致最终结构不同。配合物 **43** 是 $\text{Cd}(\text{II})$ 通过顺反链接方式与羧基桥连成无限链状,这些无限链再与 N 原子配位,N 原子再通过反式桥连方式与羧基相连形成 X-like 3D 配合物;配合物 **46** 是 $\text{Cd}(\text{II})$ 通过 O 原子和 N 原子配位先形成二维网状结构,再通过另一个 O 原子与 $\text{Cd}(\text{II})$ 相连,形成二维网状结构;配合物 **45** 的配位模式与 **43**、**46** 均不同,每个 $\text{Cd}(\text{II})$ 均通过配体的两个羧基通过顺反桥连模式形成 1D Cd-羧基链,这些 Cd-羧基链通过四唑基相互连接成 3D 网络结构。5) 引入辅助配体只有 4 种:1,10-phen、2,2'-bipy、4,4'-bipy 和 HDNBA(简称含义见表 2 的附注,下同),共合成 13 种配合物。除了配合物 **13** 是通过离子热法合成得到以外,其它配合物均采用水(溶剂)热法合成得到。通过对比我们得到:只有配合物 **21** 和 **33** 是 3D 结构,其余都是 1D 和 2D 结构。说明加入辅助配体对产生高维配合物的作用并不明显,或者加入辅配只是更容易产生不同种类的配合物来满足更多不同程度的需要,但是并不能让我们得到高维配合物。

表 2 已报道的基于四氮唑-1-乙酸与过渡金属离子构筑的配合物

Table 2 Complexes based on tetrazole-1-acetic acid and transition metal ions

Number	Polymer	Coordination mode	Structural feature	Ref
5	$[\text{Mn}(\text{tza})_2]_n^{\text{①}}$	e	X-like 3D top net	[7]
6	$\{[\text{Mn}(\text{tza})_2(\text{Htza})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	a, b	3D supramolecular structure	[8]
7	$[\text{Mn}(\text{1-tza})_2(\text{phen})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}^{\text{②}}$	a	2D supramolecular structure	[9]
8	$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{tza})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$	j	0D structure	[2]
9	$[\text{Co}(\text{tza})_2]$	e	X-like 3D top net	[7]
10	$[\text{Co}(\text{tza})_2]_n$	c	3D top net	[10]
11	$\{[\text{Co}(\text{tza})(2,2'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)\}_n^{\text{③}}$	e	2D net	[3]
12	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{CoN}_{14}\text{O}_2$	a, b		[11]
13	$[\text{Ni}(\text{1-tza})_2]_n$	k	3D top net	[12]
14	$[\text{Ni}(\text{1-tza})(2,2'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \text{X}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (X = 0.78Br + 0.22Cl)	d	1D chain	[12]
15	$[\text{Cu}(\text{tza})_2]_\infty$	a, b	3D supramolecular structure	[13]
16	$\{[\text{Cu}_2(\text{tza})_3(4,4'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})\}_n^{\text{④}}$	a, c	2D layered structure	[14]
17	$\{[\text{Cu}_2(4,4'\text{-bipy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2\}_n$	j	3D structure	[14]

Continued on next page

continued from previous page

Number	Polymer	Coordination mode	Structural feature	Ref
18	$[\text{Cu}(\text{tza})_2] \cdot 2\text{DMF}^{\text{⑤}}$	m	2D layer net	[15]
19	$[\text{Cu}_2(1\text{-tza})_4]\text{Br} \cdot \text{H}_3\text{O} \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$	d, n	2D neutral Kagomé top net	[16]
20	$[\text{Cu}_2(1\text{-tza})_4]\text{BF}_4 \cdot \text{H}_3\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$	d	3D lvt-type top framework	[16]
21	$[\text{Cu}(\mu_2\text{-Cl})(1\text{-tza})(1\text{-Htza})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	b, d	1D chain	[16]
22	$[\text{CuCl}(\mu_2\text{-Cl})(1\text{-Htza})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	b	1D Z-like chain	[16]
23	$[\text{CuCl}_2(1\text{-Htza})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	b	0D structure	[16]
24	$\text{Cu}(\text{TZA})(\text{DNBA})^{\text{⑥}}$	b, e	2D supramolecular net	[17]
25	$\{[\text{Cu}(\text{tza})_2(\text{Htza})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	b, c	2D supramolecular net	[1, 3]
26	$[\text{Cu}(\text{tza})_2]_n$	d	2D net	[1, 3, 18]
27	$\{[\text{Cu}(\text{tza})(\text{phen})](\text{ClO}_4)\}_n$	e	1D Z-like chain	[3]
28	$[\text{Cu}(\text{tza})(\text{phen})] \cdot (\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	j	3D supramolecular structure	[4]
29	$[\text{Cu}(\text{tza})_2]_n$	a, d	2D net	[19]
30	$\{[\text{Cu}_4(\text{tza})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2(\mu_3\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	d, i	2D net	[1]
31	$[\text{Cu}_4(\text{tza})_6(\mu_3\text{-OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$	c, d, e	3D supramolecular structure	[1]
32	$\{[\text{Cu}(\text{TZA})(\text{PNA})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n^{\text{⑦}}$	b	1D chain	[20]
33	$\alpha\text{-}[\text{Zn}(\text{tza})_2]$	e	Double- X 3D top net	[7]
34	$\beta\text{-}[\text{Zn}(\text{tza})_2]$	e	X-like 3D top net	[7]
35	$\text{Zn}(1\text{-tza})_2(\text{phen})$	a, c	1D chain	[21]
36	$[\text{Zn}(1\text{-tza})(2,2'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{NO}_3$	e	2D net	[21]
37	$[\text{Zn}(1\text{-tza})(2,2'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{ClO}_4$	e	2D net	[21]
38	$[\text{Zn}_2(\text{tza})_3(\mu_3\text{-OH})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$	c, e, h	2D net	[3]
39	$[\text{Zn}(1\text{-tza})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})]$	d	2D supramolecular chiral layer	[22]
40	$\{[\text{Zn}(\text{tza})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	a, b	3D supramolecular structure	[8]
41	$[\text{Ag}(\text{tza})]_\infty$	d	3D framework	[13]
42	$[\text{Ag}(1\text{-tza})(\text{phen})]_\infty$	d	1D chain	[23]
43	$[\text{Cd}(\text{tza})_2]$	e	X-like 3D top net	[7]
44	$[\text{Cd}(1\text{-tza})(\text{phen})(\text{NO}_3)]$	l	2D achiral supramolecular layer	[22]
45	$[\text{Cd}(\text{tza})_2]_n$	a, b	3D supramolecular structure	[8]
46	$[\text{Cd}(\text{tza})_2]_n$	e	3D net	[3]
47	$\{[\text{Cd}(\text{tza})(2,2'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)\}_n$	e	2D net	[3]
48	$[\text{Cd}(1\text{-tza})_2(2,2'\text{-bipy})]_\infty$	d, f, k	2D net	[23]

