

研究简报

一种新型多孔道配位聚合物 $[\text{La}(\text{C}_8\text{H}_6\text{NO}_2)_3]_n$ 的合成及晶体结构表征周秋香 王延吉* 赵新强 岳琳
(河北工业大学化工学院, 天津 300130)关键词: 3-(3-吡啶基)丙烯酸根 多孔道配位聚合物 水热合成 单晶结构
分类号: O614

对多孔道配位聚合物的研究是从 20 世纪 90 年代开始的, 由于其在多相催化、吸附分离和分子识别等方面的独特性能引起了人们普遍的关注^[1-5]。目前, 通过选择不同的多齿配体和金属离子设计合成了许多具有特殊拓扑结构的多孔道配位聚合物, 使用的有机配体多为联吡啶类配体(如: 4, 4'-联吡啶, 2, 2'-联吡啶, 1, 2-双吡啶乙烷, 偶氮吡啶, 氰基吡啶等)和多羧酸类配体(如: 对苯二甲酸, 间苯三甲酸, 均苯四甲酸等)^[1-10]。利用 3-(3-吡啶基)丙烯酸合成具有多孔道的配位聚合物报道还较少^[11-13]。3-(3-吡啶基)丙烯酸是一种带有多种官能团的配体, 在自组装的过程中, 羧基能够提供多样化的配位模式, 而刚性骨架的吡啶基为构筑多维框架提供了支撑, 吡啶基上的 N 原子也可以提供一种配位模式。

本文利用 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 3-(3-吡啶基)丙烯酸在水热条件下反应, 可控地合成了一种新型具有多孔道结构的配位聚合物 $[\text{La}(\text{C}_8\text{H}_6\text{NO}_2)_3]_n$ 。并对其进行了元素分析、红外光谱表征和 X-射线单晶结构测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

所用 3-(3-吡啶基)丙烯酸(A. R.)为 ACROS 公司生产, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A. R.)为市售试剂。

有机元素分析采用 PerKin-Elmer240 型元素分析仪测定, 红外光谱表征采用 Bruker Vector 22 型红外光谱仪(KBr 压片, $4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$)进行, 单晶结

构测定采用 Bruker Smart 1000 CCD X-射线衍射仪。

1.2 $[\text{La}(\text{C}_8\text{H}_6\text{NO}_2)_3]_n$ 的合成

将 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.5mmol, 0.2165g)、3-(3-吡啶基)丙烯酸(1mmol, 0.1492g)和 9mL H_2O 混合, 搅拌 1h 后置于 23mL PTF 高压反应釜中, 在 120°C 下反应 48h, 自然冷却至室温, 得到白色柱状晶体, 产率 53%。

元素分析: $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_6\text{La}$ 计算值(%): C 49.41, H 3.09, N 7.21。实验值(%): C 49.22, H 3.02, N 7.12。

IR(KBr, cm^{-1}): 3442vs, 3031w, 2928w, 1957w, 1869(w), 1648vs, 1594s, 1542s, 1424vs, 1254m, 1115w, 981s, 884m, 816s, 699m, 636w。

2 结果与讨论

2.1 $[\text{La}(\text{C}_8\text{H}_6\text{NO}_2)_3]_n$ 的合成

在水溶液中, 3-(3-吡啶基)丙烯酸、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 H_2O 按 2: 1: 500 的物质的量之比充分混合, 在中温水热条件下, 反应生成的配位聚合物为亮白色柱状单晶, 产率 53%, 在空气中稳定, 不溶于水和普通的有机试剂(包括乙醇、乙醚和 DMF), 合成产物中的 C、H 和 N 元素分析值与理论计算值一致。用 KBr 压片, 在 $4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$ 范围内进行红外光谱测定。红外光谱显示, 由于配体上的 N-H 或 O-H 键的伸缩振动, 在 3442cm^{-1} , 3031cm^{-1} , 2928cm^{-1} 处有吸收峰, 而羧基阴离子反伸缩振动和对称伸缩振动

收稿日期: 2003-06-04。收修改稿日期: 2003-09-05。

国家自然科学基金资助项目(No. 20176008)。

* 通讯联系人。E-mail: yjwang@hebut.edu.cn

第一作者: 周秋香, 女, 39 岁, 博士研究生, 副教授; 研究方向: 功能材料。

在 1648cm^{-1} , 1424cm^{-1} 处有强吸收峰。

2.2 晶体结构的测定

选取标题配位聚合物的白色柱状晶体大小为 $0.28 \times 0.24 \times 0.18\text{mm}^3$, 用 Bruker Smart 1000 CCD X-射线衍射仪, 在 50kV 和 40mA 下使用经石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 辐射 ($\lambda = 0.071073\text{nm}$), 在 293K 下以 $\omega/2\theta$ 扫描方式收集 θ 在 $1.5^\circ \sim 26^\circ$ 范围内的衍射点 9875 个, 其中可观测独立衍射点 4042 个用于结构解析和修正。用直接法解出金属原子的坐标, 非氢原子的位置用差值 Fourier 合成法解出。对非氢原子坐标和各向异性温度因子进行最小二乘法精修。所有计算在 PC 机上用 SHELIXTL-97 程序包完成。

