

5-氨基间苯二酸和 1,10-邻菲咯啉镱配合物的合成、晶体结构及表征

刘崇波^{*1} 钟劲茅¹ 舒红英¹ 熊志强²

(¹ 南昌航空大学环境与化学工程学院, 南昌 330063)

(² 南昌航空大学分析测试中心, 南昌 330063)

关键词: 镱配合物; 5-氨基间苯二酸; 氢键; 晶体结构; 热稳定性

中图分类号: O614.33; O641.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)08-1511-05

Hydrothermal Syntheses and Structure of Ytterbium Coordination Polymers with 5-Aminoisophthalate and 1,10-Phenanthroline

LIU Chong-Bo^{*1} ZHONG Jin-Mao¹ SHU Hong-Ying¹ XIONG Zhi-Qiang²

(¹ School of Environment and Chemical Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063)

(² Instrumental Analysis Center, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063)

Abstract: One Ytterbium coordination polymers, $\{[\text{Yb}(\text{APA})(\text{HAPA})(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (H_2APA =5-aminoisophthalic acid, phen =1,10-phenanthroline) have been synthesized by hydrothermal method, and characterized by single crystal X-ray diffraction, elemental analysis and IR spectra. Crystallographic data show that the title complex crystallize in a monoclinic system, space group $P2_1/c$ with $a=1.028\ 4(4)$ nm, $b=2.126\ 3(7)$ nm, $c=1.253\ 2(4)$ nm, $\beta=103.726(4)^\circ$, $V=2.662\ 1(16)$ nm³, $Z=4$, $D_c=1.823$ Mg·m⁻³. H_2APA ligands exhibit two kinds of coordination modes and link the Yb^{3+} ions to a 1D chain structure, which is further linked to form 3D supramolecular structure via rich O—H···O, O—H···N, N—H···O and C—H···O hydrogen bondings. The thermogravimetric analysis was carried out to examine the thermal stability of the titled complex. CCDC: 745208.

Key words: ytterbium coordination polymer; 5-aminoisophthalic acid; hydrogen bondings; crystal structure; thermal stability

0 引 言

近年来,利用弱的非共价作用力例如氢键、 π - π 堆积以及静电作用来组装结构新颖的超分子配位聚合物已成为配位化学和超分子化学的研究热点之一^[1]。其中芳香羧酸的稀土超分子配位聚合物由于其优良的发光性能和在催化、分离和气体储存等方面展示了广阔的应用前景以及新颖的结构而倍受材料化学和超分子化学工作者关注^[2-5]。1,3-苯二

酸作为 1 个不对称的二元羧酸配体,已广泛用于超分子化合物的构筑^[6-15],但对 1,3-苯二酸的衍生物研究较少,例如 5-氨基对苯二酸(H_2APA)的稀土配合物仅有几例报道^[16-23]。1,10-邻菲咯啉(phen)分子容易以协同配体的形式与镧系离子配位,同时是氢键良好的给体和受体,易与其他分子形成氢键。本文用水热方法制备了 5-氨基间苯二酸和邻菲咯啉的镱配合物 $\{[\text{Yb}(\text{APA})(\text{HAPA})(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$,并在此报道其合成、晶体结构及热稳定性。

收稿日期:2009-11-30。收修改稿日期:2010-03-04。

国家自然科学基金(No.20662007)和南昌航空大学科技项目(No.EA200702195)资助。

*通讯联系人。E-mail:cbliu2002@163.com

第一作者:刘崇波,女,39岁,博士,教授;研究方向:配位聚合物。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用试剂均为分析纯。Vario EL 元素分析仪; 美国热电尼高力仪器公司 Nicolet 380 傅立叶变换红外光谱仪; 美国 PE 公司 DSC Pyris Diamond TG/DTA 热重分析仪; Bruker Smart APEX II CCD X 射线衍射仪。

1.2 配合物的合成

$[\text{Yb}(\text{APA})(\text{HAPA})(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}_n$: 将氯化镱(0.1 mmol)和 5-氨基间苯二酸(0.2 mmol), 邻菲咯啉(0.15 mmol)混和后, 加入 10 mL 水, $0.65 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 水溶液 0.15 mL, 然后把混合物置于容积 23 mL 的密封反应釜中, 在 115°C 下加热 4 d, 然后缓慢降至室温, 得到浅黄褐色晶体。元素分析按 $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_9\text{Yb}$ (730.53) 计算值(%): C 46.00, H 2.87, N 7.67; 实际值

