



含有刚柔混合多羧酸配体的新型稀土配位聚合物 [Ce(pydc)(Hglu)]_n 的水热合成、结构和性质

王 卓¹ 白凤英¹ 邢永恒^{*1} 谢 妍¹ 赵海燕¹ 施 展²

(¹ 辽宁师范大学化学化工学院, 大连 116029)

(² 无机合成与制备化学国家重点实验室, 吉林大学化学学院, 长春 130012)

关键词: 铈配合物; 2,5-吡啶二羧酸; 戊二酸; 水热合成; 晶体结构

中图分类号: O614.33²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)08-1503-04

Lanthanide Complexes Containing Both Rigid and Flexible as Mixed Ligands [Ce(pydc)(Hglu)]_n: Synthesis, Structure and Property

WANG Zhuo¹ BAI Feng-Ying¹ XING Yong-Heng^{*1} XIE Yan¹ ZHAO Hai-Yan¹ SHI Zhan²

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning Normal University, Dalian, Liaoning 116029)

(² State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012)

Abstract: A complex [Ce(pydc)(Hglu)]_n (H₂pydc=2,5-pyridinedicarboxylate acid, H₂glu=glutaric acid) was hydrothermally synthesized. It was characteristic by elemental analysis, IR spectroscopy, and single-crystal X-ray diffraction. The crystal belongs to monoclinic system, space group *P2₁/c*. The cell parameters are: *a*=0.996 59(7) nm, *b*=1.555 86(11) nm, *c*=0.864 38(6) nm, *β*=92.419(10)°, *V*=1.339(16) nm³, *D_c*=2.164, *Z*=4. The structure of the complex reveals that the title complex is an lanthanide Ce complex with both 2,5-pydc and glu as mixed ligands and it is a three-dimensional framework. In the formation of the complex both ligands act as bridging ligands, by the linking of the two ligands, exhibiting a complicated 3D framework containing 1D infinite -Ln-O-Ln- chain structure. In addition, we have investigated the thermal stability. CCDC: 759315.

Key words: cerium complex; 2,5-pyridinedicarboxylates; glutaric acid; hydrothermal condition; crystal structure

近年来,设计合成新型的金属-有机配位聚合物受到了人们的青睐,由于它们在结构上的多样性导致了它们在磁性、催化、电子导体等领域具有广泛的潜在应用^[1-4]。因此,在设计合成这些配合物的过程中,金属和配体的选择对其结构性质都会产生很大的影响。其中,在金属选择中,我们发现具有高配位数的稀土元素有助于合成结构新颖的配位聚

合物。而在配体的选择中,一些含有氧原子或氧-氮原子的混合配体,特别是多羧酸配体常常用于合成稀土配位聚合物^[5-8]。由于2,5-吡啶二羧酸它的2个羧基成180°角,这样就有利于减少空间位阻更有利于形成具有微孔的刚性结构,引起人们的广泛关注。而在对这些配合物的研究中,我们发现对于单独含有2,5-吡啶二羧酸或者戊二酸的研究是很多

收稿日期:2010-01-04。收修改稿日期:2010-02-25。

国家自然科学基金(No.20771051),辽宁省教育厅2007度创新团队计划(No.2007T093)以及无机合成与制备化学国家重点实验室(No.2010-15)项目资助。

*通讯联系人。E-mail: yhxing2000@yaceo.com

第一作者:王 卓,女,25岁,研究生;研究方向:生物无机及无机药物配位化学。

的,但是同时含有这两种刚柔混合配体的标题稀土配合物的合成、结构研究目前尚未有报道^[9-10]。因此,在实验中我们选择 2,5-吡啶二羧酸为刚性配体,戊二酸为柔性配体设计组装了新的三维稀土配合物 $[\text{Ce}(\text{pydc})(\text{Hglu})]_n$ (H_2pydc =2,5-吡啶二羧酸; H_2glu =戊二酸),测定了其晶体结构并对其进行了热稳定性研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用试剂均为分析纯。元素分析采用 Perkin-Elmer 240C 型元素分析仪测定,红外光谱用 JASCO FTIR-480 型傅立叶变换红外光谱仪(KBr 压片,200~4 000 cm^{-1})测定,热分析数据用 Perkin Elmer Diamond TG/DTA 型热分析仪测定,晶体结构用 Bruker SMART APEX II CCD 型 X 射线单晶衍射仪测定。

