

一维交替链状稀土配位聚合物 $[\text{Er}(\text{dpa})(\text{pya})(\text{H}_2\text{O})]_n$ 和 $[\text{Nd}_2(\text{pya})_6(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ 的水热合成及结构表征

高洪苓 程 鹏*

(南开大学化学系, 天津 300071)

在水热条件下, 稀土氧化物与 2,2'-联苯二甲酸及异烟酸反应得到了两个新颖的一维交替链状配位聚合物 $[\text{Er}(\text{dpa})(\text{pya})(\text{H}_2\text{O})]_n$ 和 $[\text{Nd}_2(\text{pya})_6(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ (H_2dpa =2,2'-联苯二甲酸; Hpya =异烟酸)。测定了它们的晶体结构, 并进行了红外光谱和元素分析等性质的表征。晶体结构测定表明这两个化合物同属单斜晶系, 并具有相同的空间群 $P2_1/n$, 晶体学参数分别为配合物 **1**: $a=0.8830(3)$ nm, $b=1.0585(3)$ nm, $c=2.0891(6)$ nm, $\beta=98.429(4)^\circ$, $D_c=1.883$ g·cm⁻³, $V=1.9314(10)$ nm³, $Z=4$; 配合物 **2**: $a=0.9689(4)$ nm, $b=1.9783(9)$ nm, $c=1.1642(6)$ nm, $\beta=112.106(7)^\circ$, $D_c=1.756$ g·cm⁻³, $V=2.0675(17)$ nm³, $Z=4$ 。

关键词: 交替链 稀土配位聚合物 水热合成 晶体结构
分类号: O614.344 O614.33*5

目前镧系金属离子的配位化合物因为其特殊的拓扑结构, 光磁性质和广泛应用而倍受关注^[1-7]。同时随着超分子化学的发展, 镧系金属离子与有机配体的自组装也成为配位化学研究的一个新的领域^[8-11]。稀土化合物的这些特殊用途要在实践中体现出来, 关键是要把它们进行器件化, 而合成和设计一维与多维稀土配位聚合物乃是完成器件化至关重要的一步。一维配位聚合物位于高核簇合物和多维配合物的交界区, 由于其独特的结构和新颖的功能不断引起人们的研究兴趣。它不仅是研究多维聚合物的理论模型与基础、构筑分子以上层次的分子聚集体的重要部件, 而且还呈现出许多独特的性质, 在催化、非线性光学、分子磁性材料、电子导体和分子识别等领域中有着诱人的应用前景^[12-14]。本文报道了两个一维交替链状稀土配位聚合物 $[\text{Er}(\text{dpa})(\text{pya})(\text{H}_2\text{O})]_n$ 和 $[\text{Nd}_2(\text{pya})_6(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ 的水热合成及晶体结构表征。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

元素分析由 Perkin-Elmer 240 型元素分析仪完成; 单晶衍射实验由 BRUKER SMART 1000 X-射

线单晶衍射仪测定; 红外光谱由 Magna-560 FTIR 型红外光谱仪用 KBr 压片法测定。所有试剂纯度均为分析纯。

1.2 $[\text{Er}(\text{dpa})(\text{pya})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**1**) 的合成

将 Er_2O_3 0.1 mmol (0.0383 g), H_2dpa 0.1 mmol (0.0224 g), Hpya 0.1 mmol (0.0123 g) 和 12 mL H_2O 的混合物, 在室温下搅拌 0.5 h, 随后把混合物转移到 25 mL 水热反应釜的聚四氟乙烯内胆中。在 165 °C 的高温下, 恒温 72 h 后, 进行程序降温直到室温。最后选出适合单晶衍射的块状晶体, 产率为 45%。元素分析: $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{NO}_7\text{Er}$ 计算值(%): C, 43.87; H, 2.56; N, 2.56; 实验值(%): C, 43.12; H, 2.68; N, 2.53。

1.3 $[\text{Nd}_2(\text{pya})_6(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ (**2**) 的合成

