

1,2-苯二氧乙酸桥联钕和钠离子构筑的一维聚合物

许丽娟 雷智鸿 李 夏*
(首都师范大学化学系, 北京 100048)

关键词: 钕配合物; 1,2-苯二氧乙酸; 晶体结构

中图分类号: O614.33*5; O614.112

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)12-2197-05

Novel 1D Chain Coordination Polymer Constructed by Neodymium(III) and Sodium(I) with 1,2-Phenylenedioxydiacetic Acid

XU Li-Juan LEI Zhi-Hong LI Xia*
(Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100048)

Abstract: A complex $[\text{NaNd}(\text{BDOA})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (BDOA=1,2-phenylenedioxydiacetate) has been prepared by solvent method. The title complex was characterized by X-ray single-crystal diffraction. The complex belongs to triclinic system with space group $P\bar{1}$, $a=0.874\ 090(10)$ nm, $b=1.230\ 49(2)$ nm, $c=1.270\ 79(2)$ nm, $\alpha=76.039\ 0(10)^\circ$, $\beta=78.285\ 0(10)^\circ$, $\gamma=84.489\ 0(10)^\circ$, $V=1.297\ 21(3)$ nm³, $Z=2$, $F(000)=726$, $R_1=0.023\ 4$, $wR_2=0.056\ 7$. Two kinds of centers metal ions Nd^{3+} and Na^+ ions are in the complex. Metal ions are connected into a 1D chain through water oxygen atoms, tridentate caboxylate oxygen and bidentate caboxylate oxygen atoms. Each Nd^{3+} ion is coordinated by four caboxylate oxygen atoms, four ether oxygen atoms from two BDOA ligands and two water molecules. The Na^+ is coordinated by four caboxylate oxygen atoms and two water molecules. The adjacent 1D chains are connected by hydrogen bonds and π - π stacking interactions into 3D supramolecular structure. CCDC: 727094.

Key words: neodymium complex; 1,2-phenylenedioxydiacetic acid; crystal structure

稀土配合物具有各种有趣的结构以及在发光材料、离子交换、分离和催化等方面的广泛应用前景,稀土配合物的设计与合成成为配位化学中的研究热点之一^[1~5]。多元羧酸由于具有多个配位位点,与稀土离子构筑的配合物具有多种多样的结构,如单核、双核和一维、二维、三维聚合结构等^[6~10]。另外,配合物中非共价键如氢键和 π - π 堆积作用可将低维结构进一步组装成高维的超分子配合物,同时增强配合物晶体结构的稳定性^[11]。1,2-苯二氧乙酸是兼具柔性和刚性的配体,且拥有羧基氧原子和醚氧

原子多个配位位点,有利于形成螺旋、网状或孔状等结构的配合物,因此以柔性含芳环羧酸为配体有可能组装出结构新颖的稀土配合物。为此我们选择 1,2-苯二氧乙酸做配体,通过溶液法与 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 反应,得到了新颖结构的聚合物 $[\text{NaNd}(\text{BDOA})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。该配合物中 2 种不同的金属离子,钕和钠离子,通过水分子和羧基氧原子桥联而形成一维链状结构。这在已报道的稀土羧酸配合物中是很少见的例子。本文报道该配合物的合成、晶体结构和可见光谱。

收稿日期:2009-06-24。收修改稿日期:2009-10-27。

北京市教育委员会科技发展计划面上项目(No.KM200910028010)。

*通讯联系人。E-mail: xiali@mail.cnu.edu.cn

第一作者: 许丽娟, 女, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 无机化学和稀土配合物。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

1,2-苯二氧乙酸为分析纯试剂。 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 由纯度为 99.99% 的 Nd_2O_3 与硝酸反应制得。

德国 Bruker Smart 1000 CCD 单晶面探仪, 室温 294(2) K, 石墨单色化 $\text{Mo } K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$) 为光源; 德国 EQUINOX55 型红外光谱仪, KBr 压片; 北京普析通用 TU-1810 型紫外-可见分光光度计。