1.2 配合物合成

依次称取 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.30 g,0.68 mmol)、2,5-吡啶二羧酸(0.10 g,0.60 mmol)、戊二酸(0.10 g,0.75 mmol)放入烧杯中,加入 10 mL 蒸馏水,搅拌 1 h,在搅拌过程中向反应体系中滴加 0.5 mL 二异丙

氨,溶液浑浊变为澄清。反应 5 h 后,将反应混合物装入带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,于 180 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱内静止放置 3 d 后取出,逐渐冷却至室温。产物经过过滤和蒸馏水洗涤,于室温下干燥,得到无色粒状晶体。元素分析,按 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NO}_8\text{Ce}$ 的计算值(%):C 33.00,H 2.29,N 9.62;实测值(%):C 32.23,H 2.11,N 9.69。红外数据 $\nu(\text{KBr}$ 压片, cm^{-1}):3 438, 3 127,2 939,2 903,1 631,1 604,1 398,1 361,1 305, 1 254,1 115,1 036,956,835,823,765,694,649,574, 473,376。

1.3 晶体结构的测定

在 Bruker AXS SMART APEX II X 射线单晶衍射仪上,于 293 K 下使用经石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073\,\text{nm}$),以 φ - ω 扫描方式收集单晶的衍射数据。在 $2.05^{\circ} \leq \theta \leq 25.00^{\circ}$ 范围内共收集到 6 561 个衍射点,独立衍射点为 2 356 个。其中 2 101 个 $I>2\sigma$ 的数据用于晶体结构精修。结构解析用 SHELXTL-97^[11]程序完成。全部非氢原子利用直接法确定,非氢原子坐标和各向异性温度因子均采用全矩阵最小二乘法修正。表 1 给出了标题配合物的晶体学数。

CCDC:759315。

表 1 标题配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal structure parameters of the title complex

Formula	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NO}_8\text{Ce}$	Absorption coefficient	3.442
Formula weight	436.33	$F(000)$	844
T / K	293(2)	$\theta / (^{\circ})$	2.05~25.00
Crystal system	Monoclinic	Reflections collected	6 561
Space group	$P2_1/c$	Independent reflections (R_{int})	2 356 (0.022 2)
a / nm	0.996 59(7)	Observed reflections ($I>2\sigma(I)$)	2 101
b / nm	1.555 86(11)	Limiting indices	$-11 \leq h \leq 11, -18 \leq k \leq 18, -5 \leq l \leq 10$
c / nm	0.864 38(6)	Goodness of fit	1.024
$\beta / (^{\circ})$	92.419 0(10)	R^a	0.017 6 (0.021 9) ^b
V / nm^3	1.339(16)	wR_2^a	0.036 0 (0.037 1) ^b
Z	4	Largest diff. peak and hole / ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	374 and -334
$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	2.164		

^a $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, $wR_2 = [\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum (w(F_o^2)^2)]^{1/2}$; $[F_o > 4\sigma(F_o)]$; ^b Based on all data.

1.4 热分析测定

用 Perkin Elmer Diamond TG/DTA 型差热天平对配合物进行了热分析测试。实验条件:静态氮气气氛;升温速率:10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$;温度范围:50~900 $^{\circ}\text{C}$;样品用量:2.713 8 mg。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

配合物的部分键长及主要键角列于表 2,配合物的分子结构示于图 1。晶体结构分析表明:在不对

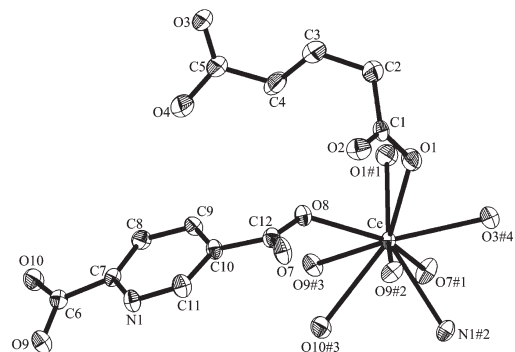
表 2 配合物的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) of the complex