将 Nd_2O_3 0.1 mmol (0.0336 g), Hpya 1.6 mmol (0.1970 g) 和 12 mL H_2O 的混合物, 在室温下搅拌 0.5 h, 随后把混合物转移到 25 mL 水热反应釜的聚四氟乙烯内胆中, 在 165 °C 的高温下, 恒温 72 h 后, 进行程序降温直到室温, 最后选出适合单晶衍射的块状晶体, 产率为 38%。元素分析: $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_8\text{Nd}$ 计算值(%): C, 39.55; H, 2.95; N, 7.69; 实验值(%): C, 39.12; H, 2.91; N, 7.56。

收稿日期: 2004-07-20。收修改稿日期: 2004-08-30。

国家自然科学基金资助项目(No.90101028)。

* 通讯联系人。E-mail: pcheng@nankai.edu.cn

第一作者: 高洪苓, 女, 29 岁, 博士研究生; 研究方向: 功能配合物。

表 1 配合物 1 和配合物 2 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic Data for Complex 1 and Complex 2

empirical formula	C ₂₀ H ₁₄ NO ₇ Er	C ₁₈ H ₁₆ N ₃ O ₈ Nd
formula weight	547.58	546.58
temperature / K	293(2)	293(2)
crystal system	monoclinic	monoclinic
space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> / nm	0.883 0(3)	0.968 9(4)
<i>b</i> / nm	1.058 5(3)	1.978 3(9)
<i>c</i> / nm	2.089 1(6)	1.164 2(6)
β / (°)	98.429(4)	112.106(7)
<i>V</i> / nm ³	1.931 4(10)	2.067 5(17)
<i>Z</i>	4	4
<i>D</i> _{calc} / (g·cm ⁻³)	1.883	1.756
absorption coefficient / mm ⁻¹	4.388	2.561
<i>F</i> (000)	1 060	1 076
θ range / (°)	2.16~30.02	2.06~26.46
reflections collected	12 920	11 868
independent reflections	5 130	4 226
goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.192	1.008
<i>R</i> [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.026 8	0.032 4
ωR	0.063 5	0.066 2

1.4 配合物的结构测定

分别选取一定大小的单晶置于 BRUKER SMART 1000 X-射线单晶衍射仪上,采用石墨单色器的 MoK α 辐射($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)作为衍射光源,在 293(2) K 温度下以 ω -2 θ 扫描方式,分别收集衍射点,两个配合物的结构均由直接法和差值 Fourier 合成解出(SHELXS-97),确定氢原子位置的方法是理论加氢。并对结构进行全矩阵最小二乘法修正。主要晶体学数据列于表 1。

CCDC:配合物 1:225278;配合物 2:225274。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

配合物 1 的 IR 谱在 3 502~3 008 cm⁻¹ 之间有中等强度的宽峰,归因于分子内配位水和结晶水的 O-H 伸缩振动,而且由于氢键的缔合作用而使峰展宽。芳环上 C-H 的伸缩振动 3 100~3 000 cm⁻¹ 包括在 O-H 的宽带内。化合物的 $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ 吸收峰在 1 668 cm⁻¹ 处, $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$ 吸收峰在 1 562 cm⁻¹ 处。在含羧酸根的配合物中,C=O 的反对称伸缩的峰位 ν_{as} 与对称伸缩振动的峰位 ν_{s} 的差值 $\Delta\nu_{\text{as-s}}$ 可作为判断羧酸的配位类

型的标准。当 $\Delta\nu_{\text{as-s}}>200\ \text{cm}^{-1}$ 时,认为羧酸根以单齿配位; $\Delta\nu_{\text{as-s}}<200\ \text{cm}^{-1}$ 时,则可认为羧酸根以双齿配位^[15]。配合物 1 的 $\Delta\nu_{\text{as-s}}$ 为 106 cm⁻¹,小于 200 cm⁻¹,因此可以判断羧酸根以双齿形式配位。1 600~1 450 cm⁻¹ 之间多个强度不等的尖峰归属为芳烃的特征峰。1 680 cm⁻¹ 附近有多重峰,可指派为 C-H 的弯曲振动。配合物 2 的 IR 谱与配合物 1 的 IR 谱非常相似,仅在 1 700 cm⁻¹ 处和 1 600~1 450 cm⁻¹ 之间较配合物 1 少几个吸收峰。配合物 1 和配合物 2 的红外光谱分析分别与配合物的晶体结构分析结果一致。