1.2 配合物的合成

取 0.15 mmol 1,2-苯二氧乙酸, 溶于 25 mL 乙醇中。用 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液调节该混合液 pH 值为 5~7。然后将 0.1 mmol $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 乙醇溶液慢慢加入, 搅拌约 2 h 后过滤, 滤液室温放置。1 周后, 得到配合物的单晶体。元素分析: 计算值(%): C: 33.16, H: 3.87, 实验值(%): C: 32.93, H: 3.74。红外光

谱(KBr 压片法, ν/cm^{-1}): 3 429br, 1 656s, 1 588m, 1 554 m, 1 477m, 1 406s, 1 272m, 1 065m, 959m, 762s, 626 m, 527w, 473w。

1.3 单晶结构分析

选取尺寸为 $0.20\text{ mm}\times 0.20\text{ mm}\times 0.12\text{ mm}$ 的单晶, 在 Bruker Smart 1000 CCD X-射线衍射仪上, 使用经石墨单色器单色化的 $\text{Mo } K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$) 收集衍射强度数据。晶体结构由直接法解出^[12], 所有非氢原子坐标采用直接法和差值傅立叶合成法获得。对全部非氢原子坐标及各向异性热参数基于 F^2 进行全矩阵最小二乘法精修^[13]。水分子上的氢原子通过差值傅立叶合成法获得, 其余氢原子均为理论加氢。结果表明, 配合物属三斜晶系, 空间群 $P\bar{1}$, 其主要晶体数据列于表 1, 主要键长和键角列于表 2。

CCDC: 727094。

表 1 配合物 $[\text{NaNd}(\text{BDOA})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的晶体数据

Table 1 Crystallographic data of complex $[\text{NaNd}(\text{BDOA})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Empirical formula	$[\text{NaNd}(\text{BDOA})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	V / nm^3	1.297 21(3)
Formula weight	723.65	Z	2
Crystal size / mm	$0.20\times 0.20\times 0.12$	$D_c / (\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3})$	1.853
Temperature / K	296(2)	Absorption coefficient / mm^{-1}	2.104
Wavelength / nm	0.071 073	$F(000)$	726
Crystal system	Triclinic	$\theta / (^\circ)$	2.38~27.65
Space group	$P\bar{1}$	Limiting indices	$-11 \leq h \leq 11, -16 \leq k \leq 16, -16 \leq l \leq 16$
a / nm	0.874 090(10)	Reflections collected	13 028
b / nm	1.230 49(2)	Independent reflections (R_{int})	5 957 (0.022 9)
c / nm	1.270 79(2)	Observed reflections [$I > 2\sigma(I)$]	5 459
$\alpha / (^\circ)$	76.039 0(10)	Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.023\,4, wR_2=0.056\,7$
$\beta / (^\circ)$	78.285 0(10)	Largest diff. peak and hole / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	736 and -624
$\gamma / (^\circ)$	84.489 0(10)		

表 2 配合物 $[\text{NaNd}(\text{BDOA})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^\circ$) for complex $[\text{NaNd}(\text{BDOA})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Nd(1)-O(1)	0.247 53(16)	Nd(1)-O(3)	0.270 59(16)	Nd(1)-O(4)	0.266 93(16)
Nd(1)-O(5)	0.245 15(18)	Nd(1)-O(7)	0.244 80(16)	Nd(1)-O(9)	0.268 77(16)
Nd(1)-O(10)	0.259 22(16)	Nd(1)-O(11)	0.243 76(17)	Nd(1)-O(13)	0.244 01(18)
Nd(1)-O(14)	0.254 74(17)	Na(1)-O(1)	0.251 1(2)	Na(1)-O(1)A	0.250 2(2)
Na(1)-O(7)	0.229 62(19)	Na(1)-O(12)B	0.234 5(2)	Na(1)-O(14)A	0.236 7(2)
Na(1)-O(16)	0.257 3(3)				
O(11)-Nd(1)-O(13)	136.28(6)	O(11)-Nd(1)-O(7)	138.16(6)	O(13)-Nd(1)-O(7)	72.74(6)
O(11)-Nd(1)-O(5)	119.32(6)	O(13)-Nd(1)-O(5)	71.95(6)	O(7)-Nd(1)-O(5)	96.14(6)
O(11)-Nd(1)-O(1)	86.77(6)	O(13)-Nd(1)-O(1)	74.89(6)	O(7)-Nd(1)-O(1)	71.60(6)
O(5)-Nd(1)-O(1)	146.73(6)	O(11)-Nd(1)-O(14)	66.86(6)	O(13)-Nd(1)-O(14)	138.65(6)

