

# 以二羧基苯氧乙酸为配体的一维钆(III)配位聚合物的合成及晶体结构

王忠卫<sup>1</sup> 钟旭世<sup>1</sup> 王鹏<sup>\*2</sup> 赵静静<sup>2</sup> 李莹<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 山东科技大学材料科学与工程学院, 青岛 266510)

(<sup>2</sup> 山东科技大学化学与环境工程学院, 青岛 266510)

**摘要:** 利用 Williamson 合成法合成了 3,5-二甲氧酰基苯氧乙酸甲酯(ML), 并以之作为配位前驱物与氯化钆在水热条件下发生原位水解-配合反应, 得到了 3,5-二羧基苯氧乙酸(H<sub>3</sub>L)与 Gd(III)形成的一维配位聚合物[H<sub>3</sub>L<sub>2</sub>Gd(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sub>n</sub>, 用 X-射线单晶衍射法对进行了结构表征。测定结果表明, 该配合物结晶于单斜晶系, C2/c 空间群, 晶胞参数:  $a=1.534\ 4(3)\ \text{nm}$ ,  $b=2.074\ 9(3)\ \text{nm}$ ,  $c=0.716\ 08(16)\ \text{nm}$ ,  $\beta=103.49^\circ$ ,  $V=2.216\ 90(225)\ \text{nm}^3$ ,  $Z=4$ ,  $D_c=2.117\ 01\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。Gd(III)金属中心处于扭曲的双帽三棱柱配位几何构型的中心, 与来自 4 个配体的 4 个羧基氧原子结合, 4 个配位水分子则占据了配位环境中剩余的 4 个顶点。Gd(III)金属中心由二齿的配体以 Gd-O 键连接成 Ln<sub>2</sub>L<sub>4</sub> 型结构单元, 并进一步通过共用 Gd(III)金属中心的方式连接形成一维长链结构。

**关键字:** 3,5-二羧基苯氧乙酸; Gd(III)配位聚合物; 晶体结构; 热稳定性

中图分类号: O614.33 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2011)08-1581-05

## Synthesis and Crystal Structure of 1D Gadolinium(III) Coordination Polymer Based on 5-Oxyacetate Isophthalic Acid

WANG Zhong-Wei<sup>1</sup> ZHONG Xu-Shi<sup>1</sup> WANG Peng<sup>\*2</sup> ZHAO Jing-Jing<sup>2</sup> LI Ying<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>College of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266510, China)

(<sup>2</sup>College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266510, China)

**Abstract:** A one-dimensional lanthanide-based coordination polymer, [H<sub>3</sub>L<sub>2</sub>Gd(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> (L=5-oxyacetateisophthalate), was obtained by hydrothermal reaction of GdCl<sub>3</sub> and dimethyl 5-(2-methoxy-2-oxoethoxy)isophthalate (ML) which was obtained from Williamson reaction. The polymer's structure was confirmed by X-ray diffraction method. The polymer crystallizes in the monoclinic space group C2/c, with  $a=1.534\ 4(3)\ \text{nm}$ ,  $b=2.074\ 9(3)\ \text{nm}$ ,  $c=0.716\ 08(16)\ \text{nm}$ ,  $\beta=103.49^\circ$ ,  $V=2.216\ 90(225)\ \text{nm}^3$ ,  $Z=4$ ,  $D_c=2.117\ 01\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . The centric Gd(III) ion was situated in the center of double-headed triangular prism and coordinated with four O atoms from four different ligands and four coordinated water molecules. The Ln<sub>2</sub>L<sub>4</sub> construction units which was made up of Gd(III) ion and bidentate ligand were connected by sharing the centric Gd(III) ions through Gd-O bonds into 1D chains. CCDC: 801256.

**Key words:** 5-oxyacetate isophthalic acid; gadolinium(III) coordination polymer; crystal structure; thermal stability

众所周知, 稀土离子形成的配合物具有良好的光、电、磁等性质, 其合成和性质研究已经成为配位化学研究领域中重要的组成部分。由于配体的配位

角度和尺度的调节能够用来调控所合成的配合物结构, 化学家们以不同的配体与稀土离子构建了一系列笼状、一维、二维、三维结构的配位化合物, 并

收稿日期: 2010-11-19。收修改稿日期: 2011-04-02。

山东省自然科学基金青年基金(No.Q2008B10), 山东科技大学春蕾计划(No.2008AZZ072)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail:pengwang@sdust.edu.cn

