

新型三维刚柔多羧酸稀土配位聚合物, [Gd(bta)_{0.5}(ad)_{0.5}(H₂O)]_n, 的水热合成、结构及热稳定性质

侯克玲¹ 王建玲¹ 邓朝艳¹ 邢永恒^{*,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)

摘要: 采用水热方法, 合成出一种新颖的刚柔混合多羧酸稀土配位聚合物[Gd(bta)_{0.5}(ad)_{0.5}(H₂O)]_n (H₂ad=己二酸, H₄bta=1,2,4,5-均苯四甲酸), 并通过元素分析、红外光谱、X 射线单晶结构分析对标题配合物进行了表征。标题配合物属于单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群, 晶胞参数 $a=0.777\ 65(18)$ nm, $b=0.724\ 05(17)$ nm, $c=1.735\ 1(4)$ nm, $\beta=91.649(3)^\circ$, $V=0.976\ 6(4)$ nm³, $D_c=2.533$ g·cm⁻³, $Z=4$ 。结构分析表明: 标题配合物结构中含有沿[100]方向的无限一维 Tb-O-Tb 聚合链。此 Tb-O-Tb 聚合链通过桥连配体 1,2,4,5-均苯四甲酸与己二酸连接, 最终形成复杂的三维开放网络结构。此外, 我们还对标题化合物的热稳定性做了研究。

关键词: 钆配合物; 1,2,4,5-均苯四甲酸; 己二酸; 水热合成; 晶体结构; 热稳定性

中图分类号: O614.33·9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2011)07-1314-05

A Novel 3D Lanthanide Coordination Polymer [Gd(bta)_{0.5}(ad)_{0.5}(H₂O)]_n Based on Both Rigid and Flexible Polycarboxylate Acids as Ligands: Synthesis, Structure and Thermal Stability Property

HOU Ke-Ling¹ WANG Jian-Ling¹ DENG Zhao-Yan¹ XING Yong-Heng^{*,1} SHI Zhan²

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

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

Abstract: A novel lanthanide coordination polymer [Gd(bta)_{0.5}(ad)_{0.5}(H₂O)]_n (H₂ad=adipic acid; H₄bta=1,2,4,5-Benzenetetracarboxylic acid) based on both rigid and flexible polycarboxylate acids as ligands was synthesized hydrothermally. It was characterized by elemental analysis, IR spectroscopy, and single-crystal X-ray diffraction. The title complex belongs to monoclinic system, space group $P2_1/n$. The cell parameters are: $a=0.777\ 65(18)$ nm, $b=0.724\ 05(17)$ nm, $c=1.735\ 1(4)$ nm, $\beta=91.649(3)^\circ$, $V=0.976\ 6(4)$ nm³, $D_c=2.533$ g·cm⁻³, $Z=4$. The structure analysis of the complex reveals that the title complex contains one 1D Tb-O-Tb polymeric chain along [100] direction. The Tb-O-Tb polymeric chains were further connected by bta and adipate bridging ligands, consequently, to form a complicated 3D open framework structure. In addition, we have investigated the thermal stability of the title complex. CCDC: 761948.

Key words: gadolinium coordination polymer; 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid; adipic acid; hydrothermal synthesis; crystal structure; thermal stability

收稿日期: 2010-11-01。收修改稿日期: 2011-02-26。

国家自然科学基金(No.21071071), 大连市教育基金(No.2009J21DW004)以及吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室(No.2010-15)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yhxing2000@yahoo.com