* : ①tza = Tetrazole-1-acetic, ②phen = 1, 10-phenanthroline, ③2,2'-bipy = 2, 2'-bipyridine, ④4,4'-bipy = 4, 4'-bipyridine, ⑤DMF = N,N'-diethylformamide, ⑥DNBA = 3,5-dinitrobenzoic, ⑦PNA = p-nitrobenzoic.

2.3 四氮唑-1-乙酸与稀土金属离子构筑的配合物

目前,四氮唑-1-乙酸与稀土金属离子仅构筑得到 12 个配合物(见表 3),与过渡金属离子相比,稀土金属离子具有高的配位数(一般为 8~10)和双核结构(除配合物 49 和 51 是单核以外)。四氮唑-1-乙酸与稀土金属离子构筑的配合物从表 3 可以得出:1)无辅助配体时,除配合物 53 是 3D 超分子结构外,配合物 49~52 均为 1D 链状结构。配合物 53 含有两种 Sm(III)的配位构型,中心离子 Sm(III)1 的配位构型与配合物 49~52 的构型完全相同,每个中心金属离子分别与来自 c 形式配体的两个氧原子、g 形式配体的 6 个 O 原子和 2 个水分子配位,最终形成双帽四方反棱柱结构。但是,配合物 53 中还存在中心离子 Sm(III)2,配体以 a, c 两种形式配位。形式 a 是通过羧基的一个 O 原子与 Sm(III)2 单齿配位, c 是通过羧基的 2 个 O 原子以常见的双齿桥连的形式与 Sm(III)2 配位,最终形成四方反棱柱结构。配合物 53 由 Sm(III)1 的 1D 链和 Sm(III)2 的 2D 网通过氢键组合成 3D 网络超分子结构;2)配合物 49~53 合成条件不同(除配合物 50 是在常温条件下合成得到,其余均在恒温水浴,温度为 80 °C 条件下合成得到)得到的晶型有所不同,配合物 50 得到的是块状晶体配合物,其它均是条状晶体配合物。3)加入 2,2'-bipyridine 辅助配体(配合物 54~60),2,2'-bipyridine 含有吡啶环可以与通过 1-tza⁻基团相互连接的二聚体相互作用形成 1D 链状结构。配合物 54~58 均是九配位的具有单帽四方反棱柱结构,均属于单斜晶系 P21/c 的空间群,以配合物 58 为例,1-tza⁻配体采取 c, k 两种形式配位构成了 $[\text{Dy}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-COO})_2]$ 单元,最终 1-tza⁻基团没有与中心 Dy(III)配位,而是与邻近的二聚体通过 $\pi \cdots \pi$ 堆积与

2,2'-bipy 的吡啶环相互作用形成 1D 链状结构;配合物 **59** 中由于 Cl^- 的引入导致与配合物 **58** 的几何构型不同(形成一个扭曲的正十二面体结构);配合物 **60** 处于单斜晶系 $\text{C}2/c$ 的空间群, $\text{Yb}(\text{III})$ 与 4 个羧基 O 形成一个面,与 2 个 NO_3^- 的 O 和 2,2'-bipy 的 2 个 N 形成另一个面,最终构成一个扭曲四方反棱柱,1-tza⁻ 配体采取 c 形式配位构成了 $[\text{Yb}_2(\mu\text{-COO})_4]$ 单元,最终形成 3D 超分子结构。

表 3 已报道的基于四氮唑-1-乙酸与稀土金属离子构筑的配合物

Table 3 Complexes based on tetrazole-1-acetic acid and rare earth metal ions

Number	Polymer	Coordination mode	Structural feature	Ref
49	$[\text{La}(\text{tza})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ ^①	c, g	1D chain	[3]
50	$[\text{Ce}(\text{tza})_3(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_n$	a, j	2D net	[24]
51	$[\text{Pr}(\text{tza})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$	c, g	1D chain	[3]
52	$[\text{Nd}(\text{tza})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}]_n$	c, g	1D chain	[3]
53	$[\text{Sm}_2(\text{tza})_6(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$	c, g	2D net	[3]
54	$[\text{Sm}_2(1\text{-tza})_4(\text{NO}_3)_2(2,2'\text{-bipy})_2]$ ^②	c, k	1D chain	[25]
55	$[\text{Eu}_2(1\text{-tza})_4(\text{NO}_3)_2(2,2'\text{-bipy})_2]$	c, k	1D chain	[25]
56	$[\text{Gd}_2(1\text{-tza})_4(\text{NO}_3)_2(2,2'\text{-bipy})_2]$	c, k	1D chain	[25]
57	$[\text{Tb}_2(1\text{-tza})_4(\text{NO}_3)_2(2,2'\text{-bipy})_2]$	c, k	1D chain	[25]
58	$[\text{Dy}_2(1\text{-tza})_4(\text{NO}_3)_2(2,2'\text{-bipy})_2]$	c, k	1D chain	[25]
59	$[\text{Dy}_2(1\text{-tza})_4\text{Cl}_2(2,2'\text{-bipy})_2]$	c, k	1D chain	[25]
60	$[\text{Yb}_2(1\text{-tza})_4(\text{NO}_3)_2(2,2'\text{-bipy})_2]$	c	3D supramolecular structure	[25]

*: ①tza = Tetrazole-1-acetic; ②2,2'-bipy = 2,2'-bipyridine.

