

三维 Y(III)-Ag(I) 异金属配位聚合物的合成、晶体结构与性质研究

李新发* 赵华俊 曾启华
(遵义师范学院化学系, 遵义 563002)

摘要: 以异烟酸(Hina)和 2-磺基苯甲酸(H₂L)为配体,在水热条件下与 Y(III)和 Ag(I)离子进行协同配位,合成了一个异金属配位聚合物[Y₂Ag₂L₂(ina)₄(H₂O)₂]_n (**1**)。通过 X-射线衍射、热重分析、元素分析和红外光谱对其进行表征。X-射线单晶衍射测定其结构为单斜晶系, *P*_{2₁/n} 空间群,晶胞参数 *a*=0.914 43(3) nm, *b*=1.378 39(5) nm, *c*=1.760 76(5) nm, β =102.315(3)°, *V*=2.168 27(12) nm³, *Z*=4。它含有一个以羧基 O 原子桥连的中心对称的四核异金属原子簇[Y₂Ag₂L₂],相邻的原子簇之间通过异烟酸配体相互连接成三维金属有机骨架结构。

关键词: 异金属配位聚合物; 原子簇; 晶体结构

中图分类号: O614.32²; O614.122

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)09-1851-04

Synthesis and Characterization of a Three-Dimensional Y(III)-Ag(I) Heterometallic Coordination Polymer

LI Xin-Fa* ZHAO Hua-Jun ZENG Qi-Hua

(Department of Chemistry, Zunyi Normal College, Zunyi, Guizhou 563002, China)

Abstract: A heterometallic coordination polymer [Y₂Ag₂L₂(ina)₄(H₂O)₂]_n (**1**) was synthesized by the synergistic coordination of isonicotinate(Hina) and 2-sulfobenzoate(H₂L) ligands with Y(III) and Ag(I) ions under hydrothermal condition. It was characterized by single-crystal X-ray diffraction, powder XRD, thermogravimetric analysis, elemental analysis and infrared spectroscopy. Single-crystal X-ray diffraction reveals that it crystallizes in the *P*_{2₁/n} space group. Unit cell parameters *a*=0.914 43(3) nm, *b*=1.378 39(5) nm, *c*=1.760 76(5) nm, β =102.315(3)°, *V*=2.168 27(12) nm³, *Z*=4. It contains a μ_2 -O bridged centrosymmetric heterometallic tetranuclear cluster [Y₂Ag₂L₂]. Adjacent tetranuclear clusters are connected with each other through ina⁻ ligands, forming a three-dimensional metal-organic framework. CCDC: 888050.

Key words: heterometallic coordination polymer; cluster; crystal structure

异金属配合物已成为当前化学和材料领域最热门的研究课题之一,这不仅是因为它们可能具有漂亮的结构和拓扑,更重要的是因为它们在分子磁体、荧光材料、催化、吸附和化学传感器等领域具有极其重要的理论和应用价值^[1-4]。目前已经有大量的异金属配合物报道,如第四周期过渡金属-镧系(3*d*-4*f*)^[5-11],第五周期过渡金属-镧系(4*d*-4*f*)^[12-17]甚至镧系-铜系(4*f*-5*f*)^[18]。但是,要合成化学家们所想要的

异金属配合物还是并非易事。这是因为,不同的金属离子一般具有不同的配位特征,在同一个反应体系中它们与配体的配位是一种竞争合作关系,因此这种配位有时不易控制^[7]。但是,它们的这种特性也可以反过来被化学家们所利用。例如可以根据它们不同的配位特征选择配体成功地将它们结合在一起形成异金属配合物。异烟酸就是这种非常受欢迎的配体之一,按照软硬酸碱理论^[19],它的吡啶氮原子

收稿日期:2012-02-27。收修改稿日期:2012-06-03。

贵州省科技厅基金(J[2010]2121)和遵义市科技局项目(J[2010]04)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:xflichem@163.com