续表 2

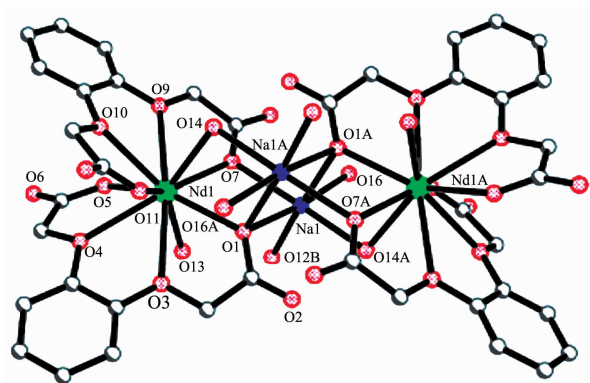
O(7)-Nd(1)-O(14)	72.66(6)	O(5)-Nd(1)-O(14)	133.84(6)	O(1)-Nd(1)-O(14)	73.25(5)
O(11)-Nd(1)-O(10)	62.56(5)	O(13)-Nd(1)-O(10)	142.75(6)	O(7)-Nd(1)-O(10)	116.09(5)
O(5)-Nd(1)-O(10)	71.16(6)	O(1)-Nd(1)-O(10)	142.10(6)	O(14)-Nd(1)-O(10)	74.34(6)
O(11)-Nd(1)-O(4)	70.54(6)	O(13)-Nd(1)-O(4)	83.64(6)	O(7)-Nd(1)-O(4)	151.30(6)
O(5)-Nd(1)-O(4)	60.33(6)	O(1)-Nd(1)-O(4)	118.18(5)	O(14)-Nd(1)-O(4)	135.08(6)
O(10)-Nd(1)-O(4)	74.04(6)	O(11)-Nd(1)-O(9)	113.89(6)	O(13)-Nd(1)-O(9)	109.00(6)
O(7)-Nd(1)-O(9)	59.50(5)	O(5)-Nd(1)-O(9)	65.24(6)	O(1)-Nd(1)-O(9)	125.62(5)
O(14)-Nd(1)-O(9)	70.90(6)	O(10)-Nd(1)-O(9)	58.50(5)	O(4)-Nd(1)-O(9)	116.13(5)
O(11)-Nd(1)-O(3)	66.09(6)	O(13)-Nd(1)-O(3)	70.34(6)	O(7)-Nd(1)-O(3)	125.09(5)
O(5)-Nd(1)-O(3)	109.00(6)	O(1)-Nd(1)-O(3)	60.53(5)	O(14)-Nd(1)-O(3)	113.93(6)
O(10)-Nd(1)-O(3)	118.03(5)	O(4)-Nd(1)-O(3)	57.67(5)	O(9)-Nd(1)-O(3)	173.71(5)
O(7)-Na(1)-O(12)B	89.46(7)	O(7)-Na(1)-O(14)A	161.70(8)	O(12)B-Na(1)-O(14)A	101.84(7)
O(7)-Na(1)-O(1)A	93.31(7)	O(12)B-Na(1)-O(1)A	176.72(7)	O(14)A-Na(1)-O(1)A	75.92(6)
O(7)-Na(1)-O(1)	73.45(6)	O(12)B-Na(1)-O(1)	97.00(7)	O(14)A-Na(1)-O(1)	90.76(7)
O(1)-Na(1)-O(1)A	85.48(6)	O(7)-Na(1)-O(16)	101.10(7)	O(12)B-Na(1)-O(16)	84.16(7)
O(14)A-Na(1)-O(16)	94.40(7)	O(1)A-Na(1)-O(16)	93.58(7)	O(1)-Na(1)-O(16)	174.38(7)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: A: $-x+1, -y+2, -z$; B: $x+1, y, z$.