表 1 标题配位聚合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic Data of Title Compound

identification code	$[\text{La}(\text{C}_8\text{H}_6\text{NO}_2)_3]_n$
empirical formula	$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{LaN}_3\text{O}_6$
crystal system	monoclinic
space group	$P2(1)/c$
a/nm	0.7889(3)
b/nm	2.5916(9)
c/nm	1.1489(4)
$\alpha/^\circ$	90.00
$\beta/^\circ$	95.219(6)
$\gamma/^\circ$	90.00
Z	4
$D_c/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.656
R_1	0.0328
wR_2	0.0522

表 2 标题配位聚合物的非氢原子坐标和热参数

Table 2 Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ($\text{nm}^2 \times 10$) for Title Compound

atom	x	y	z	$U(\text{eq})$	atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
La(1)	2390(1)	4973(1)	9248(1)	18(1)	C(8)	-1139(5)	4662(1)	7841(3)	26(1)
N(1)	-3782(4)	4594(1)	2655(3)	26(1)	C(9)	2258(5)	2182(2)	10299(4)	50(1)
N(2)	2282(5)	1671(2)	10464(4)	63(1)	C(10)	1531(5)	2534(2)	11011(4)	37(1)
N(3)	3401(5)	8016(1)	12736(4)	54(1)	C(11)	808(6)	2333(2)	11968(4)	48(1)
O(1)	390(3)	4668(1)	7603(2)	33(1)	C(12)	828(6)	1808(2)	12152(5)	57(1)
O(2)	-1573(3)	4762(1)	8850(2)	38(1)	C(13)	1576(6)	1496(2)	11384(5)	59(1)
O(3)	1518(3)	4161(1)	10147(2)	37(1)	C(14)	1525(5)	3087(1)	10722(4)	36(1)
O(4)	-733(3)	4246(1)	11177(2)	35(1)	C(15)	519(5)	3435(1)	11123(4)	39(1)
O(5)	4797(3)	5544(1)	9990(2)	27(1)	C(16)	450(4)	3987(1)	10788(3)	28(1)
O(6)	6019(3)	5754(1)	11731(2)	30(1)	C(17)	3929(6)	7531(2)	12600(4)	48(1)
C(1)	-2842(5)	4647(1)	3683(3)	29(1)	C(18)	3698(5)	7242(1)	11587(4)	32(1)
C(2)	-3315(4)	4468(1)	4745(3)	27(1)	C(19)	2855(5)	7482(2)	10629(4)	43(1)
C(3)	-4869(5)	4217(2)	4727(3)	33(1)	C(20)	2307(6)	7985(2)	10733(4)	50(1)
C(4)	-5841(5)	4155(2)	3682(3)	36(1)	C(21)	2621(6)	8232(2)	11782(4)	47(1)
C(5)	-5256(4)	4345(2)	2670(3)	31(1)	C(22)	4374(5)	6715(2)	11584(3)	34(1)
C(6)	-2142(5)	4552(1)	5782(3)	31(1)	C(23)	4225(5)	6376(1)	10725(4)	31(1)
C(7)	-2471(4)	4539(1)	6885(3)	28(1)	C(24)	5059(4)	5866(1)	10845(3)	24(1)

$U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

标题配位聚合物的晶体学数据列于表 1。非氢原子的坐标及热参数列于表 2, 部分键长和键角列于表 3。

CCDC: 211700。

标题配位聚合物中金属原子的配位情况如图 1 所示, 其二维层状结构从 a 方向观察如图 2 所示, 从 b 方向观察如图 3 所示。

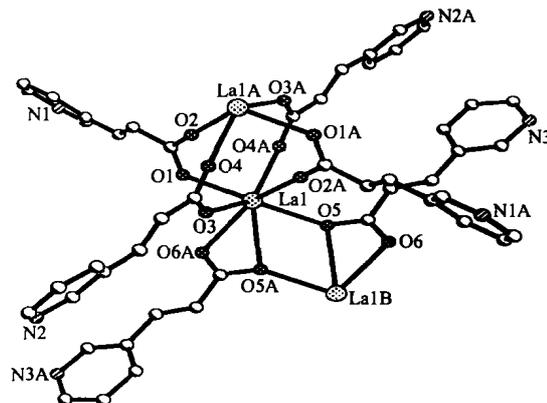


图 1 标题配位聚合物的配位结构图

Fig. 1 Molecular structure of title compound

结构分析表明, 标题配位聚合物是由 $[\text{La}(\text{C}_8\text{H}_6\text{NO}_2)_3]$ 单元自组装形成的, 该配位聚合物中 La 原子的配位情况如图 1 所示。在该配位聚合物中存在着 3 个独立的 3-(3-吡啶基) 丙烯酸根配体, 每个 La 原子与 7 个 O 原子和 1 个 N 原子配位, 构