研究了这些化合物新颖的光、电、催化、小分子存储等方面的性质,为这些配合物的实际应用奠定了基础<sup>[1-8]</sup>,也为以性能为导向的配位聚合物的定向合成积累了素材。相对于常见的吡啶类配体,羧酸配体具有配位方式多样,配位键稳定和易于与稀土离子成键等特性,以之制备的稀土配位化合物往往具有较高的热稳定性和结构可调性,具有广阔的潜在应用前景<sup>[9-13]</sup>。3,5-二羧基苯氧乙酸(H<sub>3</sub>L)配体具有一个可调的柔性羧基及2个固定的刚性羧基结构,以之形成的配位化合物具有较为新颖的结构,例如已有文献报道了该配体与Zn(II)、Co(II)等过渡金属离子形成的配位化合物的结构<sup>[14-15]</sup>,这启发我们研究其与稀土离子的配位反应以期获得结构良好的稀土配位化合物。由于原位水解配位的方法易于获得结晶良好的化合物,利于其结构的测定,我们合成了3,5-二甲氧酰基苯氧乙酸甲酯(ML)作为H<sub>3</sub>L的配位前驱物,以之与氯化钆在水热条件下发生原位水解-配位反应,获得了一个未见文献报道的一维Gd(III)配位聚合物[H<sub>3</sub>L<sub>2</sub>Gd(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sub>n</sub>(1),对其进行了红外、热重和X-射线单晶衍射分析等方面表征并测定了其荧光发射性质。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

甲醇、丙酮、碳酸钠、醋酸钠、溴乙酸甲酯、氯化钆均为市售分析纯,5-羟基间苯二甲酸二甲酯和H<sub>3</sub>L按文献方法合成<sup>[16]</sup>。红外光谱使用Nicolet 380傅立叶变换红外光谱仪(KBr压片,cm<sup>-1</sup>为单位);核磁共振氢谱使用Bruker Avance 300核磁共振仪测定(25 °C,TMS内标,ppm为单位);单晶结构测定使用Bruker Smart APEX CCD单晶衍射仪在常温下收集衍射数据;热稳定性研究采用TGA/SDTA85/e热重分析仪,在氮气气氛下,以20 °C·min<sup>-1</sup>的速度从室温加热至900 °C。固体荧光发射性质在HITACHI F-4500型荧光光谱仪上完成。

### 1.2 配位前驱物 ML 的合成

将5-羟基间苯二甲酸二甲酯(4.51 g)和碳酸钠(2.70 g)加入100 mL单口烧瓶中,加入丙酮(25 mL)、溴乙酸甲酯(3.52 g)后回流,反应中分2次补加溴乙酸甲酯(1.30 g)。反应6 h后停止加热,蒸出大部分丙酮后向体系内加入蒸馏水(25 mL),抽滤、洗涤得ML的白色颗粒状粉末5.1 g。产率84.24%,熔点:103~105 °C。红外光谱主要吸收峰(KBr压片,cm<sup>-1</sup>):3 010, 2 958, 1 767, 1 729, 1 600, 1 435, 1 249, 754;核磁共振氢谱峰(CDCl<sub>3</sub>为溶剂,ppm,TMS内标):δ=8.33(m,1H),7.77(m,2H),4.73(s,2H),3.94(s,6H),3.82(s,3H)。

### 1.3 配合物 1 的合成

将配位前驱物ML(30 mg)和氯化钆(14 mg)、醋酸钠(8.7 mg)、水(2 mL)加入平口试管,封口,室温下逐步升温到180 °C,在此温度下反应50 h,然后以同样的速率在100 h内降至室温,得晶体,过滤,水洗晾干得配合物1的棒状晶体。红外光谱主要吸收峰(KBr压片,cm<sup>-1</sup>):3 330, 3 091, 2 931, 2 594, 1 692, 1 569, 1 455, 1 417, 1 282, 1 231, 914, 891, 761, 686。

### 1.4 配合物 1 晶体结构的测定

选取尺寸0.32 mm×0.20 mm×0.17 mm的单晶,用Bruker公司SMART APEX CCD单晶衍射仪,在296 K,石墨单色化Mo Kα辐射( $\lambda=0.071\text{073 nm}$ )下,以 $\varphi-\omega$ 扫描方式,在 $1.68^\circ \leq \theta \leq 26.00^\circ$ , $-10 \leq h \leq 18$ , $-25 \leq k \leq 25$ , $-8 \leq l \leq 8$ 范围内共收集5 840个衍射点,其中独立衍射点2 173个( $R_{\text{int}}=0.0552$ )。数据经经验吸收校正,晶体结构由直接法解出。全部非氢原子坐标及各向异性热参数用全矩阵最小二乘法修正。非水分子上的氢原子的坐标由理论加氢方法得到,水分子上的氢原子坐标通过Fourier Syntheses方法确定,晶体的结构解析及精修由Shelxtl V6.12软件包完成。晶体学数据列于表1中。