(%): C 45.76, H 2.71, N 7.42。红外数据(KBr 压片, ν/cm^{-1}): 3 449s, 1 706m, 1 654m, 1 637m, 1 560m, 1 384s, 846w, 794w。化合物在 $1\,706 \text{ cm}^{-1}$ 处的中强峰, 为未解离羧酸峰^[24]。

选取尺寸为 $0.16 \text{ mm} \times 0.09 \text{ mm} \times 0.03 \text{ mm}$ 的单晶置于 Bruker Smart APEX II CCD 型 X 射线衍射仪上, 在室温下用经石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073 \text{ nm}$)以 φ - ω 扫描方式收集衍射数据, 所得数据经 L_p 因子及经验吸收校正。标题化合物属单斜晶系, 空间群 $P2_1/c$ 。晶体结构采用 SHELXS-97 程序由直接法解出^[25], 结构精修采用 SHELXL-97 程序^[26], 对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法修正。配合物的晶体学数据列于表 1, 主要键长键角列于表 2。

CCDC: 745208。

表 1 标题配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal data for the title complex

Empirical formula	$\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_9\text{Yb}$	V / nm^3	2.662 1(16)
Formula weight	730.53	Z	4
T / K	296(2)	$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.823
Crystal system	Monoclinic	Crystal size / mm	$0.16 \times 0.09 \times 0.03$
Space group	$P2_1/c$	No. data collected	20 206
a / nm	1.028 4(4)	No. unique data	4 945
b / nm	2.126 3(7)	R_{int}	0.046 6
c / nm	1.253 2(4)	$R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.025, 0.0493
$\beta / (^\circ)$	103.726(4)	R_1, wR_2 (all data)	0.037 2, 0.053 4

表 2 标题配合物的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and selected bond angles ($^\circ$) for the title complex

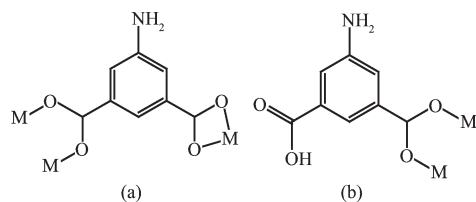
Yb(1)-O(1)	0.237 7(3)	Yb(1)-O(2)	0.240 2(3)	Yb(1)-O(3)#3	0.228 0(3)
Yb(1)-O(4)#1	0.222 7(3)	Yb(1)-O(5)	0.225 0(3)	Yb(1)-O(6)#2	0.224 8(4)
Yb(1)-N(3)	0.251 2(3)	Yb(1)-N(4)	0.255 0(3)		
O(1)-Yb(1)-O(2)	54.55(9)	O(1)-Yb(1)-O(3)#3	91.58(9)	O(1)-Yb(1)-O(4)#1	131.73(9)
O(1)-Yb(1)-O(5)	82.02(10)	O(1)-Yb(1)-O(6)#2	146.88(10)	O(1)-Yb(1)-N(3)	86.28(10)
O(1)-Yb(1)-N(4)	74.66(10)	O(2)-Yb(1)-O(3)#3	137.06(9)	O(2)-Yb(1)-O(4)#1	77.63(9)
O(2)-Yb(1)-O(5)	74.64(10)	O(2)-Yb(1)-O(6)#2	142.95(10)	O(2)-Yb(1)-N(3)	71.80(11)
O(2)-Yb(1)-N(4)	113.57(10)	O(3)#3-Yb(1)-O(4)#1	124.96(10)	O(3)#3-Yb(1)-O(5)	75.16(10)
O(3)#3-Yb(1)-O(6)#2	79.93(10)	O(3)#3-Yb(1)-N(3)	138.17(11)	O(3)#3-Yb(1)-N(4)	74.70(10)
O(4)#1-Yb(1)-O(5)	79.14(11)	O(4)#1-Yb(1)-O(6)#2	76.77(10)	O(4)#1-Yb(1)-N(3)	84.60(11)
O(4)#1-Yb(1)-N(4)	139.24(11)	O(5)-Yb(1)-O(6)#2	125.33(10)	O(5)-Yb(1)-N(3)	145.11(11)
O(5)-Yb(1)-N(4)	141.00(11)	O(6)#2-Yb(1)-N(3)	79.51(11)	O(6)#2-Yb(1)-N(4)	72.22(10)
N(3)-Yb(1)-N(4)	64.45(11)				

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1: $-x+1, -y+2, -z+1$; #2: $-x, -y+2, -z+1$; #3: $x-1, y, z$.