2.4 四氮唑-1-乙酸与双金属离子构筑的配合物

四氮唑-1-乙酸是一个多功能的配体,它同时拥有羧基和四唑基,可以满足金属既可和 O 配位又可和 N 配位,目前为止只查到 4 个与双金属离子配位的配合物(配合物 **61** ~ **64**)。配合物 **61**、**62** 的结构相同,以配合物 **61** 为例, $\text{Cu}(\text{II})$ 与 4 个 O 和 1 个 Cl^- 构成四棱锥几何结构, $\text{Gd}(\text{III})$ 与配体的 4 个羧基氧形成单帽四方反棱柱几何结构, $\text{Gd}(\text{III})$ 与 $\text{Cu}(\text{II})$ 通过配体的 4 个羧基四重桥连成一个桨轮状结构单元,每个单元通过氢键与 tza⁻ 中的 N 原子链成 2D 网状结构,氢键与氢键有连成 3D 立方网状结构。配合物 **61** 与 **62** 唯一不同的是配合物 **62** 的配位键长明显比配合物 **61** 短,这是由于 $\text{Nd}(\text{III})$ 的半径明显比 $\text{Gd}(\text{III})$ 小,但是它们键角是一样的。配合物 **63** 和 **64** 是同构型的配合物, $[\text{Cu}_{12}\text{Ln}_6]$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$ 或 Nd) 单元通过 $[\text{Cu}_2\text{O}_2]$ 单元相互连接成 2D 结构,每一对异核分子通过氢键和 $\pi \cdots \pi$ 堆积相互作用,整个通过氢键连接成 3D 立方网状结构。经过实践证明,四氮唑-1-乙酸更易与单种金属离子进行配位,形成双金属配合物比较困难。

表 4 已报道的基于四氮唑-1-乙酸与双金属离子构筑的配合物

Table 4 Complexes based on tetrazole-1-acetic acid and two metals ions

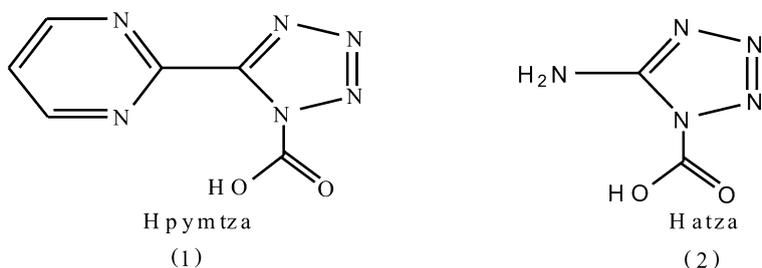
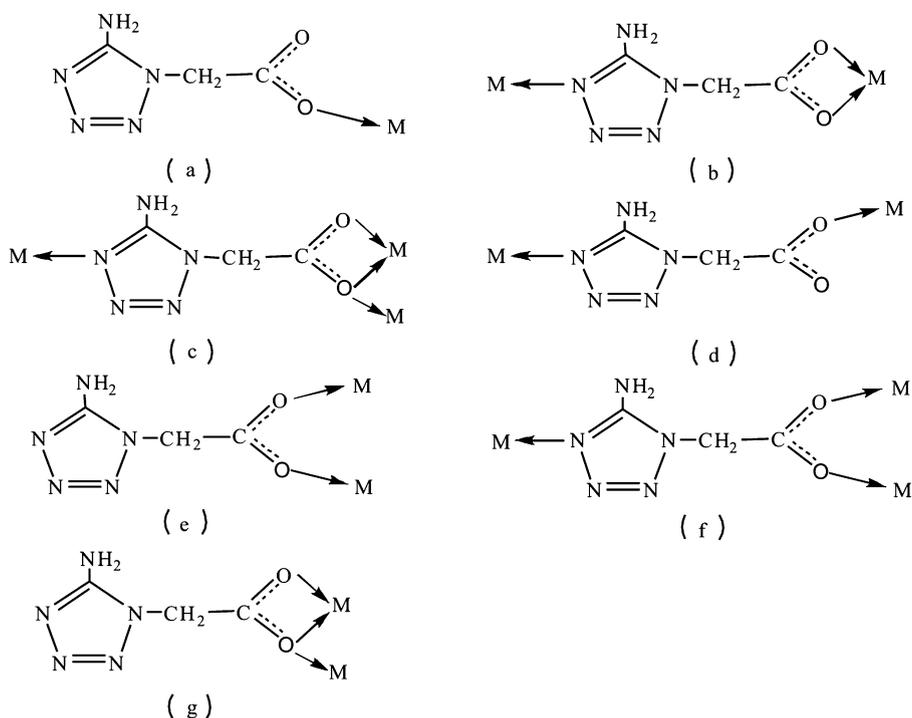
Number	Polymer	Coordination mode	Structural feature	Ref
61	$\text{CuGd}(\text{tza})_4(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}(1 \cdot \text{Gd})$ ^①	c	3D cubic net	[26]
62	$\text{CuNd}(\text{tza})_4(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}(1 \cdot \text{Nd})$	c	3D cubic net	[26]
63	$[\{\text{Cu}_2(\text{OH})_2\}_2\{\text{Cu}_{12}\text{Gd}_6(\mu_3\text{-OH})_{24}(\text{Cl})_{1/2}(\text{NO}_3)_{1/2}(\text{tza})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{18}\}](\text{NO}_3)_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(2 \cdot \text{Gd})$	c, e	3D cubic net	[26]
64	$[\{\text{Cu}_2(\text{OH})_2\}_2\{\text{Cu}_{12}\text{Nd}_6(\mu_3\text{-OH})_{24}(\text{Cl})_{1/2}(\text{NO}_3)_{1/2}(\text{tza})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{18}\}](\text{NO}_3)_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(2 \cdot \text{Nd})$	c, e	3D cubic net	[26]

*: ①tza = Tetrazole-1-acetic.