2.2 晶体结构

配合物 1 的主要键长和键角列于表 2,其晶体结构如图 1~2 所示。由图 1 可见,中心原子 Er³⁺ 的配位数为 8,配位多面体为高度畸变的四方反棱柱构型,所有配位原子皆为 O 原子,Er-O 键长范围为 0.229 4(2)~0.249 4(2) nm,平均键长为 0.235 6 nm,O-Er1-O 的键角范围是 71.69(8)°~149.99(7)°。其中 O(5)、O(6)由两个 Hpya 分子的两个羧基分别提供,O(7)为水分子氧,其余 5 个氧原子分别来自三个 H₂dpa 分子。2 个铈离子之间分别由 H₂dpa 分子和 Hpya 分子中的羧基以双齿桥联方式和 μ_2 -桥联方式

表 2 配合物 1 和 2 的部分键长和键角

Table 2 Selected Bond Lengths (nm) and Angles (°) for Complex 1 and Complex 2

1					
Er(1)-O(6)#1	0.229 4(2)	Er(1)-O(7)	0.234 7(2)	Er(1)-O(1)	0.229 9(2)
Er(1)-O(4)#1	0.241 0(2)	Er(1)-O(5)	0.232 7(2)	Er(1)-O(3)#1	0.249 4(2)
Er(1)-O(3)	0.233 9(2)	Er(1)-O(2)#2	0.234 3(2)		
O(6)#1-Er(1)-O(1)	87.16(9)	O(5)-Er(1)-O(4)#1	75.68(9)	O(6)#1-Er(1)-O(1)	87.16(9)
O(3)-Er(1)-O(4)#1	123.58(8)	O(6)#1-Er(1)-O(5)	139.22(8)	O(3)-Er(1)-O(4)#1	123.58(8)
O(6)#1-Er(1)-O(5)	139.22(8)	O(7)-Er(1)-O(4)#1	85.89(8)	O(1)-Er(1)-O(5)	112.47(8)
O(6)#1-Er(1)-O(3)#1	71.69(8)	O(6)#1-Er(1)-O(3)	77.34(8)	O(1)-Er(1)-O(3)#1	149.99(7)
O(1)-Er(1)-O(3)	80.36(8)	O(5)-Er(1)-O(3)#1	74.90(8)	O(5)-Er(1)-O(3)	71.70(8)
O(3)-Er(1)-O(3)#1	74.50(8)	O(6)#1-Er(1)-O(2)#2	73.93(8)	O(2)#2-Er(1)-O(3)#1	112.21(8)
O(1)-Er(1)-O(2)#2	80.55(8)	O(7)-Er(1)-O(3)#1	132.53(8)	O(5)-Er(1)-O(2)#2	141.99(8)
O(4)#1-Er(1)-O(3)#1	53.02(7)	O(3)-Er(1)-O(2)#2	146.06(8)	O(6)#1-Er(1)-C(14)#1	89.06(9)
O(6)#1-Er(1)-O(7)	148.44(8)	O(1)-Er(1)-C(14)#1	176.20(8)	O(1)-Er(1)-O(7)	75.68(8)
O(5)-Er(1)-C(14)#1	70.31(9)	O(5)-Er(1)-O(7)	72.32(8)	O(3)-Er(1)-C(14)#1	98.38(9)
O(3)-Er(1)-O(7)	124.12(8)	O(2)#2-Er(1)-C(14)#1	98.83(9)	O(2)#2-Er(1)-O(7)	77.21(8)
O(7)-Er(1)-C(14)#1	107.89(9)	O(6)#1-Er(1)-O(4)#1	101.28(9)	O(4)#1-Er(1)-C(14)#1	26.29(8)
O(1)-Er(1)-O(4)#1	155.71(8)	O(3)#1-Er(1)-C(14)#1	27.09(8)		