表 3 标题配位聚合物中的部分键长和键角
Table 3 Selected Bond Lengths(nm) and Angles($^\circ$) for Title Compound

La(1)-O(2)#1	0.2433(3)	La(1)-O(4)#1	0.2435(2)	La(1)-O(3)	0.2469(3)
La(1)-O(1)	0.2478(2)	La(1)-O(5)	0.2495(2)	La(1)-O(6)#2	0.2579(2)
La(1)-O(5)#2	0.2671(2)	La(1)-N(1)#3	0.2771(3)	La(1)-C(24)#2	0.2972(4)
N(1)-C(5)	0.1332(4)	N(1)-C(1)	0.1343(4)	N(1)-La(1)#3	0.2771(3)
C(24)-La(1)#2	0.2972(4)	N(2)-C(9)	0.1337(5)	N(3)-C(21)	0.1330(6)
N(3)-C(17)	0.1338(5)	O(2)-La(1)#1	0.2433(3)	O(4)-La(1)#1	0.2435(2)
O(5)-La(1)#2	0.2671(2)	O(6)-La(1)#2	0.2579(2)		
O(2)#1-La(1)-O(4)#1	76.38(9)	O(2)#1-La(1)-O(3)	76.00(9)	O(4)#1-La(1)-O(3)	128.88(9)
O(2)#1-La(1)-O(6)#2	141.03(8)	O(4)#1-La(1)-O(6)#2	142.52(9)	O(3)-La(1)-O(6)#2	74.04(9)
O(1)-La(1)-O(6)#2	74.68(8)	O(5)-La(1)-O(6)#2	101.33(8)	O(2)#1-La(1)-O(5)#2	97.31(9)
O(4)#1-La(1)-O(5)#2	153.86(8)	O(3)-La(1)-O(5)#2	71.94(8)	O(1)-La(1)-O(5)#2	122.84(8)
O(5)-La(1)-O(5)#2	66.52(9)	O(6)#2-La(1)-O(5)#2	49.71(8)	O(2)#1-La(1)-N(1)#3	138.68(9)
O(4)#1-La(1)-N(1)#3	75.50(9)	O(6)#2-La(1)-C(24)#2	24.68(8)	N(1)#3-La(1)-C(24)#2	87.09(9)

Symmetry codes: #1: $-x, -y+1, -z+2$; #2: $-x+1, -y+1, -z+2$; #3: $-x, -y+1, -z+1$.

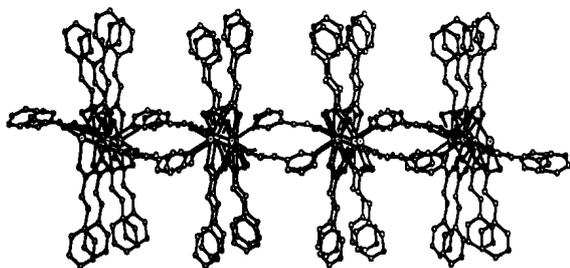


图 2 标题配位聚合物的二维结构(从 a 方向观察)

Fig. 2 Two-dimensional structure of title compound (view from a axis)

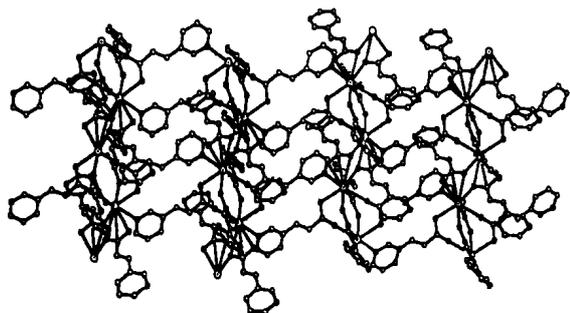


图 3 标题配位聚合物的二维结构(从 b 方向观察)

Fig. 3 Two-dimensional structure of title compound (view from b axis)

成 8 配位的不规则多面体。配位键 La-O 键长范围为 0.2433(3)~0.2671(2) nm, 平均键长为 0.2510 nm。La-N 键长为 2.771(3) nm, 所有的 La-O 键和 La-N 键键长都在正常范围内, 与其它文献报道相近^[12,13]。