是软碱,易与低价态的第四、五周期的过渡金属离子等软酸配位,而其羧基氧原子则更易于跟三价的金属离子(如三价稀土离子)等硬酸配位。此外,异烟酸是一个线型配体,很容易得到配位聚合物^[20]。基于这种思想的指导,我们选择异烟酸为主配体,2-磺基苯甲酸为辅助配体,在 175 °C 的水热条件下成功地让它们同时与 Y(III)和 Ag(I)离子进行协同配位,得到了一个异金属配位聚合物 $[Y_2Ag_2L_2(ina)_4(H_2O)_2]_n$ (**1**)。X-射线单晶衍射测定其结构表明,**1** 是一个具有三维骨架结构的异金属配位聚合物,它的基本构筑单元为一个四核的异金属原子簇 $[Y_2Ag_2L_2]$ 。本文将详细讨论它的合成、晶体结构以及热稳定性等。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所用试剂均为市售分析纯,使用过程中未做任何纯化处理。C、H 和 N 元素的含量是在 Vario MICRO E III 元素分析仪上测定的。红外光谱在 Perkin Elmer Spectrum One 傅立叶变换红外光谱仪上记录(采用 KBr 压片,测试范围 4 000~400 cm^{-1})。粉末衍射(XRD)在 Rigaku Mini Flex II 粉末衍射仪上测试(光源为 Cu $K\alpha$ 线, $\lambda=0.154\ 056\ nm$)。热重曲线在 NETZSCH STA 449C 热重分析仪上测试(氮气氛,升温速率为 10 °C·min⁻¹)。

1.2 配位聚合物 **1** 的合成

Y_2O_3 (0.5 mmol), $AgNO_3$ (0.55 mmol), Hina (2.0 mmol), H_2L (1.0 mmol) 和 10.0 mL 蒸馏水混合后在室温下磁力搅拌 30 min,然后转移到 25 mL 内衬聚四氟乙烯的不锈钢高压反应釜中,于 175 °C 下反应 132 h,再以 4 °C·h⁻¹ 的速率降至室温。过滤,水洗,得无色块状晶体,产率 66%(基于 $AgNO_3$)。化学式为 $C_{19}H_{14}AgN_2O_{10}SY$,元素分析结果实验值(括号内为计算值,%):C 34.71(34.62),H 2.11(2.14),N 4.20(4.25)。IR(KBr pellet, cm^{-1}): 1 670(w), 1 591(vs), 1 553(m), 1 429(s), 1 250(w), 1 173(m), 1 079(w), 1 014(w)。配合物 **1** 在水和常见有机溶剂中都不溶解,常温下在空气中也非常稳定。光致发光测试(在 Edinburgh FLS920 荧光光谱仪上)表明,配位聚合物 **1** 的发光非常弱,故没有对其荧光性质进行研究。

1.3 晶体结构测试

选取一颗尺寸为 0.45 mm×0.39 mm×0.18 mm 的标题配合物单晶样品,在室温下于 Oxford Xcalibur E 单晶衍射仪上收集衍射数据,使用经石墨单色器纯化的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ nm$)。以 ω 扫描方式在 $2.37^\circ \leq \theta \leq 26.55^\circ$ 范围内共收集 9 727 个衍射点,其中独立的衍射点数为 4 498 个($R_{int}=0.027\ 1$), $I>2\sigma(I)$ 的可观测衍射数据 3 617 个。用 CrysAlisPro (Version 1.171.34.49) 软件进行数据还

表 1 配合物 **1** 的晶体学参数

Table 1 Crystallographic data for **1**

Empirical formula	$C_{19}H_{14}AgN_2O_{10}SY$	V / nm^3	2.168 27(12)
Formula weight	659.16	Z	4
Crystal system	Monoclinic	$D_c / (g \cdot cm^{-3})$	2.019
Space group	$P2_1/n$	μ / mm^{-1}	3.723
a / nm	0.914 43(3)	R_{int}	0.027 1
b / nm	1.378 39(5)	GOF on F^2	1.028
c / nm	1.760 76(5)	$R_1, wR_2 (I>2\sigma(I))$	0.045 2 / 0.118 9
$\beta / (^\circ)$	102.315(3)	$\Delta\rho_{min/max} / (e \cdot nm^{-3})$	1 131 / -1 370

