

2-(1H-1,2,4-三氮唑)乙酸-稀土配合物的合成与结构

周夏英 黄永清 孙为银*

(南京大学化学化工学院, 配位化学研究所, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

摘要: 利用柔性含氮配体羧酸 2-(1H-1,2,4-三氮唑)乙酸 (HL) 与稀土氧化物在水热条件下反应得到了 2 个稀土配位聚合物 $[\text{Gd}(\text{L})_3\text{H}_2\text{O}]_n$ (**1**) 和 $[\text{Nd}(\text{L})_3\text{H}_2\text{O}]_n$ (**2**)。利用元素分析、红外光谱、X 射线单晶衍射结构分析方法对其进行了表征。晶体结构表明 2 个配合物晶体同属三斜晶系, 空间群 $P\bar{1}$, 具有一维链状结构。

关键词: 稀土配合物; 三氮唑; 配位聚合物; 晶体结构

中图分类号: O614.33·9; O614.33·5

文献标识码: A

文章编号: 1001-486(2008)11-1733-05

Synthesis and Crystal Structure of Two Lanthanide Coordination Polymers with 2-(1H-1,2,4-Triazol-1-yl)acetate

ZHOU Xia-Ying HUANG Yong-Qing SUN Wei-Yin*

(State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Coordination Chemistry Institute,
School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: Two lanthanide coordination polymers $[\text{Gd}(\text{L})_3\text{H}_2\text{O}]_n$ (**1**) and $[\text{Nd}(\text{L})_3\text{H}_2\text{O}]_n$ (**2**) were hydrothermally synthesized by reaction of flexible nitrogen-containing carboxylate ligand 2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)acetic acid (HL) with lanthanide oxides and characterized by elemental analysis, IR and single crystal X-ray diffraction structure analysis. The crystal structures showed that two complexes belong to triclinic, space group $P\bar{1}$ with 1D chain structure. The crystallographic data of complex **1**: $a=0.882\ 41(13)$ nm, $b=0.986\ 58(14)$ nm, $c=1.100\ 81(16)$ nm, $\alpha=81.352(2)^\circ$, $\beta=87.168(2)^\circ$, $\gamma=76.563(2)^\circ$, $Z=2$, $R=0.035\ 8$, $wR_2=0.065\ 3$; the crystallographic data of complex **2**: $a=0.882\ 41(13)$ nm, $b=0.986\ 58(14)$ nm, $c=1.100\ 81(16)$ nm, $\alpha=81.352(2)^\circ$, $\beta=87.168(2)^\circ$, $\gamma=76.563(2)^\circ$, $Z=2$, $R=0.026\ 8$, $wR_2=0.060\ 2$. CCDC: 703672, **1**; 703673, **2**.

Key words: lanthanide complex; triazole; coordination polymers; crystal structure

0 引 言

配位聚合物是由金属离子和有机配体通过配位作用连接而形成的具有规整无限结构的化合物^[1-3]。由含氮杂环的有机羧酸分子与金属盐反应生成的配位聚合物在此领域中扮演着重要的角色,这是由于他们不仅可以采用多样的配位模式而显示

出丰富的拓扑结构类型,而且在光学、磁学、吸附分离、催化等领域中显示出潜在的应用价值^[4-9]。最近,人们合成了相当数量的此类配位聚合物,并研究了这些配合物的性能及应用。用稀土金属离子来构筑这类配合物的研究正日趋成为热点方向^[10-12]。本文设计、合成了 2-(1H-1,2,4-三氮唑)乙酸(HL)配体,研究了该配体与稀土氧化物在水热条件下的反

收稿日期:2008-05-06。收修改稿日期:2008-09-11。

国家自然科学基金资助项目(No.20731004)。

*通讯联系人。E-mail:sunwy@nju.edu.cn

第一作者:周夏英,女,26岁,硕士研究生;研究方向:配位化学。

应并成功得到了 2 个一维链状配位聚合物 $[\text{Gd}(\text{L})_3\text{H}_2\text{O}]_n$ 和 $[\text{Nd}(\text{L})_3\text{H}_2\text{O}]_n$, 对其进行了元素分析、红外和光谱表征, 并测定了它们的晶体结构。