2.5 四氮唑-1-乙酸衍生物构筑的配合物

四氮唑-1-乙酸衍生物是指在四氮唑环上的 C 位引入不同的取代基(如 Scheme 3 和 Scheme 4)。取代基可分为两类:小体积的氨基取代基和大体积的嘧啶取代基。通过大量的查找最终发现只有 2 种四氮唑-1-乙酸衍生物,并且到目前为止只有 17 个配合物被合成(见表 5)。从表 5 得到:1) 引入侧基氨基

能够增加新的配位点。配合物 **66** ~ **68** 和 **71** 属于单核结构,他们均形成 MO_6 的扭曲八面体单元,这些单元形成 1D 链状结构或者 3D 超分子结构。配合物 **72** ~ **74** 和 **77** 具有相同的结构,但是配合物 **72** ~ **74** 中配体以 e, f 两种形式金属配位,而配合物 **77** 只具有 e 一种模式,其余均相同。以配合物 **72** 为例配体以 e, f 两种形式与 Pr(III) 配位,两个相邻的 Pr(III) 通过 2 个 atza 的 2 个羧基双重桥连形成 $\mu_{1,3}$ -COO 模式的 1D 链状,这些 1D 链与配体中的 N 形成 2D 层状结构,最终通过氢键形成 3D 超分子结构。配合物 **71**、**75** 和 **76** 均具有单帽四方反棱柱结构,比如:配合物 **76** 中相邻的 2 个 Gd(III) 与 2 个 atza 配体的 2 个羧基四重桥连成 $\mu_{1,1,3}$ -COO 模式的 1D 链状结构,这些 1D 链状结构通过氢键形成 3D 网络结构;加入 2,2'-bipyridine 和 4,4'-bipyridine 辅助配体(配合物 **68** 和 **69**)并没有形成高维结构,甚至有所降低,形成 2D 结构,但是辅助配体的加入丰富了配位点和配合物的多样性。2) 引入侧链嘧啶取代基可以形成高维配合物。配合物 **78** 中, O 均来自于水分子而且没有任何的 O 和 N 来自于 pymtza, 相邻的 $[Mg(H_2O)_6] \cdot 2pymtza \cdot H_2O$ 分子通过嘧啶基和四唑环的 $\pi \cdots \pi$ 堆积作用在一起,最终通过氢键作用形成 3D 超分子结构。对于配合物 **80**, Sr(II) 与 6 个来自 pymtza 配体的 O 和 3 个来自水分子的 O 形成 9 配位的三帽三角棱柱单元,这些单元通过配体的 j 配位模式和水分子的 $\mu_{1,1}$ - H_2O 桥连模式形成 1D 链,链与链通过氢键形成 2D 网状结构。配合物 **79** 和 **81** 的配体配位模式都是 h, 但是配合物 **79** 形成的是一个 CuO_2N_4 的扭曲八面体单元,配合物 **81** 却形成双帽四方反棱柱单元,每个单元相互连成 1D 链,链与链最终形成 3D 网络结构。

Scheme 2 Derivatives of tetrazole-1-acetic acid^[15,30]Scheme 3 Coordination modes of 5-aminotetrazole-1-acetato acid^[31]

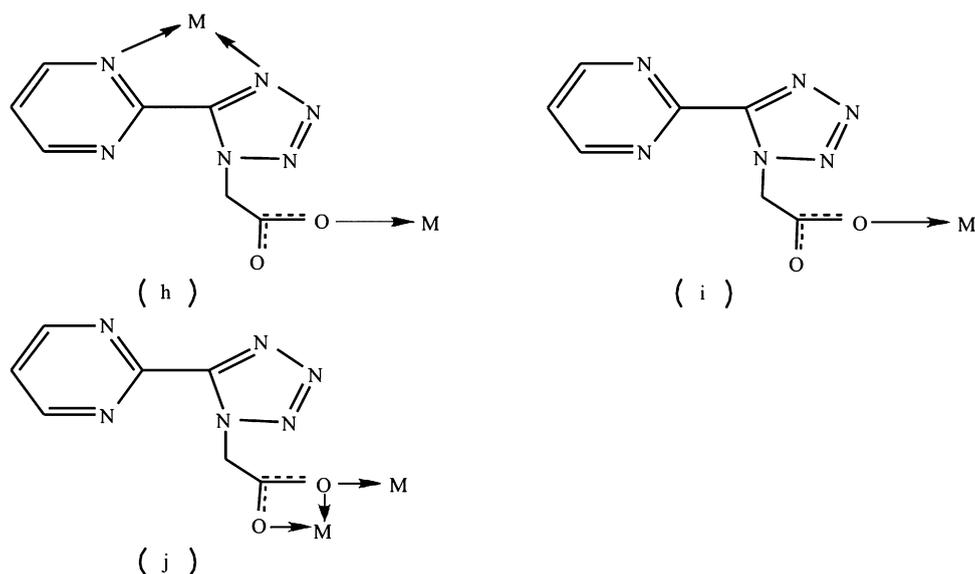
Scheme 4 Coordination modes of 5-(2-pyrimidyl)tetrazole-2-acetic acid^[15,32]

