

s 区金属离子对锰(II)配位聚合物的结构构建及性质影响

徐 敏* 周爱菊 王 静 洪燕霞 林培洪

(广州大学化学化工学院, 广州 510006)

摘要: 本文通过在 *s* 区金属离子(Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+})存在下, 2,6-吡啶二羧酸(H_2pda)或 2-吡啶羧酸(picH)与 $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的水热合成反应, 系统探讨了 *s* 区金属离子的电荷和半径对 Mn(II)配位聚合物的结构构建以及热稳定性和溶解性能的影响。合成了 2 个混合金属配位聚合物 $[\text{Na}_2\text{Mn}(\text{pda})_2]_n$ (**1**) 和 $[\text{K}_2\text{Mn}(\text{pda})_2]_n$ (**2**), 并通过红外和 X-单晶衍射进行了结构表征: **1** 属于正交系, 空间群 $Pnna$; **2** 属于单斜系, 空间群 $P2_1/n$ 。同时应用荧光光谱测试研究了配合物 **1** 水溶液的荧光性质。

关键词: 锰配位聚合物; 2,6-吡啶二羧酸; 吡啶羧酸; 晶体结构; 水热合成; 荧光性质

中图分类号: O614.11; O614.23; O614.71+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)11-2294-07

Effect of *s*-Block Metal Ion on the Structure and Properties of Mn(II) Coordination Polymer

XU Min* ZHOU Ai-Jü WANG Jing HONG Yan-Xia LIN Pei-Hong

(School of Chemistry & Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: In the presence of *s*-block ion(Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}), the reactions of $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ with H_2pda (H_2pda =2,6-pyridinedicarboxylic acid) or picH (picH =picolinic acid) were studied by hydrothermal synthesis. The effect of ion radius and charge of *s*-block on the structure, thermal stability and solubility of Mn(II) coordination polymer was discussed systematically. Two mixed-metal coordination polymers $[\text{Na}_2\text{Mn}(\text{pda})_2]_n$ (**1**) and $[\text{K}_2\text{Mn}(\text{pda})_2]_n$ (**2**) have been synthesized by hydrothermal synthesis and characterized structurally by IR and single crystal X-ray diffraction. **1** crystallizes in the orthorhombic space group $Pnna$, **2** in monoclinic space group $P2_1/n$. The aqueous solution of complex **1** shows interesting fluorescent property caused by pda^{2-} ligand at room temperature. CCDC: 898743, **1**; 898744, **2**.

Key words: manganese coordination polymer; 2,6-pyridinedicarboxylic acid; picolinic acid; crystal structure; hydrothermal synthesis; fluorescent property

0 引 言

金属配位聚合物兼有复合高分子和配位化合物两者的优点, 在气体储存、分离以及催化、光电磁性等方面呈现出诱人的应用前景^[1-3]。但目前分子的组装有许多不确定的因素。*s* 区金属离子虽配位能力弱, 但其存在会影响化合物的组成和结构, 从而影响其性能, 包括溶解性、稳定性、孔径大小、磁学

性质等^[4-7]。本文选择了易于得到晶体的常见配体 2,6-吡啶二羧酸(H_2pda), 2-吡啶羧酸(picH), 探讨了在 *s* 区金属离子(Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+})存在下, $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ 分别与 H_2pda , picH 的水热合成反应, 并获得了混合金属配位聚合物 $[\text{Na}_2\text{Mn}(\text{pda})_2]_n$ **1**、 $[\text{K}_2\text{Mn}(\text{pda})_2]_n$ **2** 和 $[\text{NaMn}(\text{pic})_3]_n$ **3**。此外, 研究了 **1** 的荧光性质, 并通过对比实验以及红外光谱和单晶结构系统讨论了 *s* 区金属离子的电荷、半径对锰(II)金属配位聚合物的

收稿日期: 2011-08-22。收修改稿日期: 2012-07-03。

国家自然科学基金(No.20901018)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xuminxumin@tom.com

结构构建以及稳定性和溶解性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料和仪器

所有购买的化学试剂均没有进行进一步处理直接使用。*N-n*-Bu₄MnO₄ 按文献制备^[8]。Elementar Vario ELCHNS-O 元素分析仪,Bruker EQUINOX55-A590/3F 红外光谱仪 (4 000~400 cm⁻¹,KBr 压片), Bruker Smart Apex II CCD 单晶衍射仪,TGA4000 热重分析仪,UV-2550 UV-Vis 光谱仪,F-4500 荧光光谱仪。

1.2 配位聚合物的合成

1.2.1 [Na₂Mn(pda)₂]_n (1)