1 实验部分

所有化学药品均为直接购得, 使用前未作进一步处理。溶剂在使用前用标准方法纯化。配体 2-(1H-1,2,4-三氮唑)乙酸(HL)按文献方法制备^[13]。分析用仪器: Perkin-Elmer 240C 型元素分析仪, Bruker Vector22 FTIR 红外光谱仪(KBr 压片), Bruker Smart Apex CCD X 射线单晶衍射仪。

1.1 配合物 $[\text{Gd}(\text{L})_3\text{H}_2\text{O}]_n$ 的合成

将含配体酸 HL (0.038 1 g, 0.3 mmol), Gd_2O_3 (0.018 1 g, 0.05 mmol) 和异丙醇(6 mL)的混合溶液置于密封的反应釜中, 于 140 °C 条件下反应 3 d, 然后冷却至室温, 即得到无色针状晶体。收率 40%; Anal. Calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{GdN}_9\text{O}_7$ (%): C 26.04, H 2.55, N 22.77; found(%): C 26.12, H 2.45, N 22.71。

1.2 配合物 $[\text{Nd}(\text{L})_3\text{H}_2\text{O}]_n$ 的合成

将含配体酸 HL (0.038 1 g, 0.3 mmol), Nd_2O_3 (0.016 8 g, 0.05 mmol) 和异丙醇 (6 mL) 的混合溶液置于密封的反应釜中, 于 140 °C 条件下反应 3 d, 然后冷却至室温, 即得到浅紫色针状晶体。收率 40%; Anal. Calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{NdN}_9\text{O}_7$ (%): C 26.66, H 2.61, N 23.32(%); found(%): C 26.74, H 2.52, N 23.28。

1.3 配合物的晶体结构测定

分别选取一定大小的晶体, 使用 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪, 在 293 K 下用石墨单色化的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$), 分别收集衍射数据。2 个配合物的晶体结构均采用直接法, 用 SHELXS-2000 解出^[14]。对全部非氢原子的坐标及各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正。全部氢原子通过理论加氢确定, 并在结构修正中采用各向同性热参数。配合物的主要晶体学数据列于表 1, 主要键长和键角列于表 2。

CCDC: 703672, **1**; 703673, **2**。

表 1 配合物 **1** 和 **2** 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of complexes **1** and **2**

Compound	1	2
Empirical formula	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{GdN}_9\text{O}_7$	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{NdN}_9\text{O}_7$
Formular weight	553.57	540.56
Crystal size / mm	0.20×0.04×0.03	0.21×0.05×0.03
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a / nm	0.882 41(13)	0.882 41(13)
b / nm	0.986 58(14)	0.986 58(14)
c / nm	1.100 81(16)	1.100 81(16)
α / (°)	81.352(2)	81.352(2)
β / (°)	87.168(2)	87.168(2)
γ / (°)	76.563(2)	76.563(2)
V / nm ³	921.4(2)	921.4(2)
Z	2	2
D_c / (g·cm ⁻³)	1.995	1.948
λ / nm	0.071 073	0.071 073
Temperature / K	293(2)	293(2)
θ range / (°)	2.14~25.12	1.87~25.00
Collected reflections	4 680	4 622
Unique reflections	3 240	3 189
Observed reflection (R_{int})	2 765 (0.031)	3 062 (0.024)
$F(000)$	538	530
μ / mm ⁻¹	3.658	2.876
R_1, wR_2	0.035 8, 0.065 3	0.026 8, 0.060 2

表 2 配合物 1 和 2 的部分相关键长和键角
Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) of complexes 1 and 2