表 5 已报道的四氮唑-1-乙酸衍生物构筑的配合物

Table 5 Complexes based on tetrazole-1-acetic acid derivatives

Number	Polymer	Coordination mode	Structural feature	Ref
65	$[\text{Mg}(\text{atza})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{①}$	a	3D supramolecular structure	[27]
66	$[\text{Ca}(\text{atza})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	a	3D supramolecular structure	[27]
67	$[\text{Mn}(\text{atza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	d, g	1D ribbon-type chain	[28]
68	$[\text{Mn}(\text{atza})_2(2,2'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot n\text{ClO}_4^{②}$	f	2D layer structure	[28]
69	$[\text{Zn}(\text{atza})_2(4,4'\text{-bipy})_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}]^{③}$	d	2D layer structure	[29]
70	$[\text{Zn}(\text{atza})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	a	3D net	[30]
71	$[\text{Sr}(\text{atza})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	a, g	3D supramolecular structure	[27]
72	$[\text{Pr}(\text{atza})_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$	e, f	3D supramolecular structure	[31]
73	$[\text{Nd}(\text{atza})_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$	e, f	3D supramolecular structure	[31]
74	$[\text{Sm}(\text{atza})_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$	e, f	3D supramolecular structure	[31]
75	$[\text{Eu}(\text{atza})_2(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$	f, g	3D net	[31]
76	$[\text{Gd}(\text{atza})_2(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$	f, g	3D net	[31]
77	$[\text{Tb}(\text{atza})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$	e	3D net	[31]
78	$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{pymtza} \cdot \text{H}_2\text{O}^{④}$	i	3D supramolecular structure	[32]
79	$[\text{Cu}(\text{pymtza})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	h	3D net	[15]
80	$[\text{Sr}(\text{pymtza})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	j	2D net	[32]
81	$[\text{Ba}(\text{pymtza})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	h	3D net	[32]

* : ①atza = 5-aminotetrazole-1-acetic; ②2,2'-bipy = 2,2'-bipyridine, ③4,4'-bipy = 4,4'-bipyridine, ④pymtza = 5-(2-pyrimidyl) tetrazole-1-acetic.

综上所述,四氮唑-1-乙酸作为一个具有丰富配位模式的配体,它不仅含有丰富的 N 原子和 O 原子可以和软硬不同的金属离子配位,还具有—CH₂—的 σ 键可以自由的弯曲和旋转使羧酸根既可以单齿配位又可以螯合配位还可以桥连配位等优点。但是,研究人员基于四氮唑-1-乙酸合成配合物大多集中在与过渡金属离子的合成上,对于主族金属离子和稀土金属离子的合成研究并不多,而且在构筑双金属离子配合物和四氮唑-1-乙酸衍生物方面的研究更少,这就为我们指明方向,可以在这些领域进一步合成出更多更有应用前景的基于四氮唑-1-乙酸的新颖配合物。

3 氮唑-1-乙酸及其衍生物配合物的性能研究及应用

正是由于四氮唑-1-乙酸作为一个功能材料具有良好的应用前景,比如荧光特性、磁性质和催化性

质等,它才受到很多化学家的青睐。对于四氮唑-1-乙酸及其衍生物合成配合物的性能及应用本文将从以下几个方面介绍:

3.1 荧光特性

四氮唑-1-乙酸及其衍生物配合物荧光产生的原因主要有4种^[33]:1)骨架中的金属离子的电荷转移金属离子产生的荧光(MMCT,配合物**3**);2)骨架中的有机配体的电荷转移到有机配体产生的荧光(LLCT,配合物**18**、**35**~**37**、**39**、**40**、**44**、**45**、**47**、**48**、**70**、**71**和**78**~**81**);3)骨架中的金属离子的电荷转移到有机配体(MLCT,配合物**41**~**42**);4)有机配体的电荷迁移到金属离子产生的荧光(LMCT,配合物**54**、**55**、**57**~**59**和**75**~**77**)。例如:Dong等^[13]等在恒温水浴80℃条件下合成的3D结构 $[Ag(tza)]_{\infty}$,在低温下有非常微弱的发绿光特性,这是 $Ag\cdots Ag$ 相互作用的结果。该配合物对于发现构筑 d^{10} 金属配合物同样具有金属离子的电荷转移到金属离子产生的荧光的情况(MMCT)具有非常重大的意义;Jian等^[21]合成的3个配合物在室温下都具有非常强烈的荧光发射,它们对于配体本身均产生了红移现象,此荧光的特性来源于配体与配体之间的电子转移。由于这类配合物具有很高的稳定性(分别在234、354和250℃才能完全分解),将会成为很有潜在价值的荧光材料。2016年,Lu等^[25]合成的配合物**59**在可见光下产生很强的荧光特性,该配合物的强度衰减曲线(寿命值=10 μs)表明,该配合物具有很长的寿命,说明该材料能够长期重复利用。以上均说明四氮唑-1-乙酸及其衍生物配合物在光学性能方面具有很大的发展潜力。

3.2 磁学特性

磁学性质是利用掺入磁矩载体(如顺磁性金属)或开壳层的有机配位体之间的相互联系作用来实现。磁矩载体这一性质可通过MOFs来体现,其距离一定要在可以进行交互作用的范围之内^[33]。磁学性质在四氮唑-1-乙酸及其衍生物配合物领域已有一定的研究。例如,配合物**5**、**6**、**13**~**15**、**17**、**25**、**26**、**30**~**32**、**35**、**37**、**54**~**59**和**61**~**64**等均是具有磁学行为的配合物,它们在磁性材料方面将具有潜在的应用价值。