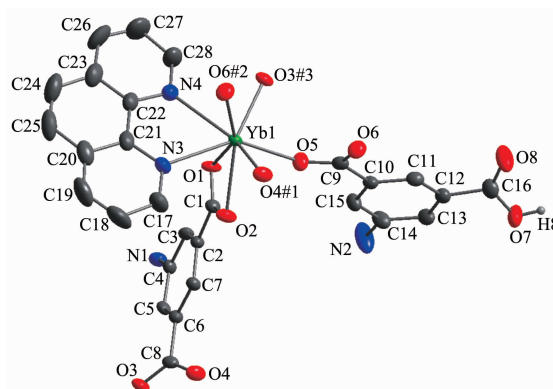
2 结果与讨论

2.1 配合物晶体结构的描述及讨论

在标题配合物中, 配体采取两种配位模式:(1)一部分 H_2APA 配体的羧酸质子完全解离, 配体的 2 个羧基分别采取螯合和桥联双齿配位模式, 如 Scheme 1a 所示, 这个四齿配体记做 L1;(2)一部分 H_2APA 配体的 1 个羧基解离, 1 个羧基未解离, 解离的羧基采取桥联双齿配位模式, 如 Scheme 1b 所示, 这个二齿配体记做 L2。如图 1 所示, 在标题配合物中 Yb(III) 是八配位的, 2 个氮原子来自 1 个邻菲咯啉分子, 6 个氧原子来自 3 个 L1 和 2 个 L2 配体。 Yb^{3+} 离子的配位环境可描述为扭曲的双帽三棱柱, 其中 O6 和 N4 分别位于棱柱侧面的外部, 见图 2 所示。L1 和 L2 配体的羧基做短桥连接 2 个镱离子形成 1 个二核单元, 这些二核单元再通过 L1 配体连接成一维链结构, 而 L2 配体分布在链的上下两侧, L2 配体芳香环与 L1 配体的芳香环之间的夹角为 86.3° , 接近垂直。一维链间通过氢键作用进一步连接成三维网络结构(见图 3), 这些氢键类型包括: 未去质子的羧基氧原子与 L1 配体氨基上的氮原子之



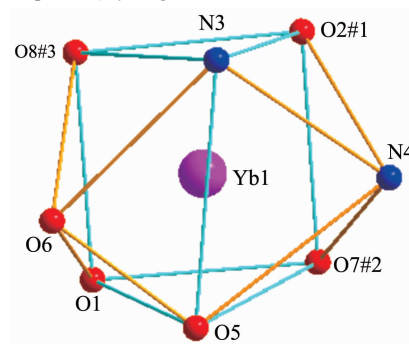
Scheme 1 Coordination modes of H_2APA ligands in the title compounds



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

图 1 Yb^{3+} 离子在标题化合物中的配位环境图

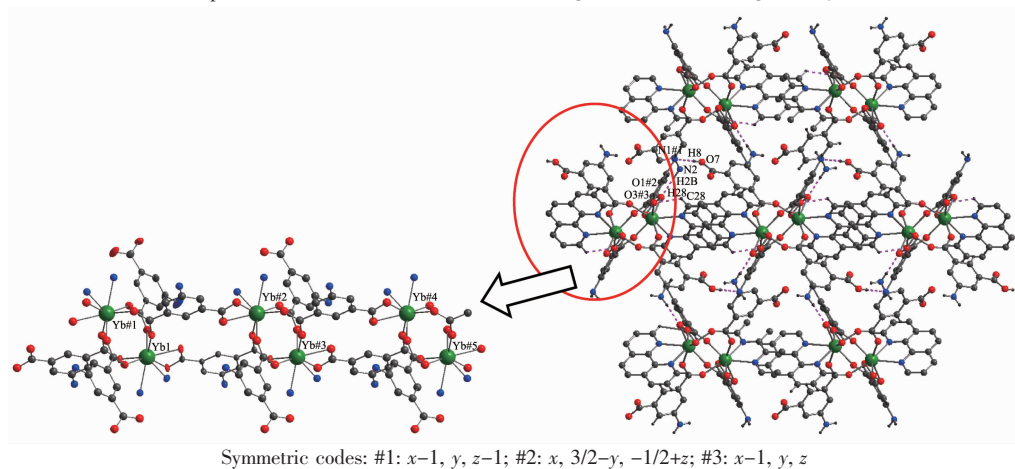
Fig.1 Coordination environment of Yb(III) ions in the title complex, showing 30% probability displacement ellipsoids (Hydrogen atoms are omitted for clarity)