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

配合物中存在 2 种金属离子: Nd^{3+} 离子和 Na^{+} 离子(图 1)。 Nd^{3+} 与 Na^{+} 的连接方式有 3 种: (1) 水氧原子桥联, 如 O14 原子桥连 Nd1^{3+} 和 Na1A^{+} 离子; (2) 羧基氧 O1 原子采用三齿桥联模式连接 Na1^{+} 离子、 Na1A^{+} 离子和 Nd1^{3+} 离子; (3) 羧基氧 O7 原子采用双齿桥联模式连接 Na1^{+} 离子和 Nd1^{3+} 离子。4 个金属离子($\text{Nd1}, \text{Nd1A}, \text{Na1}, \text{Na1A}$)通过 O 原子桥连成 1 个四核单元。四聚单元为建筑块通过双齿桥联羧基 O 原子分别连接 Nd^{3+} 和 Na^{+} 离子, 形成独特的一维链状结构(图 2)。



A: $-x+1, -y+2, -z$; B: $x+1, y, z$

图 1 标题配合物中 Nd^{3+} 和 Na^{+} 离子的配位环境

Fig.1 Coordination environment of the Nd^{3+} and Na^{+} ions in the title complex

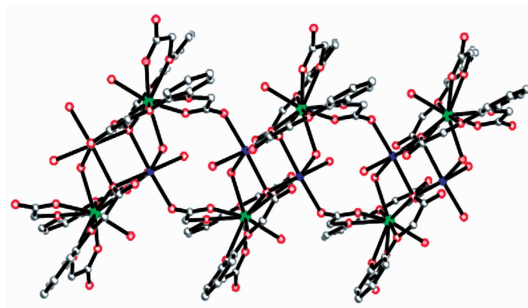


图 2 1D 链结构

Fig.2 1D chain structure

Nd^{3+} 离子与 2 个 1,2-苯二氧乙酸根的 4 个羧基氧原子 (O7, O11; O1, O5), 4 个醚氧原子 (O9, O10; O3, O4) 和 2 个水分子 (O13, O14) 配位。1,2-苯二氧乙酸根均以整合四齿的方式配位于 Nd^{3+} 离子而形成稳定的十元环。 Nd^{3+} 离子的配位环境可描述为扭曲的双帽四方反棱柱。其中, 原子 O5, O7, O10, O14 和 O1, O3, O11, O4 组成双帽四方反棱柱的上下平面, 平均偏离平面分别为 0.018 90 和 0.020 90 nm, 上下平面之间的二面角是 2.6° 。原子 O9 和 O3 占据双帽四方反棱柱的帽的位置。 Nd1-O (羧基) 键长范围 0.243 76(17)~0.247 53(16) nm, 平均距离为 0.245 31 nm, Nd1-O (醚氧) 键长范围 0.259 22(16)~0.270 59(16) nm, 平均为 0.266 38 nm。 Nd1-O (醚氧) 键长比 Nd1-O (羧基) 键长长约 0.2 nm, 这说明醚氧原子与金属离子的配位能力相对弱些。 Nd1-O (水) 的键长为 0.244 01(18) 和 0.254 74(17) nm, 平均为 0.249 4 nm。

Na⁺离子与 4 个羧基氧和 2 个水分子配位,形成了 1 个变形的八面体。羧基氧 O1A,O12B 处在八面体的 2 个顶点位置,2 个配位水分子的氧原子 O16 和 O14A, 及羧基氧原子 O7 和 O1 处在八面体的赤道面。Na1-O(羧基)键长范围 0.229 62(19)到 0.251 1(2) nm, 平均距离为 0.241 4 nm,Na1-O(水)键长为 0.236 7(2)~0.257 3(3) nm,平均为 0.247 0 nm。

在配合物的 1 个不对称单元中存在 4 个未配位的水分子,未配位的水分子以氢键存在于配合物

晶格中,即游离水与游离水之间,游离水和羧基氧原子之间,游离水与配位水之间形成了丰富的氢键。另外,配位水与配位水之间,配位水与羧基氧原子之间也存在氢键。氢键键长为 0.262 2~0.300 5 nm,键角为 143°~174.43°(表 3)。在配合物的晶体结构堆积中,相邻的 2 条一维链中的苯环互相平行,苯环面与面之间的中心距离为 0.322 6 nm,表明相邻链的苯环之间存在 π - π 堆积作用。氢键和 π - π 堆积作用将一维链组装成三维超分子结构。