1					
Gd(1)-O(1W)	0.238 2(4)	Gd(1)-O(1)	0.243 0(4)	Gd(1)-O(2)	0.254 8(4)
Gd(1)-O(3)	0.248 2(3)	Gd(1)-O(4)	0.255 2(4)	Gd(1)-O(5)	0.238 6(4)
Gd(1)-O(3) ^{#1}	0.240 8(4)	Gd(1)-O(6) ^{#1}	0.242 4(4)	Gd(1)-N(3) ^{#2}	0.255 1(5)
O(1W)-Gd(1)-O(5)	77.47(14)	O(1W)-Gd(1)-O(3) ^{#1}	139.63(14)	O(5)-Gd(1)-O(3) ^{#1}	72.96(13)
O(1W)-Gd(1)-O(6) ^{#1}	144.32(14)	O(5)-Gd(1)-O(6) ^{#1}	138.20(13)	O(3) ^{#1} -Gd(1)-O(6) ^{#1}	70.07(13)
O(1W)-Gd(1)-O(1)	79.53(14)	O(5)-Gd(1)-O(1)	133.64(13)	O(3) ^{#1} -Gd(1)-O(1)	101.78(13)
O(6) ^{#1} -Gd(1)-O(1)	73.60(14)	O(1W)-Gd(1)-O(3)	125.64(14)	O(5)-Gd(1)-O(3)	77.64(12)
O(3) ^{#1} -Gd(1)-O(3)	73.73(13)	O(6) ^{#1} -Gd(1)-O(3)	73.94(13)	O(1)-Gd(1)-O(3)	146.68(13)
O(1W)-Gd(1)-O(2)	74.52(14)	O(5)-Gd(1)-O(2)	83.04(13)	O(3) ^{#1} -Gd(1)-O(2)	75.16(12)
O(6) ^{#1} -Gd(1)-O(2)	105.27(13)	O(1)-Gd(1)-O(2)	52.08(13)	O(3)-Gd(1)-O(2)	147.01(12)
O(1W)-Gd(1)-N(3) ^{#2}	77.28(15)	O(5)-Gd(1)-N(3) ^{#2}	137.71(14)	O(3) ^{#1} -Gd(1)-N(3) ^{#2}	142.30(13)
O(6) ^{#1} -Gd(1)-N(3) ^{#2}	72.74(14)	O(1)-Gd(1)-N(3) ^{#2}	73.00(14)	O(3)-Gd(1)-N(3) ^{#2}	90.41(13)
O(2)-Gd(1)-N(3) ^{#2}	121.39(14)	O(1W)-Gd(1)-O(4)	74.69(14)	O(5)-Gd(1)-O(4)	71.26(13)
O(3) ^{#1} -Gd(1)-O(4)	119.17(13)	O(6) ^{#1} -Gd(1)-O(4)	111.32(13)	O(1)-Gd(1)-O(4)	138.23(14)
O(3)-Gd(1)-O(4)	51.68(12)	O(2)-Gd(1)-O(4)	143.35(12)	N(3) ^{#2} -Gd(1)-O(4)	69.65(14)
2					
Nd(1)-O(1)	0.245 7(3)	Nd(1)-O(1W)	0.243 9(3)	Nd(1)-O(2)	0.257 3(3)
Nd(1)-O(3)	0.252 1(2)	Nd(1)-O(4)	0.257 4(3)	Nd(1)-O(5)	0.241 7(3)
Nd(1)-O(3) ^{#1}	0.243 7(3)	Nd(1)-O(6) ^{#1}	0.246 5(3)	Nd(1)-N(3) ^{#2}	0.257 9(3)
O(1)-Nd(1)-O(1W)	78.67(10)	O(1)-Nd(1)-O(2)	51.33(10)	O(1)-Nd(1)-O(3)	146.65(9)
O(1)-Nd(1)-O(4)	137.73(10)	O(1)-Nd(1)-O(5)	134.12(9)	O(1)-Nd(1)-O(3) ^{#1}	102.36(9)
O(1)-Nd(1)-O(6) ^{#1}	74.94(10)	O(1)-Nd(1)-N(3) ^{#2}	72.92(10)	O(1W)-Nd(1)-O(2)	74.65(9)
O(1W)-Nd(1)-O(3)	125.71(10)	O(1W)-Nd(1)-O(4)	75.26(10)	O(1W)-Nd(1)-O(5)	78.19(10)
O(1W)-Nd(1)-O(3) ^{#1}	140.47(9)	O(1W)-Nd(1)-O(6) ^{#1}	144.60(10)	O(1W)-Nd(1)-N(3) ^{#2}	77.04(10)
O(2)-Nd(1)-O(3)	148.07(9)	O(2)-Nd(1)-O(4)	144.47(9)	O(2)-Nd(1)-O(5)	84.43(9)
O(2)-Nd(1)-O(3) ^{#1}	75.85(9)	O(2)-Nd(1)-O(6) ^{#1}	105.36(9)	O(2)-Nd(1)-N(3) ^{#2}	120.90(10)
O(3)-Nd(1)-O(4)	51.07(9)	O(3)-Nd(1)-O(5)	77.54(8)	O(3)-Nd(1)-O(3) ^{#1}	73.84(9)
O(3)-Nd(1)-O(6) ^{#1}	72.80(10)	O(3)-Nd(1)-N(3) ^{#2}	89.62(10)	O(4)-Nd(1)-O(5)	71.27(9)
O(3) ^{#1} -Nd(1)-O(4)	118.93(9)	O(4)-Nd(1)-O(6) ^{#1}	110.10(9)	O(4)-Nd(1)-N(3) ^{#2}	69.20(10)
O(3) ^{#1} -Nd(1)-O(5)	73.28(9)	O(5)-Nd(1)-O(6) ^{#1}	137.16(10)	O(5)-Nd(1)-N(3) ^{#2}	137.39(10)
O(3) ^{#1} -Nd(1)-O(6) ^{#1}	69.25(10)	O(3) ^{#1} -Nd(1)-N(3) ^{#2}	141.72(10)	O(6) ^{#1} -Nd(1)-N(3) ^{#2}	72.95(10)