2					
Nd(1)-O(1)	0.241 1(3)	Nd(1)-O(5)	0.246 3(4)	Nd(1)-O(3)	0.242 7(3)
Nd(1)-O(2)#2	0.247 6(3)	Nd(1)-O(4)#1	0.243 3(4)	Nd(1)-O(7)	0.251 9(4)
Nd(1)-O(6)#2	0.244 3(4)	Nd(1)-O(8)	0.254 2(4)		
O(1)-Nd(1)-O(3)	147.05(14)	O(5)-Nd(1)-O(2)#2	77.98(14)	O(1)-Nd(1)-O(4)#1	83.86(13)
O(1)-Nd(1)-O(7)	77.23(13)	O(3)-Nd(1)-O(4)#1	96.08(13)	O(3)-Nd(1)-O(7)	72.06(13)
O(1)-Nd(1)-O(6)#2	70.70(13)	O(4)#1-Nd(1)-O(7)	69.41(13)	O(3)-Nd(1)-O(6)#2	142.12(13)
O(6)#2-Nd(1)-O(7)	139.18(13)	O(4)#1-Nd(1)-O(6)#2	82.46(14)	O(5)-Nd(1)-O(7)	71.11(13)
O(1)-Nd(1)-O(5)	80.15(13)	O(2)#2-Nd(1)-O(7)	141.15(14)	O(3)-Nd(1)-O(5)	78.92(14)
O(1)-Nd(1)-O(8)	136.25(13)	O(4)#1-Nd(1)-O(5)	139.74(13)	O(3)-Nd(1)-O(8)	72.85(13)
O(6)#2-Nd(1)-O(5)	125.24(12)	O(4)#1-Nd(1)-O(8)	71.02(13)	O(1)-Nd(1)-O(2)#2	120.31(12)
O(6)#2-Nd(1)-O(8)	70.93(13)	O(3)-Nd(1)-O(2)#2	79.50(13)	O(5)-Nd(1)-O(8)	140.79(13)
O(4)#1-Nd(1)-O(2)#2	140.96(13)	O(2)#2-Nd(1)-O(8)	70.64(13)	O(6)#2-Nd(1)-O(2)#2	78.45(14)
O(7)-Nd(1)-O(8)	122.73(13)				

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms in compound 1: (#1) $-x, -y+1, -z$; (#2) $-x+1, -y+1, -z$.Symmetry transformations used to generate equivalent atoms in compound 2: (#1) $-x, -y+1, -z+1$; (#2) $-x+1, -y+1, -z+1$.

(式 1)形成环状和笼状互相交替的链状结构(图 2)。在多聚链中,环内相邻的两个铈离子之间的距离是 0.525 9 nm,笼内相邻的两个铈离子之间的距离为 0.384 8 nm。配合物中每个 H₂dpa 分子内相连的两个苯环处于相互扭错状态,两平面的夹角为 75.1°。pya 中的氮原子与相邻多聚体中的水分子以 N⋯H-O 型氢键相联,形成稳定的三维网状结构。配合物 1 同时以 H₂dpa 和 Hpya 两种羧酸作为混合配体,且形成

了不多见的交替链状结构,这在已有的文献中尚未见报道。

配合物 2 的主要键长和键角列于表 2,其晶体结构如图 3 所示。由图 3 可见,中心原子 Nd³⁺的配位数为 8,配位多面体为畸变的四方反棱柱构型,所有配位原子仍为 O 原子,Nd-O 键长范围为 0.241 1(3)~0.254 2(4) nm,平均键长为 0.246 4 nm,比配合物 1 中的 Er-O 平均键长 0.235 6 nm 长 0.010 8 nm,体现