梁宏课题组^[1]以四氮唑-1-乙酸作为配体,合成的一系列Cu(II)配合物(**25**、**30**和**31**)在2~300K表现出反铁磁作用。特别地,他们还合成了一个2~300K显示弱铁磁性配合物**26**。Lu等^[25]合成的 $[Dy_2(1-tza)_4(NO_3)_2(2,2'-bipy)_2]$ (配合物**58**)和 $[Dy_2(1-tza)_4Cl_2(2,2'-bipy)_2]$ (配合物**59**),当直流电是2000 Oe时,配合物**58**在2~41.8K,配合物**59**在2~3K的交流磁化率虚部信号表现出明显的磁化强度弛豫现象,说明这两个配合物具有单分子磁体的特性,在超密度信息存储技术和分子自旋电子学等领域具有潜在的应用价值。可见,四氮唑-1-乙酸及其衍生物配合物在磁性方面具有很大的发展空间。

3.3 催化特性

近年来,各类武器系统要求固体推进剂燃速在较宽范围内可调、压力指数可控的条件下工作,进而使固体推进剂向着高能、钝感、低特征信号、对环境友好等方向发展。含能催化剂既能调节推进剂的燃速性能,又能提高推进剂的能量水平,因此,不断研究新型高效的含能燃烧催化剂,拓宽固体推进剂的燃速范围、降低压力指数,一直是各国研究人员致力解决的重要问题。研究者们常采用添加燃烧催化剂的方式来影响固体推进剂的热分解过程,在固体推进剂中,影响其燃烧行为热分解特性的固体推进剂中常见的氧化剂有:高氯酸铵(AP)、黑索金(RDX)和奥克托今(HMX)^[34-35]。本题组^[2]合成的 $\{[Bi(tza)(C_2O_4)(H_2O)]\cdot H_2O\}_n$ (配合物**4**)和 $[Fe_3O(tza)_6(H_2O)_3]NO_3$ (配合物**8**)加入到AP中后,AP的高温分解峰(LTD)从442℃分别减小到327和297℃,向低温区域移动了115和145℃,混合物的放热量分别为1400和1447 J/g。说明配合物**4**和**8**既能降低AP的分解温度又能催化AP的热分解过程,同时加入配合物**8**后,不仅AP的分解温度较低而且混合物放出了更多的热量,说明后者比前者有更高的催化活性。另外,张国涛课题组^[19]合成的 $[Cu(tza)_2]_n$ 与RDX混合后,RDX的放热分解峰温提前16.7℃,加快了RDX的分解速度,对RDX产生了良好的催化作用。因此,四氮唑-1-乙酸及其衍生物构筑的配合物对固体推进剂催化领域发展有很重要的作用。

4 结论和展望

在研究思路方面,配合物的研究思路主要是从配体的选择和合成到配合物的合成、表征及热分析,

最后到配合物的应用性能研究。这样的研究思路在本篇所有的文献中均有体现,但是这并不能使四氮唑-1-乙酸配合物在合成方面得到满足。在很多含能材料领域中可以发现,有很多科学工作者已经利用量子化学理论,通过计算机模拟来预测想要研究的配合物具有什么样的性能,对将来的研究也起到一定的指导性作用。因此,构筑配合物的研究思路,也可以加入计算机模拟的技术进一步指导配合物的合成。

在金属离子方面,目前合成的配合物大多集中在过渡金属,主族金属和稀土金属的配合物很少,今后可以合成出更多的主族金属和稀土金属的配合物;此外,也可以合成一些异核的配合物来拓宽配合物的应用领域;对配合物的衍生物配体方面的研究也有很大的空白,这就为今后进一步研究四氮唑-1-乙酸配合物指明了方向,将来可以在这些领域进一步合成出更多更有应用前景的基于四氮唑-1-乙酸的新颖配合物。

性能方面,在过去十年里,由于四氮唑-1-乙酸中既含有 N 原子又含有 O 原子,可以与多种金属离子配位且本身含有较高的能量(含有具有较高生成焓的 N=N 和 C—N 键),经常被作为含能催化剂应用于航空、航天及军事领域,如作为精确致导武器及火箭推进剂中的燃烧催化剂,可以使燃面附近反应活性增高,进而反馈给燃面足够的热量,达到使推进剂表现出较高的燃速,又能降低压力指数的目的。但是,在其它领域如非线性光学、磁性、离子交换、气体储存和分离等领域应用并不多,在今后的发展方向中,完全可以根据这类配合物的不同性能应用于更多更广的领域中,如半导体材料和荧光传感器等领域。也可以根据不同性能结合量子化学理论通过计算机技术从机理上验证合成是否可行,再通过实验来合成具有不同性能的配合物。