表 2 配合物 **1** 的部分键长和键角数据

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) for **1**

Y(1)-O(8)#1	0.225 0(3)	Y(1)-O(1)#2	0.226 6(3)	Y(1)-O(9)#3	0.230 4(3)
Y(1)-O(7)#2	0.235 9(3)	Y(1)-O(6)	0.240 1(3)	Y(1)-O(2)	0.245 3(3)
Y(1)-O(3)#2	0.252 4(3)	Y(1)-O(10)	0.253 4(3)	Y(1)-O(1)	0.260 5(3)
Ag(1)-N(2)	0.216 5(4)	Ag(1)-N(1)#1	0.217 2(4)	Ag(1)-O(2)	0.264 2(3)
N(2)-Ag(1)-N(1)#1	153.42(18)	N(2)-Ag(1)-O(2)	121.20(15)	N(1)#1-Ag(1)-O(2)	83.49(14)

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

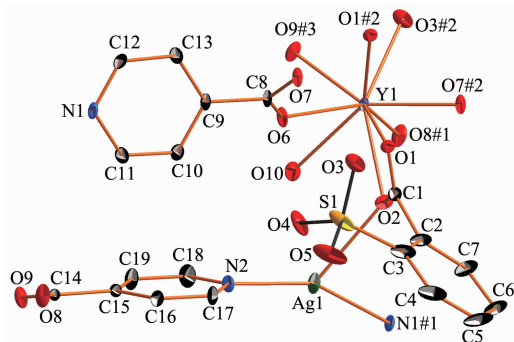
原。计算工作用 SHELX-97 程序完成^[21],采用直接法解出结构,用全矩阵最小二乘法对结构加以精修。所有的非氢原子都做各向异性,氢原子都采用理论加氢法捆绑在母原子上一起参与精修。晶体学参数列于表 1 中,部分键长和键角数据列于表 2 中。

CCDC:888050。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构描述

配位聚合物 **1** 属于 $P2_1/n$ 空间群。如图 1 所示, **1** 的不对称单元中含有 1 个晶体学独立的 Y(III), 1 个 Ag(I), 1 个 L^2 -配体, 2 个 ina^- -配体以及 1 个配位水分子。Y(III) 与 9 个 O 原子配位成 1 个 $[YO_9]$ 配位多面体, 采用了稍微扭曲的单帽四方反棱柱配位构型。参与配位的 O 原子分别来自于 ina^- -配体的羧基、配位水以及 L^2 -配体上的羧基和磺基。Y-O 键长介于 0.225 0~0.260 5 nm 内, 平均键长为 0.241 0 nm(表 2)。Ag(I) 采取了常见的“T”字形配位模式, “T”字的横向位置为 2 个吡啶 N 原子, 纵向配位点则被 1 个 L^2 -配体上的羧基 O 原子占据。Ag(1)-N (#1), Ag(1)-N(2) 和 Ag(1)-O(2) 的键长分别为 0.217 2, 0.216 5 和 0.264 2 nm, 纵向的键长明显比横向的长。N(2)-Ag(1)-N(#1), N(2)-Ag(1)-O(2) 和 N(1A)-Ag(1)-O(2) 键角分别为 153.42° , 121.20° 和 83.49° (表 2), 键角数据表明“T”字有一定程度的变形。2 个 ina^- -配体都采取了桥连 3 个金属离子的配位模式: 吡啶 N 原子与 1 个 Ag(I) 配位, 2 个羧基 O 原子分别与 2 个 Y(III) 配位(图 2)。 L^2 -配体则采用了同时螯合-桥连 2 个 Y(III), 然后再连接 1 个 Ag(I) 的配位模式: 首先用其羧基螯合 1 个 Y(III) 形成 1 个 O-C-O-Y 四元环,