稀土有机无机多羧酸配位聚合物由于其拓扑结构的多样性和在磁性、催化、化学吸附、荧光性质、电子导体和非线性光学材料等方面的功能特性目前已经成为一个活跃的研究领域^[1-5]。由于这类配合物广阔的应用前景,前辈对此已做出了巨大的贡献^[6-10]。然而设计和合成具有延伸结构和特定性质的配位聚合物就目前来说还是一种挑战。一般来说,设计和合成理想配合物的关键在于对桥连配体的合理和明智的选择,因为桥连配体能够展现出多样的配位模式,从而很大程度的影响配合物的堆积结构。一般来说,带有芳香环的刚性多羧酸可以很好的控制配合物的骨架结构。另一方面,含有-CH₂-的柔性二酸与金属配位时能够灵活弯曲和旋转。我们试图使芳香刚性多羧酸和脂肪柔性二酸与稀土金属离子同时配位,期望得到有趣的结构和性能的稀土刚柔多羧酸配合物。由于 1,2,4,5-均苯四甲酸独特的化学性质以及其多变的配位模式已经被作为一个有用的金属连接体广泛的应用于配合物的构筑之中。我们研究发现过渡金属与 1,2,4,5-均苯四甲酸类配合物比较多^[11-17],而关于稀土-1,2,4,5-均苯四甲酸类配合物则很少^[18-20],特别是同时含有此类刚柔混合多羧酸配体共同构筑的稀土配位聚合物的合成、结构研究目前尚未有报道。因此,本文我们选择 1,2,4,5-均苯四甲酸为刚性配体,己二酸为柔性配体设计组装了一个新颖的三维稀土配合物 [Gd(bta)_{0.5}(ad)_{0.5}(H₂O)]_n(H₂ad=己二酸, H₄bta=1,2,4,5-均苯四甲酸),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 FT/IR-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 实验过程

将 GdCl₃·6H₂O (0.20 g 0.54 mmol), 1,2,4,5-均苯四甲酸 (0.08 g, 0.31 mmol), 己二酸 (0.15 g, 1.03 mmol) 和 10 mL 蒸馏水混合,在室温下搅拌,并且在搅拌过程中向反应体系中逐滴加入二异丙氨调节体系的 pH 值至 5。充分搅拌 4 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 160 °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,与室温下干燥,得到黄色块状晶体。C₈H₇O₇Gd 的计算值(%):C, 25.78; H, 1.88; 实验值(%):C, 25.86; H, 1.82。红外数据 (KBr 压片, ν/cm⁻¹): 3 448(s), 2 965(w), 2 924(w), 1 563(s), 1 497(m), 1 428(w), 1 385(s), 1 146(m), 942(w), 880(m), 836(m), 780(m), 625(w), 588(m), 523(m), 372(w)。

1.3 晶体结构的测定

选择晶体大小为 0.14 mm×0.11 mm×0.07 mm 标题配合物的单晶,在 Bruker SMART APEX II CCD X 射线单晶衍射仪上,于 293 K 下使用经石墨单色化的 Mo Kα 射线(λ=0.071 073 nm),以 φ-ω 扫描方式收集单晶的衍射数据。在 2.05°≤θ≤25.00° 范围内共收集到 4 627 个衍射点,独立衍射点为 1 723 个。其中 1 445 个 I>2σ 的数据用于晶体结构精修。衍射强度数据经 Lp 因子校正。晶体结构由直接法解出,对所有非氢原子坐标和各向异性温度因子进行全矩阵,最小二乘法修正。氢原子坐标由理论加氢程序确定。所有计算均用 SHELX-97^[21]程序在 Pentium III PC 计算机上进行。表 1 给出了标题配合物的晶体学数据。标题配合物选择的键长与键角列于表 2。

CCDC:761948。

表 1 标题配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal structure parameters of the title complex

Formula	C ₈ H ₇ O ₇ Gd	β / (°)	91.649(3)
Formula weight	372.39	V / nm ³	0.976 6(4)
Crystal system	Monoclinic	Z	4
Space group	P2 ₁ /n	Crystal size / mm	0.14×0.11×0.07
a / nm	0.777 65(18)	D _{calc} / (g·cm ⁻³)	2.533
b / nm	0.724 05(17)	Absorption coefficient / mm ⁻¹	6.809
c / nm	1.735 1(4)	F(000)	700

续表 1

θ range for data collection / (°)	2.35~25.00	Data / restraints / parameters	1 723 / 3 / 141
Reflections collected / unique (R_{int})	4 627 / 1 723 (0.027 9)	R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.022 7, 0.049 1
Observed reflections ($I > 2\sigma(I)$)	1 445	R_1, wR_2 (all data)	0.029 4, 0.051 5
Goodness-of-fit on F^2	1.024	Largest diff. peak and hole / (e $\cdot$ nm $^{-3}$)	632, 72