Symmetry codes: ^{#1} -x+1, -y, -z; ^{#2} -x+1, -y, -z+1.

2 结果与讨论

晶体结构解析结果显示配合物 1 和 2 是同构的,因此,现以配合物 1 为例来阐述其结构。配合物 1 的结构如图 1 所示。中心 Gd(Ⅲ)离子呈九配位,配位原子分别与来自 5 个不同配体 L 上的 7 个氧原子、另 1 个配体上的 1 个氮原子和 1 个来自水分子上的氧原子,形成扭曲的三冠三棱柱形配位多面

体。其中,O1W 为水分子氧,N3A 为配体三氮唑环四位氮原子,其余 7 个氧原子分别来自 5 个配体 L, Gd-O 键长范围为 0.238 2(4)~0.255 2(4) nm,O-Gd-O 的键角范围是 51.68(12)°~147.01(12)°。而且,从表 2 数据可以看出,配体羧基上的氧原子与钆离子的距离较配位水分子的短,说明水分子中的氧原子与钆离子之间的配位作用要弱一些。

在该配合物中,羧酸配体完全脱质子,这与

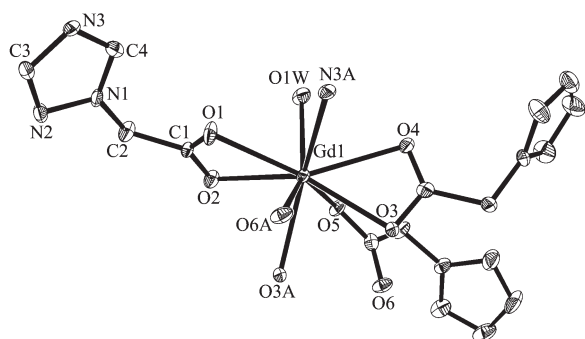


图 1 配合物 1 的中心 Gd(III) 离子的配位环境图 (氢原子略去)