表 3 配合物中的氢键数据

Table 3 Hydrogen bonds (D-H...A) for the title complex

D-H	A	$\angle$ DHA / (°)	$d(\text{D}\cdots\text{A})$ / nm
O13-H13A	O12 ($x+1, y, z$)	167.23	0.275 2
O14-H14A	O16 ($-x, -y+2, -z+1$)	173.99	0.292 9
O14-H14B	O2 ($-x+1, -y+2, -z$)	165.13	0.262 2
O13-H13B	O18	170.38	0.267 5
O16-H16A	O11 ($x, y, z+1$)	143.10	0.292 5
O16-H16B	O8 ($-x+1, -y+2, -z+1$)	151.62	0.285 4
O17-H17A	O6 ($-x+1, -y+1, -z+1$)	165.19	0.291 3
O17-H17B	O5	174.43	0.276 6
O18-H18A	O15	171.58	0.278 1
O18-H18B	O6 ($-x+1, -y+1, -z+1$)	169.57	0.274 3
O15-H15A	O17 ($-x+1, -y+1, -z+1$)	163.34	0.277 0
O15-H15B	O8 ($x, y-1, z$)	164.50	0.300 5

2.2 配合物的紫外-可见光谱

以 DMSO 为溶剂,用 TU-1810 紫外-可见分光光度计,在 400~700 nm 范围内记录该配合物($c=1\times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的可见吸收光谱(图 3)。表现出中心 Nd³⁺可见光区的特征吸收。在配合物的可见吸收光谱中有 2 个吸收带, $\lambda=510\sim 538 \text{ nm}$ 和 $\lambda=566\sim 600 \text{ nm}$ 。分别归属于 Nd³⁺离子的 $^4I_{9/2}\rightarrow^4G_{7/2}+^4G_{9/2}+^2K_{13/2}$, $^4I_{9/2}\rightarrow^4G_{5/2}+^4G_{7/2}$ 的特征跃迁^[14,15]。

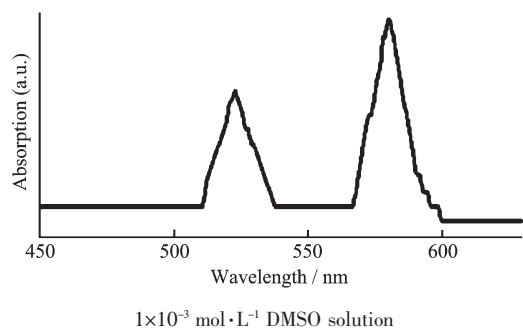


图 3 配合物的可见吸收光谱

Fig.3 Visible absorption spectrum of the complex

参考文献:

- [1] Pan L, Adams K M, Heramndez H E, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**(10):3062~3067
- [2] Gu X J, Xue D F. *Inorg. Chem.*, **2007**,**46**:3212~3216
- [3] Li B, Gu W, Zhang L Z, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**(26): 10425~10427
- [4] Huang Y G, Wu B L, Yuan D Q, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**, **46**:1171~1176
- [5] Harte A J, Jensen P, Plush S E, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45** (23):9465~9474
- [6] LI Yan-Qiu(李艳秋), JU Yan-Ling(鞠艳玲), ZHANG Yan-Bin(张艳斌), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(6):969~974
- [7] Li X, Li Y Q, Zheng X J, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2008**,**11**:779~782
- [8] Qiu Y C, Daiguebonne C, Liu J Q, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2007**,**360**:3265~3271
- [9] Yan B, Song Y Sh, Chen Z X. *J. Mol. Struct.*, **2004**,**694**:115 ~120

-
- [10]Li X, Wu X S, Sun H L, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, **362**:2837~2841
- [11]Wong-Foy A G, Matzger A J, Yaghi O M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**(11):3494~3495
- [12]Sheldrick G M. *SHELXS 97, Program for X-ray Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, **1997**.
- [13]Sheldrick G M. *SHELXL 97, Program for X-ray Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, **1997**.
- [14]Gao C, Cui K, She J B, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2009**,**362**: 2001~2005
- [15]Zhu Y Q, Hang Y, Zhang L H, et al. *Optical Materials.*, **2007**, **30**:207~211