Hydrogen atoms are omitted for clarity; Symmetry codes: #1: $x+1/2$, $-y+1/2$, $z+1/2$; #2: $-x+1$, $-y+1$, $-z$; #3: $-x+3/2$, $y+1/2$, $-z-1/2$

图 1 配合物 **1** 中的 Y(III) 和 Ag(I) 的配位环境

Fig.1 Asymmetric unit of **1** with 30% probability of thermal ellipsoids

再用 1 个羧基 O 和 1 个磺基 O 原子螯合另 1 个 Y(III) 形成 1 个 O-C-C-S-O-Y 七元环, 最后以另 1 个羧基 O 连接 1 个 Ag(I), 即羧基上的 2 个 O 原子都以了 μ_2^- 的方式同时与 2 个金属离子配位(图 3)。然后 2 个 L^2 -配体同时以羧基的 μ_2^- -O 原子连接四个金属离子形成了 1 个中心对称的异金属四核原子簇 $[Y_2Ag_2L_2]$, 对称中心为 2 个 Y 或者 2 个 Ag 连线的中点。如图 4 所示, 相邻的四核原子簇之间再通过 ina^- -配体连接成三维骨架结构。

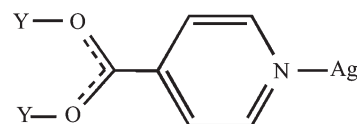


图 2 配合物 **1** 中 ina^- -配体的配位模式

Fig.2 Coordination mode of ina^- ligands exhibited in **1**

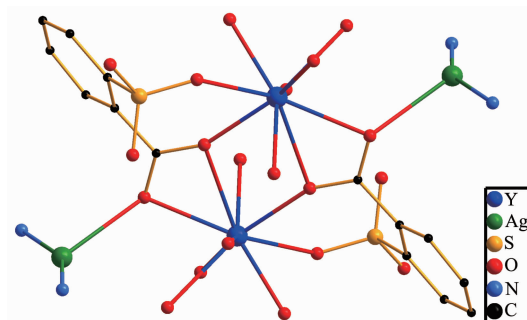
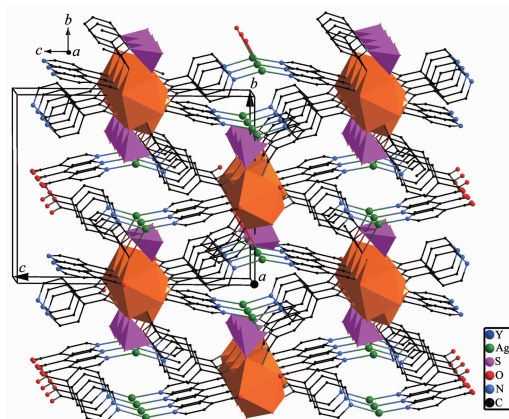


图 3 配合物 **1** 中的四核异金属原子簇 $[Y_2Ag_2L_2]$

Fig.3 Tetranuclear heterometallic cluster $[Y_2Ag_2L_2]$ in **1**



$[YO_9]$ and $[SO_3C]$ are presented as gray and pink polyhedra, respectively

图 4 从晶体学 a 轴方向上看 **1** 的三维骨架结构

Fig.4 View of the 3D framework of **1** along the crystallographic a axis

2.2 热稳定性与粉末 XRD 分析

为了研究配位聚合物 **1** 的热稳定性, 我们对它进行了热重分析, 测试范围为 $40\sim 900^\circ\text{C}$ 。如图 5 所

示,配合物在 70 °C 时开始失重,70~230 °C 区间内失重为 2.75%,对应于失去那个配位水分子(理论值为 2.73%)。然后,配合物在 230~290 °C 的范围内相对稳定。290 °C 以后又开始缓慢失重,温度继续升高至 320 °C 后,配合物出现了急剧的失重,表明其三维骨架发生了坍塌,配体已经分解了。40~900 °C 范围内的总失重为 52.13%。