CCDC:801256。

表 1 配合物 1 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of the complex 1

Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> O <sub>8</sub> Gd	c / nm	0.716 08(16)
Formula weight	706.621	$\beta$ / (°)	103.49(0)
Crystal system	monoclinic	V / nm <sup>3</sup>	2.216 90(225)
Space group	C2/c	Z	4
a / nm	1.534 43)	D <sub>e</sub> / (g·cm <sup>-3</sup> )	2.11701
b / nm	2.074 9(3)	Absorption coefficient / mm <sup>-1</sup>	3.090

续表 1

Crystal size / mm	0.32×0.20×0.17	Data / restraints / parameters	2 173 / 12 / 177
$\theta_{\min}$ , $\theta_{\max}$ / (°)	1.68 to 26.00	Goodness-of-fit on $F^2$	1.269
$F(000)$	1 396.0	$R_1$ , $wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.065 7, 0.146 4
Reflections collected	5 840	$R_1$ , $wR_2$ (all data)	0.069 6, 0.148 0

## 2 结果与讨论

### 2.1 配合物的晶体结构

配合物的主要键长和键角列于表 2, 配合物的

氢键列于表 3。配合物的分子结构见图 1。

配合物的不对称单元由 1 个 Gd(III) 离子, 2 个 L

配体分子与 4 个溶剂水分子组成。如图 1 所示,

表 2 配合物 1 的主要键长与键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) of the complex 1

Gd(1)-O(3)	0.233 8(6)	Gd(1)-O(1) <sup>i</sup>	0.242 2(8)	O(5)-Gd(1) <sup>ii</sup>	0.250 2(6)
Gd(1)-O(3) <sup>i</sup>	0.233 8(6)	Gd(1)-O(1)	0.242 2(8)	O(9)-Gd(1) <sup>ii</sup>	0.294 2(8)
Gd(1)-O(2)	0.239 3(8)	Gd(1)-O(5) <sup>ii</sup>	0.250 2(6)		
Gd(1)-O(2) <sup>i</sup>	0.239 3(8)	Gd(1)-O(5) <sup>iii</sup>	0.250 2(6)		
O(3)-Gd(1)-O(3) <sup>i</sup>	78.4(3)	O(3)-Gd(1)-O(1)	74.5(3)	O(3) <sup>i</sup> -Gd(1)-O(5) <sup>ii</sup>	144.4(2)
O(3)-Gd(1)-O(2)	73.1(3)	O(3) <sup>i</sup> -Gd(1)-O(1)	142.3(3)	O(2)-Gd(1)-O(5) <sup>ii</sup>	136.8(2)
O(3) <sup>i</sup> -Gd(1)-O(2)	77.0(3)	O(2)-Gd(1)-O(1)	70.4(3)	O(2)-Gd(1)-O(5) <sup>iii</sup>	79.2(3)
O(2)-Gd(1)-O(2) <sup>i</sup>	141.2(4)	O(2) <sup>i</sup> -Gd(1)-O(1)	124.1(3)	O(2) <sup>i</sup> -Gd(1)-O(5) <sup>iii</sup>	136.8(2)
O(3)-Gd(1)-O(1) <sup>i</sup>	142.3(3)	O(1) <sup>i</sup> -Gd(1)-O(1)	140.5(4)	O(1)-Gd(1)-O(5) <sup>iii</sup>	75.5(3)
O(2)-Gd(1)-O(1) <sup>i</sup>	124.1(3)	O(3)-Gd(1)-O(5) <sup>ii</sup>	116.7(2)	O(5) <sup>ii</sup> -Gd(1)-O(5) <sup>iii</sup>	70.9(3)