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

表 2 配合物的主要键长和键角

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

Gd-O1	0.261 5(3)	Gd-O3	0.258 2(3)	Gd-O2	0.250 4(3)
Gd-O4	0.246 5(3)	Gd-O5	0.240 1(3)	Gd-O1W	0.240 0(4)
Gd-O2 ⁱⁱ	0.239 6(3)	Gd-O3 ⁱ	0.237 1(3)	Gd-O6 ⁱ	0.233 8(3)
O6 ⁱ -Gd-O1W	74.02(13)	O3 ⁱ -Gd-O1W	131.86(13)	O2 ⁱⁱ -Gd-O1W	77.56(13)
O6 ⁱ -Gd-O5	142.81(11)	O3 ⁱ -Gd-O5	70.50(11)	O2 ⁱⁱ -Gd-O5	77.85(10)
O1W-Gd-O5	137.62(12)	O6 ⁱ -Gd-O4	134.25(12)	O3 ⁱ -Gd-O4	140.90(11)
O2 ⁱⁱ -Gd-O4	119.97(9)	O1W-Gd-O4	86.90(13)	O5-Gd-O4	76.33(11)
O6 ⁱ -Gd-O2	90.85(10)	O3 ⁱ -Gd-O2	71.71(10)	O2 ⁱⁱ -Gd-O2	139.56(5)
O1W-Gd-O2	142.12(13)	O5-Gd-O2	72.74(10)	O4-Gd-O2	79.22(10)
O6 ⁱ -Gd-O3	137.86(10)	O3 ⁱ -Gd-O3	133.29(7)	O2 ⁱⁱ -Gd-O3	69.94(10)
O1W-Gd-O3	64.25(12)	O5-Gd-O3	75.08(10)	O4-Gd-O3	51.37(9)
O2-Gd-O3	125.89(10)	O6 ⁱ -Gd-O1	72.58(11)	O3 ⁱ -Gd-O1	110.43(10)
O2 ⁱⁱ -Gd-O1	166.26(10)	O1W-Gd-O1	91.29(13)	O5-Gd-O1	115.88(10)
O4-Gd-O1	66.60(10)	O2-Gd-O1	50.84(10)	O3-Gd-O1	112.60(10)

Symmetry code: ⁱ $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$; ⁱⁱ $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$.

2 结果与讨论

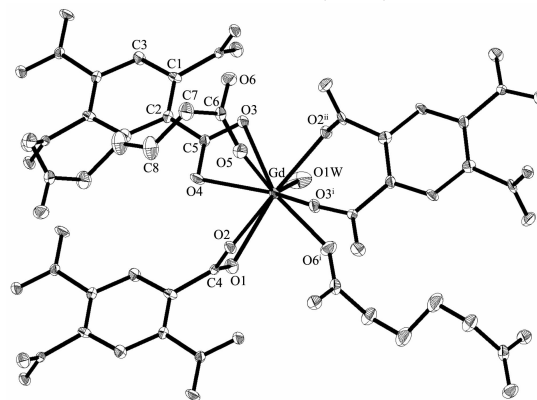
2.1 合成与讨论

在配合物的合成反应中,由于刚性酸和柔性酸在物理和化学性质上有很大的差别,所以找到一个满足它们同时能够与稀土离子配位的配位条件是很关键的。起初,我们采用刚性均苯四甲酸与柔性己二酸的物质的量之比在 1.0~0.6 范围内(加入 0.22 g $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 10 mL H_2O),试图得到 Gd-bta-ad 体系的化合物,但是结果只得到了单一的 Gd-bta 化合物。未得到理想化合物的原因可能是刚性均苯四甲酸与柔性己二酸的物质的量之比过大所导致的结果。于是我们重新调整了均苯四甲酸与柔性己二酸的物质的量之比,将其降低到 0.18~0.33 范围内,我们惊奇的发现所期待的理想配合物 Gd-bta-ad 首次得到了。从反应过程中,我们发现起始原料,尤其是刚柔多羧酸的物质的量之比对目标配合物的合成产生很大影响。

2.2 配合物的晶体结构

X 射线晶体学研究表明,标题配合物的晶体属

于单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群, 它的不对称结构单元中存在 1 个九配位的 Gd(III)离子, 0.5 个 bta⁴⁻配体, 0.5 个 ad²⁻配体及 1 个配位水分子。金属 Gd(III)的配位环境如图 1 所示, 与金属 Gd(III)配位的九个氧原子中, 6 个氧原子(O1, O2, O3, O4, O2ⁱⁱ, O3ⁱ)来自 3 个不同的 1,2,4,5-均苯四甲酸配体, 2 个氧原子 (O5, O6ⁱ)来自 2 个己二酸, 1 个氧原子(O1W)来自 1 个配位水