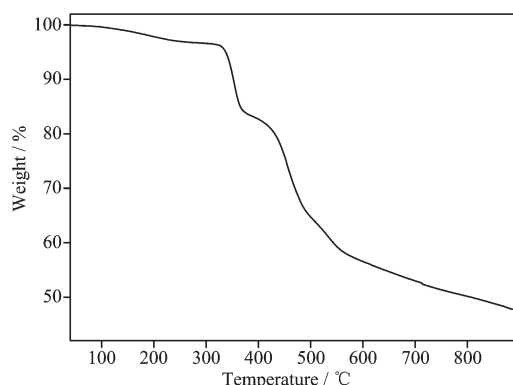


图 5 配合物 1 的热重曲线

Fig.5 Thermogravimetric curve of 1

为了验证所得到的配位聚合物的纯度,我们对其进行了粉末 XRD 表征。如图 6 所示,粉末 XRD 图谱中的衍射峰位置与单晶结构模拟的结果完全吻合,表明所得配位聚合物为纯相。

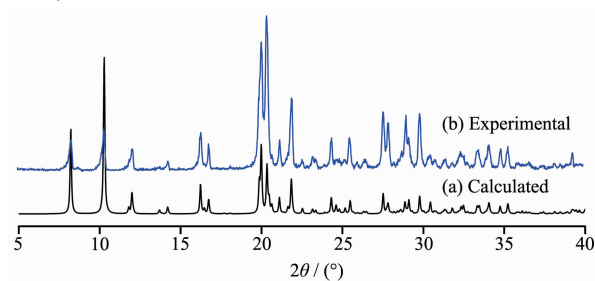


图 6 配合物 1 的模拟(a)和实测(b)粉末衍射图

Fig.6 Calculated and experimental XRD patterns of 1

参考文献:

- [1] Kong X J, Long L S, Zheng Z P, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2010**,**43**:201-209
- [2] Armelao L, Quici S, Barigelli F, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2010**,**254**:487-505
- [3] Chen F F, Chen Z Q, Bian Z Q, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2010**,**254**:991-1010
- [4] Zhao B, Chen X Y, Cheng P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**:15394-15395
- [5] Andruh M, Costes J, Diaz C, et al. *Inorg. Chem.*, **2009**,**48**:3342-3359
- [6] Zeng R H, Peng G, Qiu Y C, et al. *CrystEngComm*, **2011**,**13**:3910-3919
- [7] Cheng J W, Zhang J, Zheng S T, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**,**45**:73-77
- [8] Luo F, Hu D X, Xue L, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2007**,**7**:851-853
- [9] Feng R, Chen L, Chen Q H, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2011**,**11**:1705-1712
- [10] Liu W J, Li Z Y, Wang N, et al. *CrystEngComm*, **2011**,**13**:138-144
- [11] Bo Q B, Sun G X, Geng D L. *Inorg. Chem.*, **2010**,**49**:561-571
- [12] Gu X J, Xue D F. *Cryst. Growth Des.*, **2006**,**6**:2551-2557
- [13] Li Z Y, Dai J W, Wang N, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2010**,**10**:2746-2751
- [14] Sun Y G, Wu Y L, Xiong G, et al. *Dalton Trans.*, **2010**,**39**:11383-11395
- [15] Liu Z H, Qiu Y C, Li Y H, et al. *Polyhedron*, **2008**,**27**:3493-3499
- [16] Chen M S, Su Z, Chen M, et al. *CrystEngComm*, **2010**,**12**:3267-3276
- [17] Cai Y P, Yu Q Y, Zhou Z Y, et al. *CrystEngComm*, **2009**,**11**:1006-1013
- [18] Volkringer C, Henry N, Grandjean S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**,**134**:1275-1283
- [19] Pearson R G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**,**85**:3533-3539
- [20] Fan L Q, Wu J H, Huang Y F. *J. Solid State Chem.*, **2011**,**184**:2472-2477
- [21] Sheldrick G M. *SHELXS-97 and SHELXL-97, Program for Solution of Crystal Structures*; University of Göttingen, Germany, **1997**.