Fig.1 Coordination environment around Gd(III) in 1 (hydrogen atoms omitted for clarity)

配合物的红外光谱数据是一致的,因为在红外光谱图上没有观察到 1700 cm^{-1} 附近-COOH 的特征吸收峰。2 个钆离子之间由 4 个配体 L 中的 4 个羧基连接成双核笼状构筑单元,4 个羧基采用了两种不同的配位方式,即其中 2 个采用 $\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ -桥联配位方式,而另 2 个分别采用 $\mu_2\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1$ -桥联配位方式(图 2)。如图 3 所示,双核笼状构筑单元再通过另外 2 个配体 L 的三氮唑四位氮原子和羧基的双齿螯合作用形成环状和笼状相互交替的链状结构。在该链中,笼

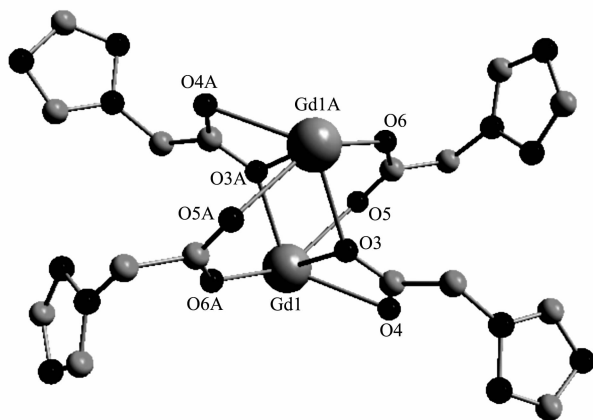


图 2 配体 L 的配位方式

Fig.2 Coordination mode of ligand L

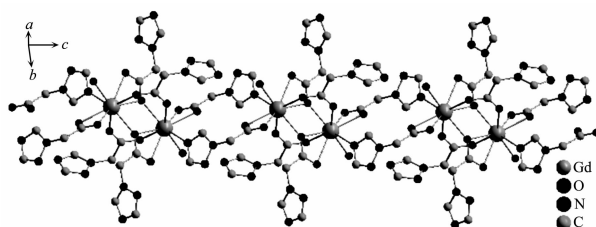


图 3 配合物 1 的一维链状图(氢原子略去)

Fig.3 1D chain structure of 1 with hydrogen atoms omitted for clarity

内相邻的 2 个钆离子之间的距离为 $0.391\,22(6)\text{ nm}$, 环内相邻的 2 个钆离子之间的距离是 $0.780\,09(12)\text{ nm}$ 。

邻近的一维链通过 O(水分子)- $\text{H}\cdots\text{N}$ 、 $\text{C-H}\cdots\text{N}$ (见表 3)氢键连接成二维网格状结构,如图 4 所示。二维网格进一步通过氢键 $\text{O}(1\text{W})\text{-H}(1\text{WB})\cdots\text{N}(6)$ 连接成三维结构(图 5),从而进一步增强了配合物的稳定性。

表 3 配合物 1 和 2 的氢键键长和键角

Table 3 Distances and angles of hydrogen bonding for complexes 1 and 2

D-H $\cdots$ A	Distance (D $\cdots$ A) / nm	Angle (D-H-A) / (°)
1		
O(1W)-H(1WA) $\cdots$ N(9) ^{#1}	0.282 0(7)	154
O(1W)-H(1WB) $\cdots$ N(6) ^{#2}	0.271 9(7)	170
C(2)-H(2B) $\cdots$ N(2) ^{#3}	0.347 0(8)	172
2		
O(1W)-H(1WA) $\cdots$ N(9) ^{#1}	0.279 5(5)	175
O(1W)-H(1WB) $\cdots$ N(6) ^{#2}	0.270 5(5)	174
C(2)-H(2B) $\cdots$ N(2) ^{#3}	0.346 2(5)	171