Ce-O8	0.241 9(2)	Ce-O2#1	0.245 9(2)	Ce-O9#2	0.246 2(2)
Ce-O7#1	0.247 3(2)	Ce-O9#3	0.255 7(2)	Ce-O1	0.256 4(2)
Ce-O3#4	0.256 4(2)	Ce-N1#2	0.268 8(2)	Ce-O10#3	0.270 0(2)
O2#1-Ce-O9#2	139.86(6)	O8-Ce-O7#1	141.76(6)	O9#2-Ce-O7#1	136.02(6)
O9#2-Ce-O9#3	124.68(6)	O7#1-Ce-O1	131.86(6)	O9#3-Ce-O1	136.58(6)
O8-Ce-O3#4	145.52(6)	O9#3-Ce-O3#4	135.28(6)	O1-Ce-O3#4	69.85(6)
O8-Ce-N1#2	124.50(6)	O2#1-Ce-N1#2	145.52(6)	O9#2-Ce-N1#2	60.85(6)
O9#3-Ce-O10#3	49.60(6)	O2#1-Ce-O10#3	130.46(6)	O9#2-Ce-O10#3	78.66(6)

Symmetry code: #1: $x, -y+1/2, z-1/2$; #2: $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; #3: $-x+1, -y+1, -z$; #4: $-x+2, y-1/2, -z+1/2$.

称结构单元中存在 1 个九配位的金属 Ce 离子, 1 个 Hglu⁻和 1 个 2,5-pydc²⁻配体。金属 Ce 的配位模式如图 1 所示, 与金属 Ce 配位的 9 个原子, 其中 8 个是氧原子, 1 个是 2,5-吡啶二羧酸中的氮原子, 8 个氧原子分别是来自 3 个戊二酸配体中的 3 个氧原子 (O1, O2#1, O3#4), 来自 4 个 2,5-吡啶二羧酸中的 5 个氧原子 (O7#1, O8, O9#2, O9#3, O10#3)。O-Ce-O 的键角范围是 49.60(6)°~145.52(6)° Ce-O_{pydc} (来自 2,5-吡啶二羧酸), Ce-O_{glu} (来自戊二酸) 的键长范围分别是 0.241 87~0.269 95、0.245 9~0.256 43 nm, Ce-N 键长 0.268 8 nm。所有这些都是与相类似的 Ce 配合物的 Ce-O 键长相吻合^[12]。在标题配合物中, 2,5-吡啶二羧酸采取 μ_4 -桥连的方式连接 4 个 Ce 原子图 2a, 而戊二酸在一端采取 $\mu_1\text{-}\eta^1\text{-}\eta^0$ -(即羧基中的 1 个氧原子连接 1 个金属原子而另 1 个氧原子不连接金属原子, 整个羧基基团连接 1 个金属原子)的模式, 而另一端采用 $\mu_2\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1$ -(即羧基中的 1 个氧原子连接 1 个金属原子而另 1 个氧原子也连接 1 个金属原子, 整个羧基基团连接 2 个金属原子)的桥连模式如图 2b。



Symmetry codes: #1: $x, -y+1/2, z-1/2$; #2: $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; #3: $-x+1, -y+1, -z$; #4: $-x+2, y-1/2, -z+1/2$