值得一提的是 3 个独立的配体存在着 3 种不同

的配位方式。(1) 在配体 1 中, 3-(3-吡啶基)丙烯酸根羧基上的 O1 和 O2 原子分别桥联 2 个 La 原子, 吡啶基上的 N1 原子与第 3 个 La 原子配位。(2) 在配体 2 中, 3-(3-吡啶基)丙烯酸根羧基上的 O3 和 O4 原子分别桥联 2 个 La 原子, 而吡啶基上的 N2 原子未参与配位。(3) 在配体 3 中, 3-(3-吡啶基)丙烯酸根羧基上的 O5 和 O6 原子同时与 1 个 La 原子配位, 构成一个四元环, 其配位夹角 $\angle \text{O}(6)-\text{La}(1)-\text{O}(5)$ 为 49.71(8) $^\circ$, O5 原子同时又与另一个 La 原子配位, 而吡啶基上的 N3 原子未参与配位。

标题配位聚合物沿 a 方向观察的二维结构如图 2 所示, 沿 b 方向观察的二维结构如图 3 所示, 通过 3-(3-吡啶基)丙烯酸根羧基 O 原子把 La 原子相互连接形成一维链, 链中 La-La 原子之间的距离为 0.429nm。一维的链通过吡啶基上的 N 原子连接形成二维的层状结构, 链间的距离为 1.014nm, 由此, 相邻金属原子与侧链上金属原子通过 3-(3-吡啶基)丙烯酸根围成一个菱形的通道。尽管这些吡啶环面中心间最小距离只有 0.398nm, 但在邻近链的吡啶环之间仍存在着面对面 $\pi-\pi$ 相互作用。

配体 3-(3-吡啶基)丙烯酸与其它金属离子的自组装反应正在研究中。

参 考 文 献

- [1] Yaghi O. M., Li H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, **118**, 295.
- [2] Aoyama Y., Endo K., Anzai T. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, **118**, 5562.

- [3] Hagrman D., Zubieta C., Rose D. J. et al *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, **36**, 873.
- [4] Kondo M., Okubo T., Asami A. et al *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, **38**, 140.
- [5] Lu Jack Y., Runnels K. A., Norman C. *Inorg. Chem.*, **2001**, **40**, 4516.
- [6] Goodgame D. L., Grachvogel D. A., Williams D. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, **38**, 153.
- [7] CHANG Fei (常菲), SUN Hao-Ling (孙豪岭), GAO Song (高松) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**, **18**(1), 95.
- [8] Fujita M., Yu S. Y., Kusakawa T. et al *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, **37**, 2082.
- [9] Yu X. Y., Maekewa M., Morita T. et al *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2002**, **75**, 267.
- [10] Chen X. M., Tong M. L., Chen Z. N. *Aust. J. Chem.*, **1996**, **49**, 835.
- [11] Zhang J., Lin W. B., Chen Z. F. et al *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 1806.
- [12] ZENG Xi-Rui (曾锡瑞), XIONG Ren-Gen (熊仁根), YOU Xiao-Zeng (游效曾) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2000**, **16**(4), 641.
- [13] Ayyappan P., Evans O. R., Lin Wenbin *Inorg. Chem.*, **2001**, **40**, 4627.

Synthesis and Crystal Structure of A Novel Porous Coordination Polymer $[\text{La}(\text{C}_8\text{H}_6\text{NO}_2)_3]_n$

ZHOU Qiu-Xiang WANG Yan-Ji* ZHAO Xin-Qiang YUE Lin

(School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300130)

A novel porous coordination polymer $[\text{La}(\text{C}_8\text{H}_6\text{NO}_2)_3]_n$ was synthesized by hydrothermal reaction of flexible ligands 3-(3-pyridyl) acrylate and $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. The structure was characterized by elemental analysis, IR spectroscopy and X-ray single crystal diffraction. X-ray single crystal analysis reveals the structure consists of $[\text{La}(\text{C}_8\text{H}_6\text{NO}_2)_3]_n$. It crystallizes in monoclinic crystal system with space group $P2(1)/c$. Crystallographic data: $a = 0.7889(3)$ nm, $b = 2.5916(9)$ nm, $c = 1.1489(4)$ nm, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 95.219(6)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 2.3393(15)$ nm³, $Z = 4$, $D_c = 1.656\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 1.871\text{mm}^{-1}$, $F(000) = 1152$, $R_1 = 0.0328$, $wR_2 = 0.0522$. CCDC: 211700.

Keywords: 3-(3-pyridyl)acrylate porous coordination polymer hydrothermal synthesis
crystal structure