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

图 2 标题配合物中 Yb^{3+} 离子配位多面体

Fig.2 Coordination geometry of Yb^{3+} ion in the title complex



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

图 3 (a) 标题配合物的的一维链结构;(b) 标题配合物的一维链间通过氢键连接而成的三维结构图

Fig.3 (a) 1D chain structure of the titled compound showing the linking of Yb(III) ions through H_2APA ligands along the b -axis, all the phen molecules and all the hydrogen atoms are omitted for clarity; (b) 3D supramolecular network viewed along the a axis, all the hydrogen atoms except that involved in hydrogen bondings are omitted for clarity

间的氢键 O7-H $\cdots$ N1; 氨基与 L1 配体的羧基氧原子之间的氢键 N2-H $\cdots$ O1; 邻菲咯啉分子的 C-H 基团与 L1 配体的羧基氧原子之间的氢键 C28-H $\cdots$

O3。未配位水分子通过与 L2 配体的未配位羧基氧原子之间的 O-H $\cdots$ O 氢键和与氨基之间的 N-H $\cdots$ O 氢键而稳定地存在于晶格中, 氢键数据详见表 3。

表 3 标题配合物的主要氢键

Table 3 Hydrogen bonding geometry for the title complex

D-H $\cdots$ A	$d(\text{D-H}) / \text{nm}$	$d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$\angle \text{DHA} / (^\circ)$
O9-H1W $\cdots$ O8#1	0.083	0.279(6)	0.198	168.5
O7-H8 $\cdots$ N1#2	0.082	0.271(5)	0.189	176.0
N1-H1B $\cdots$ O9	0.090	0.315(6)	0.251	128.3
N2-H2A $\cdots$ O9#3	0.086	0.297(6)	0.229	137.0
N2-H2B $\cdots$ O1#4	0.086	0.292(5)	0.206	177.0
C28-H28 $\cdots$ O3#5	0.093	0.292(6)	0.232	122.0

Symmetry codes: #1: $x+1, y, z+1$; #2: $x-1, y, z-1$; #3: $x, 3/2-y, -1/2+z$; #4: $x, 3/2-y, -1/2+z$; #5: $x-1, y, z$.

同济大学闫冰课题组报道了 5-氨基间苯二酸和邻菲咯啉的钐配合物 $[\text{Sm}_2(\text{APA})_2(\text{HAPA})_2(\text{phen})_2]_n$ 的结构^[23], 在该化合物中, 钐离子的配位数为 9 和 8, 而在标题化合物中镱的配位数为 8, Sm-O、Sm-N 的平均键长分别为 0.245 8 和 0.264 1 nm; 而 Yb-O、Yb-N 的平均键长分别为 0.229 5 和 0.253 4 nm, 均表现出镧系收缩。在钐配合物中一部分 H₂APA 配体的 1 个羧基解离, 1 个羧基未解离, 这些 HAPA⁻配体的配位模式与 L2 配体相同, 另一部分 H₂APA 配体的羧酸质子完全解离, 而这些 APA²⁻配体采取 2 种配位模式, 其中一种与 LI 配体的配位模式相同, 另一种配位模式是 1 个羧基采取螯合配位模式, 另 1 个羧基采取螯合-桥联配位模式, 这些 HAPA⁻和 APA²⁻配体分别有 2 种取向, 而将钐离子连接起来形成一个二维面结构, 在标题化合物中 HAPA⁻和 APA²⁻配体分别只有 1 种取向, APA²⁻配体将镱离子连接成一维链结构, 而 HAPA⁻分布在链的上下两侧。以上说明金属离子半径的大小和配体的配位模式及取向对配合物的结构有较大影响。钐配合物的二维面和镱配合物的一维链均通过丰富的氢键连接成三维超分子结构, 这是由于氨基和邻菲咯啉分子的引入有助于氢键的形成, 从而有助于高维超分子配合物的构筑。