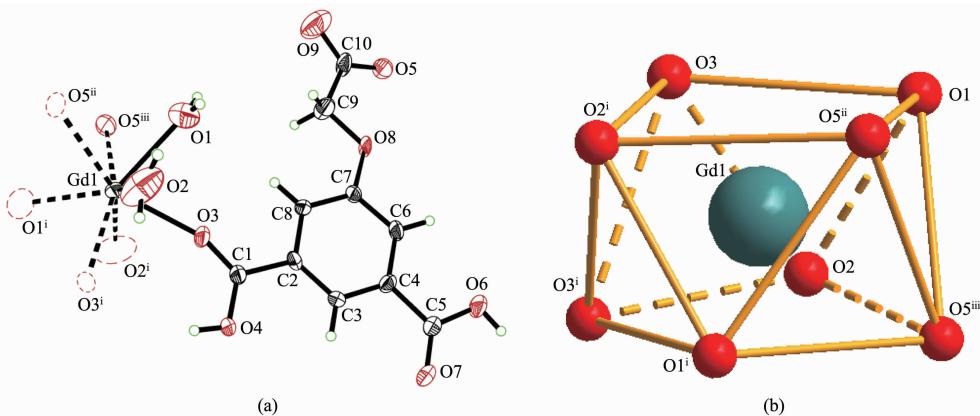
Symmetry code: <sup>i</sup> -x+1, y, -z+1/2; <sup>ii</sup> -x+1/2, -y+1/2, -z+1; <sup>iii</sup> x+1/2, -y+1/2, z-1/2.

表 3 配合物的氢键键长和键角

Table 3 Hydrogen bond lengths and bond angles

D-H···A	D-H / nm	H-A / nm	D···A / nm	$\angle$ DHA / (°)
O(1)-H(1A)···O(9) <sup>ii</sup>	0.086	0.271	0.298 7(13)	100.1
O(1)-H(1A)···O(7) <sup>iv</sup>	0.086	0.24	0.273 3(10)	103.7
O(6)-H(6O)···O(5) <sup>iii</sup>	0.082	0.188	0.268 8(9)	168.9
O(2)-H(2B)···O(4) <sup>iv</sup>	0.086	0.205	0.279 9(10)	146.2

Symmetry code: <sup>ii</sup> -x+1/2, -y+1/2, -z+1; <sup>iv</sup> -x+1/2, y+1/2, -z+1/2; <sup>iii</sup> -x, -y, -z+1; <sup>iv</sup> x, -y, z-1/2.



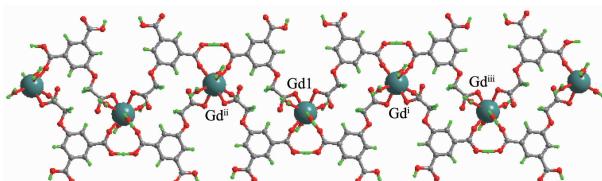
Symmetry code: <sup>i</sup> 1-x, y, 1/2-z; <sup>ii</sup> 1/2-x, 1/2-y, 1-z; <sup>iii</sup> 1/2+x, 1/2-y, -1/2+z

图 1 (a) 配合物 1 中 Gd(III) 金属中心的配位环境,(b) 配位多面体图

Fig.1 Coordination environment (a) and coordination polyhedron of Gd(III) ion (b) in 1

Gd(III)金属中心处于扭曲的双帽三棱柱配位几何构型的中心,与来自4个配体的4个羧基氧原子结合,4个配位水分子则占据了剩余的4个顶点。其中Gd-O间键长为0.233~0.250 nm之间,与文献报道中的Gd-O键长相符<sup>[17]</sup>。

固态下,Gd(III)金属中心由二齿的配体以Gd-O键连接成Ln<sub>2</sub>L<sub>4</sub>型结构单元,并进一步通过共用Gd(III)金属中心的方式连接形成一维长链结构,Gd…Gd间距0.9648 nm。配体上的3个羧基中,柔链上的苯氧乙酸去质子化后与Gd(III)金属中心络合,而苯环上的羧基则保留羧基上的氢质子,这与酸性强弱关系中芳香羧酸弱于脂肪羧酸的规律一致。如图2所示,在该长链结构中,所有未配位羧基均沿一维链所在的平面指向链的外侧。值得指出的是,晶体中相邻的2个配体间共同拥有1个氢质子,从而使得组成的H<sub>3</sub>L<sub>2</sub>Gd结构单元保持电中性。



Symmetry code: <sup>i</sup> 1-x, y, 1/2-z; <sup>ii</sup> 1/2-x, 1/2-y, 1-z; <sup>iii</sup> 1/2+x, 1/2-y, -1/2+z