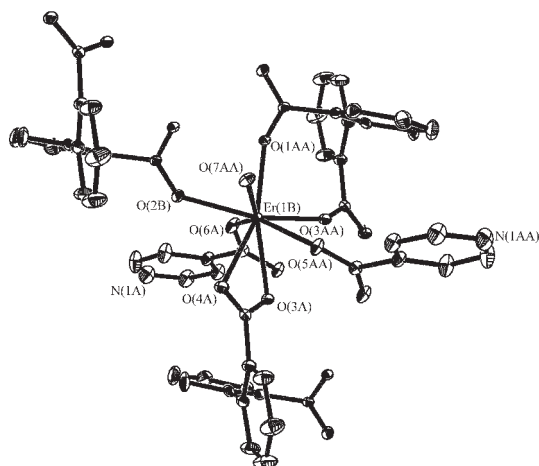


图 1 配合物 1 中 Er(III)离子的配位环境图

Fig.1 Coordination environment around Er(III) atom in complex 1

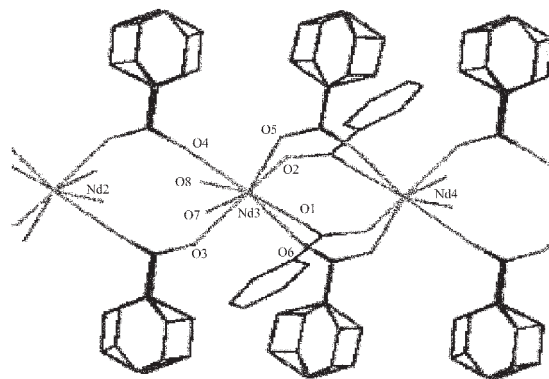


图 3 配合物 2 的分子结构图

Fig.3 Molecular structure of complex 2

间的距离长,这与镧系收缩现象符合。部分配体 pya 的吡啶环在配合物 2 中发生了较为强烈的共振。链与链之间通过配体 pya 中的氮原子与 Nd³⁺离子上的配位水分子以 N···H-O 型氢键相联,形成稳定的三维网状结构。配合物 2 的晶体结构为首次报道。

配体 H₂dpa 和 Hpya 与镧系中其它金属离子的自组装反应及性质表征目前正在研究之中。

参 考 文 献

- [1] Bünzli J. C. G., Froidevaux P., Piguet C. *New J. Chem.*, **1995**,19,661.
- [2] Guerriero P., Tamburini S., Vigato P. A. *Coord. Chem. Rev.*, **1995**,139,17.
- [3] Bernardinelli G., Hopfgartner G., Petoud S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**,118,6681.
- [4] Bernardinelli G., Piguet C., Williams A. F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**,31,1622.
- [5] Piguet C., Bernardinelli G., Hopfgartner G. *Chem. Rev.*, **1997**, **97**,2005.
- [6] Pan L., Woodlock E. B., Wang X. T. *Inorg. Chem.*, **2000**,39, 4174.
- [7] Kagan H. B. *Chem. Rev.*, **2002**,102,1805
- [8] Zhao B., Cheng P., Dai Y., Cheng C., Liao D. Z., Yan S. P., Jiang Z. H., Wang G. L. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**,42, 934.
- [9] Lehn J. M. *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [10] Zhao B., Cheng P., Chen X.Y., Cheng C., Liao D. Z., Yan S. P., Jiang Z. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,126,3012.
- [11] Petoud S., Bünzli J. C. G., Renaud F., Piguet C., Schenk K. J., Hopfgartner G. *Inorg. Chem.*, **1997**,36,5750.