Symmetry code: ⁱ $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$; ⁱⁱ $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$

图 1 标题配合物中 Gd(III) 的配位环境

Fig.1 Coordination environment of Gd of the title complex

分子。O-Gd-O 的键角范围从 51.37(9)°到 166.26(10)°。Gd-O_{bta}(来自 1,2,4,5-均苯四甲酸)和 Gd-O_{ad}(来自己二酸)的键长范围分别从 0.237 1(3) nm 到 0.261 5(3) nm 和 0.233 8(3) nm 到 0.240 1(3) nm, Gd-O_{water}(来自配位水)的键长是 0.240 0(4) nm。所有这些都与相类似的 Gd 配合物的 Gd-O 键长相一致^[2]。在配合物中,1,2,4,5-均苯四甲酸采取 μ_6 -单齿桥连的方式连接 6 个 Gd 原子(图 2a),而己二酸的 2 个羧基均采取 μ_2 - η^1 - η^1 桥连模式与 Gd 原子配位,从而己二酸作为 μ_4 连接体连接 4 个 Gd 原子(图 2b)。

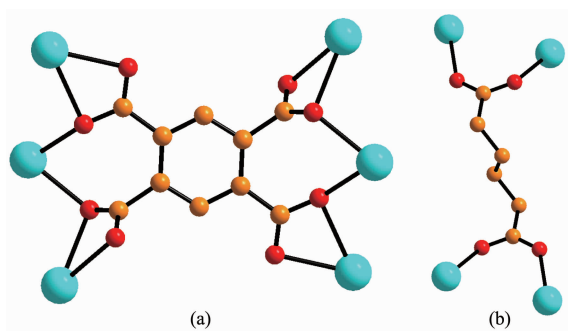


图2 标题配合物中(a)均苯四甲酸和(b)己二酸的配位模式

Fig.2 Coordination modes of (a) bta ligands and (b) adipate ligand in the title complex

相邻的 Gd(III)离子通过 1,2,4,5-均苯四甲酸的羧基上氧原子连接形成了无限的一维 Tb-O-Tb 聚合链(图 3a),链内相邻的 Gd...Gd 间的距离是 0.394

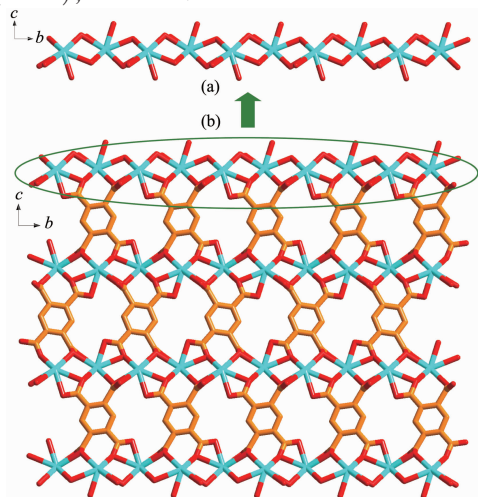


图3 (a)标题化合物沿[100]方向的一维 Tb-O-Tb 聚合链;(b)通过均苯四甲酸的芳香环连接形成的在 bc 平面上的二维层状结构

Fig.3 (a) 1D Tb-O-Tb polymeric chain of the title complex along [100] direction; (b) 2D sheet structure connected by the aromatic rings of bta ligands in the bc plane

0 nm。相邻的聚合链通过 1,2,4,5-均苯四甲酸的芳香环连接形成了在 bc 平面上的二维层状结构(图 3b)。沿[010]方向,二维层进一步通过己二酸连接形成了三维堆积结构。

2.3 配合物的热重分析

在静态氮气气氛下,升温速率以 10 °C·min⁻¹ 速度,从室温上升至 1000 °C 的条件下,对标题配合物进行了热重分析。如图 4 所示,标题配合物的热分解过程主要有 2 个失重阶段:第一阶段从 141~329 °C,失重率为 4.31%,对应于失去 1 个配位水分子(理论失重值为 4.83%)。第二阶段从 329 °C 失重到 996 °C,失重率为 39.50%,对应失去 0.5 分子己二酸和两分子 CO₂(理论失重值为 42.97%)。最后剩余的为稀土氧化物 Gd₂O₃ 和残余碳。