图2 配合物1中的一维长链  
Fig.2 1D chain in complex 1

一维的长链之间通过羧基之间及羧基与配位水分子之间的4组氢键相互连接,形成了聚合物的三维结构。

## 2.2 热重性质

在氮气气氛中以20 °C·min<sup>-1</sup>的升温速度下,测定了标题配合物的热分解过程。由TGA曲线可推测配合物的分解过程可分为3个阶段:第1阶段从50 °C到258 °C,失重率累积约10.88%,对应失去的是4个配位水分子(累积理论值10.19%);第2阶段从258 °C开始到528 °C,失重率累积约33.71%,对应失去的是1个3,5-二羧基苯氧乙酸(累积理论值33.77%);第三阶段从528 °C到890 °C,累积失重率16.95%,化合物完全分解,该热分解的失重过程与配位聚合物的结构是相符的。

## 2.3 荧光性质

我们在室温测试了配位前驱物ML、水解的H<sub>3</sub>L和制备的配合物1的固体荧光性质( $\lambda_{ex}$ =300 nm),该所得结果如图3所示。相对于配位前驱物349 nm

处的荧光发射峰,水解后的H<sub>3</sub>L荧光发射峰红移为352 nm,配合物1则进一步红移为357 nm。这说明,由于Gd(III)离子自身的荧光发射强度较弱,配合物1的荧光主要是配体自身的荧光发射而产生的。

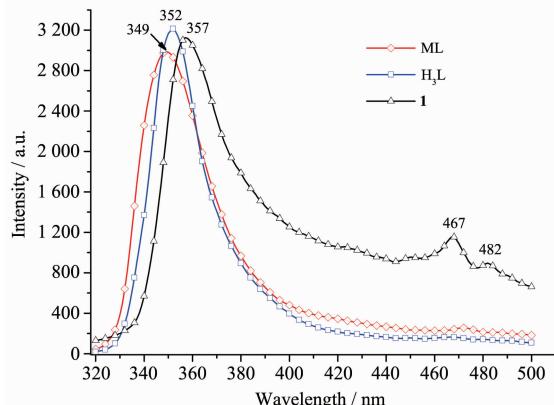


图3 配位前驱物ML、配体H<sub>3</sub>L与配合物1的固体荧光光谱

Fig.3 Emission spectrum of ML, H<sub>3</sub>L and complex 1 in solid state

## 参考文献:

- [1] LI Xia(李夏), CHU Yi-Ming(初一鸣). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, 2006, 22(1):145-148
- [2] CHENG Bao-Mei(程宝妹), DENG Zhen-Po(邓振波), LIANG Chun-Hui(梁春军), et al. *Chinese Journal of Luminescence (Faguang Xuebao)*, 2006, 27(6):882-889
- [3] Uemura K, Saito K, Kitagawa S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128:16122-16130
- [4] Zhang Z H, Song Y, Okamura T, et al. *Inorg. Chem.*, 2006, 45:2896-2902
- [5] Wang P, Ma J P, Dong Y B, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129(35):10620-10621
- [6] FANG Xu-Bin(房旭彬), DONG Hua-Ze(董华泽), TIAN Dan-Bi(田丹碧). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, 2009, 25(1):47-53
- [7] Yue C Y, Jiang F L, Yuan D Q, et al. *Chinese J. Struct. Chem.*, 2008, 27:467-470
- [8] SONG Jin-Hao(宋金浩), LI Xia(李夏). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, 2009, 25(9):1695-1698
- [9] Dong Y B, Wang P, Ma J P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129(16):4872-4873
- [10] Shima T, Hou Z M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128:8124-8125
- [11] Su Z, Fan J, Sun W Y. *Science China Chemistry*, 2010, 53(10):2164-2169
- [12] HUANG Chun-Hui(黄春辉). *Rare Earth Coordination Chemistry(稀土配位化学)*. Beijing: Science Press, 1997.

- [13]Costa J, Ruloff R, Burai L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**:5147-5157
- [14]Cao X Y, Zhang J, Cheng J K, et al. *CrystEngComm*, **2004**, **6**(55):315-317
- [15]Wang G H, Lei Y Q, Wang N, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2010**, **10**:534-540
- [16]Zafar A, Yang J, Geib S J, Hamilton A D. *Tetrahedron Letters*, **1996**, **37**(14):2327-2330
- [17]CHEN Xiao-Ming(陈小明), CAI Ji-Wen(蔡继文). *Single-Crystal Structural Analysis: Principles and Practices. 2nd Ed.*(单晶结构分析原理与实践.2版). Beijing: Science Press, **2007**.