参 考 文 献

- [1] Yu Q, Zhang X, Bian H, *et al.* pH-Dependent Cu(II) Coordination Polymers with Tetrazole-1-Acetic Acid: Synthesis, Crystal Structures, EPR and Magnetic Properties[J]. *Cryst Growth Des*, 2008, **8**(4): 1140-1146.
- [2] Kang L, Wei Z, Song J, *et al.* Two New Energetic Coordination Compounds Based on Tetrazole-1-Acetic Acid: Syntheses, Crystal Structures and Their Synergistic Catalytic Effect for the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate[J]. *RSC Adv*, 2016, **6**(40): 33332-33338.
- [3] ZHANG Xiuqing. Studies on the Synthesis, Crystal Structures, Spectroscopic Characterization and Magnetic Properties of Complexes of Tetrazole-1-acetic Acid[D]. Guangxi: Guangxi Normal University, 2006: 1-91 (in Chinese).
张秀清. 四氮唑-1-乙酸配合物的合成、晶体结构、谱学表征及磁性研究[D]. 广西: 广西师范大学, 2006: 1-91.
- [4] WANG Xiaobing, XU Yongqun, LAI Jingjing, *et al.* Synthesis, Structure and Theoretical Study of a Cu(II) Complex with Tetrazole-1-acetic Acid and 1, 10-Phenanthroline[J]. *J Fujian Norm Univ (Nat Sci Ed)*, 2015, **31**(1): 66-86 (in Chinese).
王小兵, 徐永群, 赖晶晶, 等. 四氮唑-1-乙酸和 1, 10-邻菲罗啉为配体的铜配合物合成, 结构及理论研究[J]. 福建师范大学学报(自然科学版), 2015, **31**(1): 66-86.
- [5] Chen L, Jia H Y, Hong X J, *et al.* Construction of one pH-independent 3-D Pillar-Layer Lead-Organic Framework Containing Tetrazole-1-Acetic Acid[J]. *Inorg Chem Commun*, 2013, **27**: 22-25.
- [6] LI Zhimin, ZHANG Guotao, ZHANG Tonglai, *et al.* Synthesis, Structural Investigation and Properties of a Novel Energetic Coordination Polymer [Pb(tza)₂]_n[J]. *Acta Chim Sin*, 2011, **69**(10): 1253-1258 (in Chinese).
李志敏, 张国涛, 张同来, 等. 含能配位聚合物[Pb(tza)₂]_n的合成, 结构与性能研究[J]. 化学学报, 2011, **69**(10): 1253-1258.
- [7] Dong W W, Zhao J, Xu L. Remarkable Structural Transformation of [Zn(tza)₂] During Recrystallization, Syntheses and Crystal Structures of [M(tza)₂] (M = Zn, Cd, Mn, Co; Htza = Tetrazole-1-Acetic Acid)[J]. *Cryst Growth Des*, 2008, **8**(8): 2882-2886.
- [8] Liu D S, Chen W T, Xu Y P, *et al.* Synthesis, Structures, and Properties of Three Zn(II), Mn(II), and Cd(II) Compounds Based on Tetrazole-1-Acetic Ligand[J]. *J Solid State Chem*, 2015, **226**: 186-191.
- [9] JIAN Fangmei, JIN Shuang, LU Yingbing. The Synthesis and Structure of a Mn(II) Coordination Polymer with Tetrazole-1-carboxylate Ligand[J]. *J Gannan Norm Univ*, 2013, **34**(6): 44-46 (in Chinese).
简芳妹, 金霜, 卢莹冰. Mn(II)四唑-1-取代羧酸配合物的合成和结构研究[J]. 赣南师范学院学报, 2013, **34**(6): 44-46.
- [10] DING Cheng. Synthesis, Structure and Properties of Coordination Complexes with Carboxylic Acid Ligands[D]. Harbin:

Harbin Institute of Technology, 2016; 1-78 (in Chinese).

丁成. 含羧酸配体的配位化合物的合成、结构与性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016; 1-78.