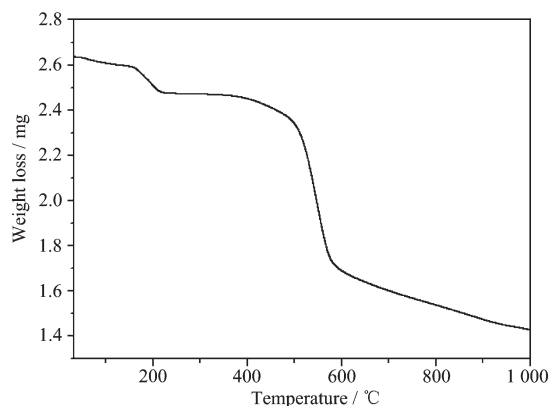


图4 标题化合物的 TG 曲线

Fig.4 TG curves of the title complex

3 结 论

本文采用水热合成的方法,通过稀土钆的氯化盐(GdCl₃·6H₂O),1,2,4,5-均苯四甲酸和己二酸反应合成了结构新颖的三维刚柔混合多羧酸稀土配位聚合物[Gd(bta)_{0.5}(ad)_{0.5}(H₂O)]_n。在反应过程中,我们发现起始原料,尤其是刚柔多羧酸的摩尔比对目标化合物的合成影响很大。配合物的结构中含有沿[100]方向的无限一维 Tb-O-Tb 聚合链。此聚合链通过桥连配体 1,2,4,5-均苯四甲酸与己二酸连接,最终形成复杂的三维开放网络结构。

参考文献:

- [1] Plecnik C E, Liu S, Shore S G. *Acc. Chem. Res.*, **2003**,**36**: 499-508
- [2] Sun Y Q, Zhang J, Chen Y M, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*,

- 2005,44**:5814-5817
- [3] Chen Z, Zhao B, Zhang Y, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008,8**: 2291-2298
- [4] Wang C G, Xing Y H, Li Z P, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2009,9**:1525-1530
- [5] ZHANG Xing-Jing(张兴晶), XING Yong-Heng(邢永恒), WANG Chun-Guang(王春光), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009,259**(3):407-411
- [6] Li H, Eddaoudi M, O'Keeffe M, et al. *Nature*, **1999,402**:27-279
- [7] Chui S S Y, Lo S M F, Charmant J P H, et al. *Science*, **1999,283**:1148-1150
- [8] Behera J N, Paul G, Choudhury A, et al. *Chem. Commun.*, **2004**:456-457
- [9] Férey G, Mellot-Draznieks C, Serre C, et al. *Science*, **2005,309**:2040-2042
- [10] Wang X S, Ma S, Sun D, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006,128**:16474-16475
- [11] Cheng D, Khan M A, Houser R P. *Cryst. Growth Des.*, **2002,2**:415-420
- [12] Si S F, Wang R J, Li Y D. *Inorg. Chem. Commun.*, **2003,6**: 1152-1155
- [13] Wen Y H, Zhang Q W, He Y H. et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2007,10**:543-546
- [14] Karabach Y Y, Kirillov A M, Haukka M, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008,8**:4100-4108
- [15] Ganesan S V, Natarajan S. *Inorg. Chem.*, **2004,43**:198-205
- [16] Liu Z Q, Li Y T, Wu Z Y, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2009,362**:71-77
- [17] Zhang N, Li M X, Wang Z X, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2010,363**:8-14
- [18] Daignebonne C, Deluzet A, Camara M, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2003,3**:1015-1020
- [19] Wang Y B, Zhuang W J, Jin L P, et al. *J. Mol. Struct.*, **2005,737**:165-172
- [20] Cañadillas-Delgado L, Fabelo Ó, Ruíz-Pérez C, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2006,6**:87-93
- [21] Sheldrick G M. *SHELX 97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Gottingen, Gottingen, Germany, **1997**.
- [22] Li Y, Liang F P, Jiang C F, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2008,361**:219-225