图 1 标题化合物中金属 Ce 的配位环境

Fig.1 Coordination environments of Ce in title complex

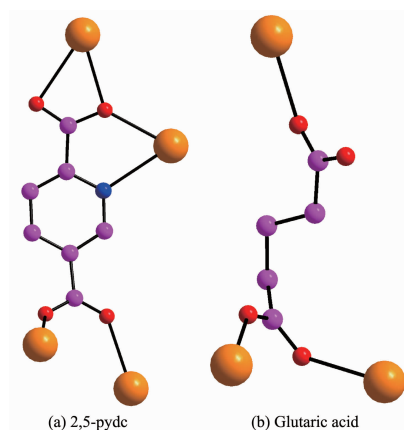


图 2 配合物中配体的配位模式

Fig.2 Coordination modes of the ligands

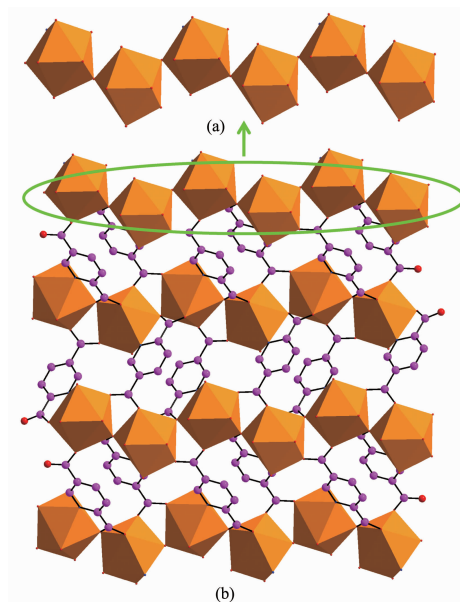


图 3 (a) 标题化合物中的无限的一维 Ln-O-Ln 链结构; (b) 通过 2,5-pydc 连接形成的二维面

Fig.3 (a) 1D infinite corner-shared Ln-O-Ln chain structure of the title complex; (b) 2D planar structure connected by 2,5-pydc

而对于稀土原子,它们通过 2,5-吡啶二羧酸中 2-位羧基上的氧原子连接,形成共边的无限的一维 Ln-O-Ln 结构图 3a;这些一维结构进一步通过 2,5-吡啶二羧酸的连接在[011]面上形成面状结构图 3b;这些二维面再通过柔性戊二酸的连接,最终形成了三维具有微孔的结构图 4。

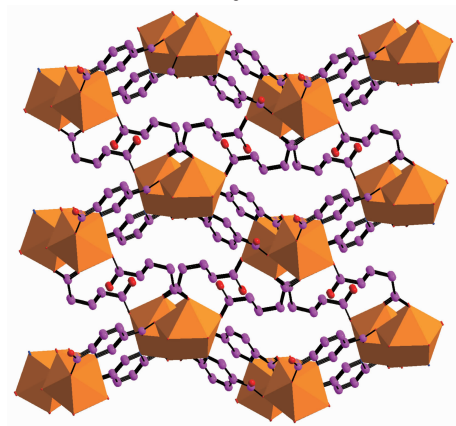


图 4 标题化合物的三维结构

Fig.4 3D structure of the title complex

2.2 配合物的热分解研究

在标题配合物的热分解过程中,只有 1 个主要失重阶段:从 370~631 $^{\circ}\text{C}$,失去质量为 1.05 mg,失重率为 38.69%与失去一分子戊二酸和一分子 CO_2 的理论失重值 40.13%相吻合。通过对比类似已合成的稀土配合物^[1,5-8],我们发现这类配合物显示出的很好的稳定性。

参考文献:

- [1] ZHANG Xing-Jing(张兴晶), XING Yong-Heng(邢永恒), WANG Chun-Gang(王春光), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**:407-411
- [2] Zhang Y Z, Wei H Y, Pan F, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**,**44**:5841-5846
- [3] Sun Y Q, Zhang J, Yang G Y. *Chem. Commun.*, **2006**:4700-4702
- [4] Wang H S, Zhao B, Zhai B, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2007**, **7**:1851-1857
- [5] Zhang X J, Xing Y H, Sun Z, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2007**,**7**:2041-2046
- [6] Wang C G, Xing Y H, Li Z P, et al. *J. Mol. Struct.*, **2009**, **921**:126-131
- [7] Wang C G, Xing Y H, Li Z P, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2009**,**9**:1525-1530
- [8] Huang Y G, Jiang F L, Yuan D Q, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008**,**8**:166-168
- [9] Qin C, Wang X L, Wang E B, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**,**44**: 7122-7129
- [10] Serpaggi F, Férey G J. *Mater. Chem.*, **1998**,**8**:2737-2741
- [11] Sheldrick G M. *SHELX 97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Gottingen, Gottingen, Germany, **1997**.
- [12] Cassani M C, Davies M J, Hitchcock P B, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2005**,**358**:1595-1604