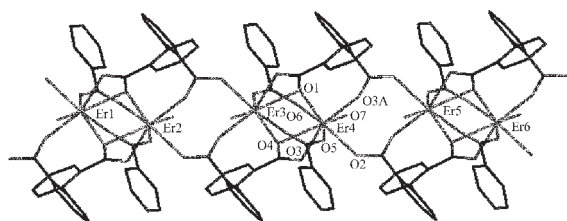
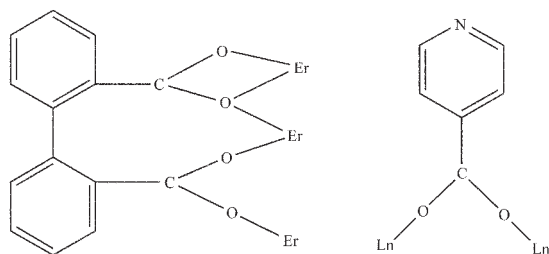


图 2 配合物 1 的分子结构图

Fig.2 Molecular structure of the complex 1



式 1 配体 dpa 和 pya 在配合物 1 和 2 中的配位方式

Scheme 1 Coordination mode of dpa and pya in compound 1 and 2

了镧系收缩的规律。其中 O(1)、O(2)、O(3)、O(4)、O(5)、O(6)分别由六个 Hpya 分子的羧基提供,O(7)、O(8)为两个配位的水分子氧。O-Nd (1)-O 的键角范围是 70.64(13)°~147.05(14)°。两个铈离子之间分别由四个和两个 Hpya 分子以双齿桥联方式(式 1)形成环状和笼状互相交替的链状结构(图 3)。在每条多聚链中,环状结构内相邻的两个 Nd³⁺离子之间的距离是 0.5343 nm,笼状结构内相邻的两个 Nd³⁺离子之间的距离为 0.4354 nm,较配合物 1 中相应的 Er³⁺离子之

- [12]Kitagawa S., Okubo T., Kawata S., Kondo M., Katada M. H., Kobayashi. *Inorg. Chem.*, **1995**,**34**,4790.
- [13]DeMunno G., Ruiz R., Floret F., Fraus J., Sessoli R., Julve M. *Inorg. Chem.*, **1995**,**34**,408.
- [14]Farrell R. P., Hambley T. W., Lay P. A. *Inorg. Chem.*, **1995**, **34**,757.
- [15]Enemark E. J., Stack T. D. P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**,**34**,996.

Hydrothermal Synthesis and Crystal Structures of 1D Alternating Chain Lanthanide Coordination Polymers: $[\text{Er}(\text{dpa})(\text{pya})(\text{H}_2\text{O})]_n$ and $[\text{Nd}_2(\text{pya})_6(\text{H}_2\text{O})_4]_n$

GAO Hong-Ling CHENG Peng*

(Department of Chemistry, Nankai University Tianjin 300071)

Two new lanthanide coordination polymers $[\text{Er}(\text{dpa})(\text{pya})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (H_2dpa =1,1'-biphenyl-2,2'-dicarboxylate; Hpya =isonicotinic acid) and $[\text{Nd}_2(\text{pya})_6(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ have been hydrothermally synthesized and characterized by elemental analysis, IR, and single crystal X-ray diffraction. Both crystals of the title compounds crystallized in the monoclinic system, space group $P2_1/n$ with lattice parameters of compound **1**: $a=0.883\,0(3)$ nm, $b=1.058\,5(3)$ nm, $c=2.089\,1(6)$ nm, $\beta=98.429(4)^\circ$, $D_c=1.883\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $V=1.931\,4(10)\text{ nm}^3$, $Z=4$ and those of compound **2**: $a=0.968\,9(4)$ nm, $b=1.978\,3(9)$ nm, $c=1.164\,2(6)$ nm, $\beta=112.106(7)^\circ$, $D_c=1.756\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $V=2.067\,5(17)\text{ nm}^3$, $Z=4$. The result of the X-ray crystallography analysis exhibits that the metal La^{3+} ion centers of the compounds occupy a distorted square anti-prism coordination site. Carboxylic groups of the ligands present chelate and bridging modes. The structures of the two compounds exhibit a novel alternating La (III) chain. CCDC: **1**: 225278, **2**: 225274.

Keywords: alternating chain lanthanide coordination polymer hydrothermal synthesis
crystal structure