- [11] WANG Yijun, WU Genhua. The Synthesis and Structure Characterization of Tetrazole Cobalt Complexes[J]. *J Anqing Norm Univ* (Nat Sci Ed), 2014, **20**(3): 98-101 (in Chinese).
- 王依军, 吴根华. 四氮唑钴配合物的合成及结构表征[J]. 安庆师范学院学报: 自然科学版, 2014, **20**(3): 98-101.
- [12] Chen J, Wang S H, Liu Z F, *et al.* Ionothermal Synthesis, Crystal Structures and Magnetic Properties of Two Nickel(II) Coordination Polymers Based on Tetrazole-1-Acetic Acid[J]. *Inorg Chem Commun*, 2014, **46**: 207-211.
- [13] Dong W W, Zhao J, Xu L. Syntheses, Crystal Structure and Properties of Two Novel Coordination Polymers with the Flexible Tetrazole-1-Acetic Acid(Htza)[J]. *J Solid State Chem*, 2008, **181**(5): 1149-1154.
- [14] He X, Guo H M, Wang Z X, *et al.* Syntheses, Structures and Properties of Two Copper Coordination Polymers Constructed by Tetrazole-1-Acetic Acid as Starting Material[J]. *Inorg Chem Commun*, 2014, **47**: 9-12.
- [15] Yang J, Wang J, Wei B, *et al.* Coordination Architectures of Copper(II) Coordination Polymers Constructed from Bifunctional 5-Substituted-Tetrazole-Carboxylate Ligands[J]. *Transit Met Chem*, 2016, **41**(1): 35-43.
- [16] Chen J, Wang S H, Liu Z F, *et al.* Anion-Directed Self-assembly of Cu(II) Coordination Compounds with Tetrazole-1-Acetic Acid; Syntheses in Ionic Liquids and Crystal Structures[J]. *New J Chem*, 2014, **38**(1): 269-276.
- [17] Yang Q, Ge J, Gong Q, *et al.* Two Energetic Complexes Incorporating 3, 5-Dinitrobenzoic Acid and Azole Ligands: Microwave-Assisted Synthesis, Favorable Detonation Properties, Insensitivity and Effects on the Thermal Decomposition of RDX[J]. *New J Chem*, 2016, **40**(9): 7779-7786.
- [18] LI Shoudao, HUANG Huiping. Synthesis, Crystal Structure and Electrochemical Properties of 2D Network Polymer of [Cu(tza)₂]_n[J]. *J Anhui Univ* (Nat Sci Ed), 2010(6): 77-81 (in Chinese).
- 李首道, 黄慧萍. 二维网状配位聚合物[Cu(tza)₂]_n的合成, 晶体结构及电化学性质[J]. 安徽大学学报: 自然科学版, 2010(6): 77-81.
- [19] TANG Zhan, ZHANG Guotao, ZHANG Tonglai, *et al.* Crystal Structure, Thermal Properties, Sensitivity Test and Catalytic Activity of Energetic Compound [Cu(tza)₂]_n[J]. *Chem J Chinese Univ*, 2011, **32**(8): 1870-1875 (in Chinese).
- 汤焱, 张国涛, 张同来, 等. 含能配位聚合物[Cu(tza)₂]_n的晶体结构, 热分析, 感度和催化性能[J]. 高等学校化学学报, 2011, **32**(8): 1870-1875.
- [20] Yang Q, Ge J, Liu X, *et al.* Low Temperature Heat Capacity, Standard Entropy, Standard Enthalpy and Magnetic Property: A New 1D Cu^{II} Coordination Polymer Incorporating Tetrazole-1-Acetic Acid and p-Nitrobenzoic Acid[J]. *Dalton Trans*, 2017, **46**: 1878-1884.
- [21] Jian F M, Zhu S D, Jin S, *et al.* Three New Zn(II) Coordination Polymers With Tetrazole-1-Carboxylate Ligand; Crystal Structures And Luminescent Properties[J]. *Inorg Chem Commun*, 2013, **36**: 155-158.
- [22] Lu Y B, Jin S, Jian F M, *et al.* Two Novel 1-D Helical Chains Zn(II)/Cd(II) Polymers Based on Tetrazolate-1-Acetic Acid; Crystal Structures, Solid State Fluorescence and Thermal Behaviors[J]. *J Mol Struct*, 2014, **1061**: 14-18.
- [23] Lu Y B, Gu Y B, Long J T, *et al.* Syntheses, Crystal Structures and Photoluminescent Properties of Two New 1-D d¹⁰ Metal Complexes Based on Tetrazole 1-Acetato Ligand[J]. *Chinese J Struct Chem*, 2016, **35**(11): 1777-1786.
- [24] XIE Lixia, JIN Qiu, SU Hui, *et al.* Synthesis, Crystal Structure and Property Study of Ce(III) Compound Based on 2-(1H-Tetrazol-1-yl) Acetic Acid[J]. *He'nan Sci*, 2009, **27**(4): 403-406 (in Chinese).
- 谢黎霞, 金秋, 苏惠, 等. 基于四唑乙酸的二维 Ce(III)配合物的合成, 结构和光学性能研究[J]. 河南科学, 2009, **27**(4): 403-406.
- [25] Lu Y B, Jiang X M, Zhu S D, *et al.* Anion Effects on Lanthanide(III) Tetrazole-1-acetate Dinuclear Complexes Showing Slow Magnetic Relaxation and Photofluorescent Emission[J]. *Inorg Chem*, 2016, **55**(8): 3738-3749.
- [26] He F, Tong M L, Yu X L, *et al.* Controlled Aggregation of Heterometallic Nanoscale Cu₁₂Ln₆ Clusters(Ln = Gd III or Nd III) into 2D Coordination Polymers[J]. *Inorg Chem*, 2005, **44**(3): 559-565.
- [27] Yang J, Li Q Y, Shen L, *et al.* Syntheses and Structural Characterization of Three New Alkaline Earth Metal Supramolecular Coordination Compounds Based on Atza Ligand(Atza = 5-Aminotetrazole-1-Acetato Anion) [J]. *J Chem Crystallogr*, 2011, **41**(10): 483.
- [28] Yang G W, He M H, Shen W, *et al.* Coordination Architectures of 5-Aminotetrazole-1-Acetic Acid(Hatza) Flexible Ligand and 2, 2'-Bipy Rigid Auxiliary Ligand with Mn(II) [J]. *J Chem Crystallogr*, 2012, **42**(7): 721-726.
- [29] Zou J H, Liu Q, Li S, *et al.* Four New Zinc Coordination Compounds Derived from Various Tetrazole-Containing Carboxylic Acids and 4, 4'-Bipyridine[J]. *Inorg Chim Acta*, 2014, **421**: 451-458.
- [30] Li Q Y, Tian H, Li X Y, *et al.* Substituted Group Directed Assembly of Zinc Coordination Compounds Based on Bifunctional Ligands, from Mono, Di to Tristetrazole Carboxylate[J]. *RSC Adv*, 2015, **5**(54): 43741-43749.
- [31] Li Q Y, Yang G W, Tang X Y, *et al.* Constructions of a Set of New Lanthanide-Based Coordination Polymers with Hatza

- Ligands (Htza = 5-Aminotetrazole-1-Acetic Acid) [J]. *Cryst Growth Des*, 2009, **10**(1):165-170.
- [32] Zou J H, Cui H J, Xu B, *et al.* Three New Alkaline Earth Coordination Compounds Based on 5-(2-Pyrimidyl) Tetrazole-2-Acetic Acid [J]. *Inorg Chim Acta*, 2014, **423**:430-434.
- [33] JIA Yingying, LI Yang, ZHOU Ruisha, *et al.* The Advance of Imidazoledicarboxylate Derivatives-Based Coordination Polymers [J]. *Prog Chem*, 2016, **28**(4):482-496 (in Chinese).
贾盈盈, 李洋, 周瑞莎, 等. 咪唑二羧酸及其衍生物构筑配合物的研究进展 [J]. *化学进展*, 2016, **28**(4):482-496.
- [34] Friedrich M, Gálvez-Ruiz J C, Klapötke T M, *et al.* BTA Copper Complexes [J]. *Inorg Chem*, 2005, **44**(22):8044-8052.
- [35] Jones D E, Armstrong K, Parekunnel T, *et al.* The Thermal Behaviour of BTaw, a High Nitrogen Fuel [J]. *J Therm Anal Calorim*, 2006, **86**(3):641-649.

Advances on Tetrazole-1-acetic Acid-Based Metal Coordination Polymers

XIE Fei, WEI Zhixian*

(College of Science, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract Tetrazole-1-acetic acids (Htza) as a class of organic ligands with good coordination abilities and various coordination fashions have gained rapid and extensive studies in coordination chemistry. This article reviewed the research advances on the synthesis and structure characterization of tetrazole-1-acetic acid coordinated metal complexes, and discussed the fluorescent, magnetic, and catalytic applications of tetrazole-1-acetic acid-based coordination polymers. Finally, research prospects of coordination polymers based on tetrazole-1-acetic acid derivatives were discussed.

Keywords tetrazole-acetic acid; coordination polymers; functional materials