2.2 配合物的热稳定性质

氮气气氛下, 升温速度 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 由室温到 800 $^\circ\text{C}$ 记录配合物的 DTA-TG 曲线。DTA-TG 曲线表明配合物受热分两步分解。在 79~106 $^\circ\text{C}$ 内失重 2.8%, 相当于每个单元失去 1 个晶格水分子(理论失重率 2.46%)。当温度升高到 312 $^\circ\text{C}$ 时, 配合物开始第二步氧化分解, 对应于配合物中 5-氨基间苯二

酸和邻菲咯啉配体的失去, 在 775 $^\circ\text{C}$ 后 TG 曲线趋于平滑, 表明配合物分解完毕, 最终的分解产物为 Yb₂O₃, 总失重率为 71.7%, 与理论值 72.2% 基本一致。

参考文献:

- [1] Moulton B, Zaworotko M. *J. Chem. Rev.*, **2001**, **101**:1629-1658
- [2] Zhao B, Cheng P, Chen X, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**:3012-3013
- [3] SHEN Li(沈莉), SHI Mei(石梅), SHI En-Xian(石恩娴), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Huaxue Xuebao)*, **2006**, **27**(8):1413-1417
- [4] WU Xiao-Shuo(吴小说), LI Xia(李夏). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(10):1621-1625
- [5] XIAN Chun-Ying(咸春颖), LIN Miao(林苗), PAN Wen-Li(潘文丽), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(7):1308-1311
- [6] Burke N J, Burrows A D, Donovan A S, et al. *Dalton*, **2003**, **20**:3840-3849
- [7] Zhang H X, Kang B S, Xu A W, et al. *Dalton*, **2001**, **18**:2559-2566
- [8] Burrows A D, Harrington R W, Mahon M F, et al. *Dalton*, **2000**, **17**:3845-3854
- [9] Tao J, Chen X M, Huang R B, et al. *J. Solid State Chem.*, **2003**, **170**:130-134
- [10] Burrows A D, Harrington R W, Mahon M F, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**:766-776
- [11] Tao J, Yin X, Huang R B, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, **5**:1000-1002
- [12] Bourne S A, Lu J J, Moulton B, et al. *Chem. Commun.*, **2001**:861-862
- [13] Zheng X, Zheng T, Jin L. *J. Mol. Struct.*, **2005**, **740**:31-34

- [14]Tao J, Tong M L, Shi J X, et al. *Chem. Commun.*, **2000**: 2043-2044
- [15]Zhang L P, Wan Y H, Jin L P. *Polyhedron*, **2003**,**22**:981-987
- [16]Xu H, Zheng N, Jin X, et al. *Chem. Lett.*, **2002**,**31**:1144-1145
- [17]YANG Ru-Yi(杨如义), ZHENG Neng-Wu(郑能武), XU Hai-Tao(许海涛), et al. *Chin. Sci. Bull.(Kexue Tongbao)*, **2002**, **47**:1546-1549
- [18]YANG Ru-Yi(杨如义), ZHENG Neng-Wu(郑能武), XU Hai-Tao(许海涛), et al. *Chemistry(Huaxue Tongbao)*, **2003**:492-495
- [19]Weng-Thim T, Adnan R, Fun H K, et al. *Acta Crystallogr., Sect. E*, **2008**,**64**:m971-m972
- [20]Ma H, Fan Y, Wang Q, et al. *Acta Crystallogr., Sect. E*, **2008**,**64**:m1326
- [21]Liu C, Wen H, Tan S, et al. *J. Mol. Struct.*, **2008**,**879**:25-29
- [22]Yan L, Huang D, Liu C. *Acta Crystallogr., Sect. E*, **2009**,**65**: m750
- [23]Huang Y, Yan B, Shao M. *Solid State Sci.*, **2008**,**10**:90-98
- [24]Yong G, Wang Z, Chen J. *J. Mol. Struct.*, **2004**,**707**:223-229
- [25]Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structure*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [26]Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structure*, University of Göttingen, Germany, **1997**.