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

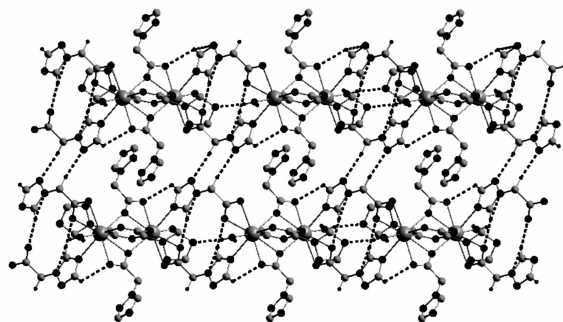


图 4 配合物 1 沿 bc 平面的二维网格结构(虚线表示氢键)

Fig.4 2D network of 1 along bc plane with hydrogen bonds indicated by dashed lines

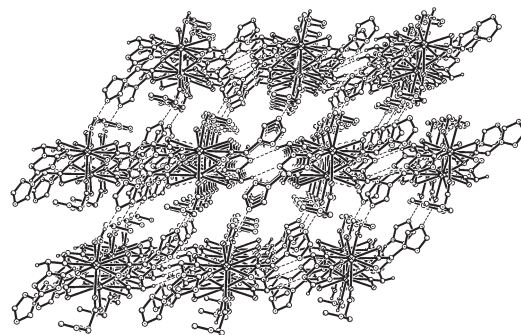


图 5 配合物 1 沿 c 方向的晶胞堆积图(虚线表示氢键)

Fig.5 Crystal packing structure of complex 1 along c axis with hydrogen bonds indicated by dashed lines

3 结 论

本文设计、合成了 2-(1H-1,2,4-三氮唑)乙酸(HL)配体,研究了该配体与稀土氧化物在水热条件下的反应,并成功得到了 2 个一维链状配位聚合物 $[\text{Gd}(\text{L})_3\text{H}_2\text{O}]_n$ 和 $[\text{Nd}(\text{L})_3\text{H}_2\text{O}]_n$ 。晶体结构解析结果显示 2 个配合物是同构的,是环状和笼状相互交替的一维链状结构。相邻的一维链之间进一步通过链间氢键 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ 、 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$ 等扩展为三维结构。

参考文献:

- [1] Tanaka D, Kitagawa S. *Chem. Mater.*, **2008**,**20**:922~931
- [2] Hong M C. *Cryst. Growth Des.*, **2007**,**7**:10~14
- [3] Robin A Y, Fromm K M. *Coord. Chem. Rev.*, **2006**,**250**: 2127~2157
- [4] ZHANG Xian-Fa(张现发), GAO Shan(高山), HUO Li-Hua (霍丽华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**:139~141
- [5] Wang Y, Huang Y Q, Liu G X, et al. *Chem. Eur. J.*, **2007**, **13**:7523~7531
- [6] Chu Q, Liu G X, Huang Y Q, et al. *Dalton Trans.*, **2007**: 4302~4311
- [7] Huang Y Q, Shen Z L, Okamura T A, et al. *Dalton Trans.*, **2008**:204~213
- [8] LI Chang-Hong(李昶红), GUO Dong-Cai(郭栋才), YANG Ying-Qun(杨颖群), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**:2085~2089
- [9] Zhou Y F, Hong M C, Wu X T. *Chem. Commun.*, **2006**:135~143
- [10] Ren P, Shi W, Cheng P. *Cryst. Growth Des.*, **2008**,**8**:1097~1099
- [11] Sun Y Q, Zhang J, Chen Y M, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**,**44**:5814~5817
- [12] George M R, Golden C A, Grossel M C, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**:1739~1744
- [13] Zaderenko P, Gil M S, Ballesteros P, et al. *J. Org. Chem.*, **1994**,**59**:6268~6273
- [14] SHELS-2000, Version 6.12, Bruker AXS, **2000**.