将 Mn(OAc)₂·4H₂O (0.019 g,0.1 mmol)、H₂pda (0.085 g,0.5 mmol)、*N-n*-Bu₄MnO₄(0.071 g,0.2 mmol)、NaOH(0.044 g,1.0 mmol)和 10 mL DMF 加入聚四氟乙烯反应釜中。在温度 160 ℃反应 2 d 得到淡黄色六边形晶体。IR(cm⁻¹):3 045(w),3 017(w),2 626(m),1 625(vs),1 542(vs),1 475(vs),1 319(s),1 196(m),903(m),755(m)。

1.2.2 [K₂Mn(pda)₂]_n (2)

用 KOH 替代 NaOH,采用上述方法得到淡黄色菱形晶体。IR(cm⁻¹):3 541(w),3 233 (m),1 611(s),1 430(s),1 379(s),779(m)。

1.2.3 [NaMn(pic)₃]_n (3)

按文献^[9]的合成方法,用 NaCl 替代 NaClO₄ 得到浅黄色块状晶体。IR (cm⁻¹):3 638 (w),3 300(w),1 618(s),1 595(s),1 567(m),1 383(s),1 015(m),855 (m),777(m),704(m)。晶胞参数为:*a*=1.249 70 nm,*b*=1.703 72 nm,*c*=1.750 31 nm;*V*=3.726 6(4) nm³。

1.2.4 [Mn(pic)₂]_n (4)

按文献^[9]的合成方法,用 LiNO₃ 替代 NaClO₄,并改用 DMF 做溶剂得到无色透明针状晶体。C₁₂H₈MnN₂O₄ 计算结果(%):C,48.18;H,2.70;N,9.37。分析结果 (%):C,48.22;H,2.80;N,9.37。IR (cm⁻¹):3 447(w),3 089(m),1 654(s),1 624(s),1 595(s),1 407(s),1 346 (s),780(m),698(m)。晶胞参数为:*a*=1.039 0 nm,*b*=1.085 3 nm,*c*=1.034 2 nm;*β*=108°;*V*=1.106 6(4) nm³。

1.3 晶体结构分析

分别选择 0.162 mm×0.120 mm×0.065 mm(配合物 1)和 0.160 mm×0.125 mm×0.060 mm(配合物 2)尺寸的单晶,采用 Bruker Smart Apex II CCD 单晶衍射仪 Mo *Kα* 射线(*λ*=0.071 073 nm),在 110(2) K 条件下,以 *φ-ω* 扫描方式。对于配合物 1:在 2.23°<*θ*<27.06°范围共收集 8 381 个衍射点,其中 1 488 个(*R*_{int}=0.017 7)独立衍射点,1 371 个(*I*>2*σ*(*I*))可观察衍射点;对于配合物 2:在 2.68°<*θ*<27.09°范围共收集 4 766 个衍射点,其中 1 604 个(*R*_{int}=0.035 0)独立

表 1 配位聚合物 1、2 的晶体学数据
Table 1 Crystallographic data for 1 and 2

	1	2
Empirical formula	C ₁₄ H ₆ MnN ₂ Na ₂ O ₈	C ₁₄ H ₆ MnN ₂ K ₂ O ₈
Formula weight	431.12	463.34
Color / habit	yellow / hexagon	yellow / rhombus
<i>θ</i> range for data collection / (°)	2.23~27.06	2.68~27.09
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic
Space group	<i>Pnna</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> / nm	1.44706(18)	0.8030(3)
<i>b</i> / nm	1.29392(16)	0.7597(3)
<i>c</i> / nm	0.81613(10)	1.3544(5)
<i>β</i> / (°)		94.453(6)
<i>V</i> / nm ³	1.5281(3)	0.8237(5)
<i>Z</i>	8	4
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.874	1.868
<i>F</i> (000)	860.0	462.0
Reflections collected	8381	4766
Independent reflections	1488, <i>R</i> _{int} =0.0177	1604, <i>R</i> _{int} =0.0350
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> >2 <i>σ</i> (<i>I</i>))	0.0224, 0.0643	0.0302, 0.0653

衍射点, 1 169 个 ($I > 2\sigma(I)$) 可观察衍射点用于结构分析和结构修正。全部数据经 L_p 因子和经验吸收校正。晶体结构采用 SHELXTL 程序由直接法解出、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用全矩阵最小二乘法进行修正。有关晶体学数据见表 1。

CCDC: 898743, **1**; 898744, **2**。

2 结果与讨论

2.1 合成

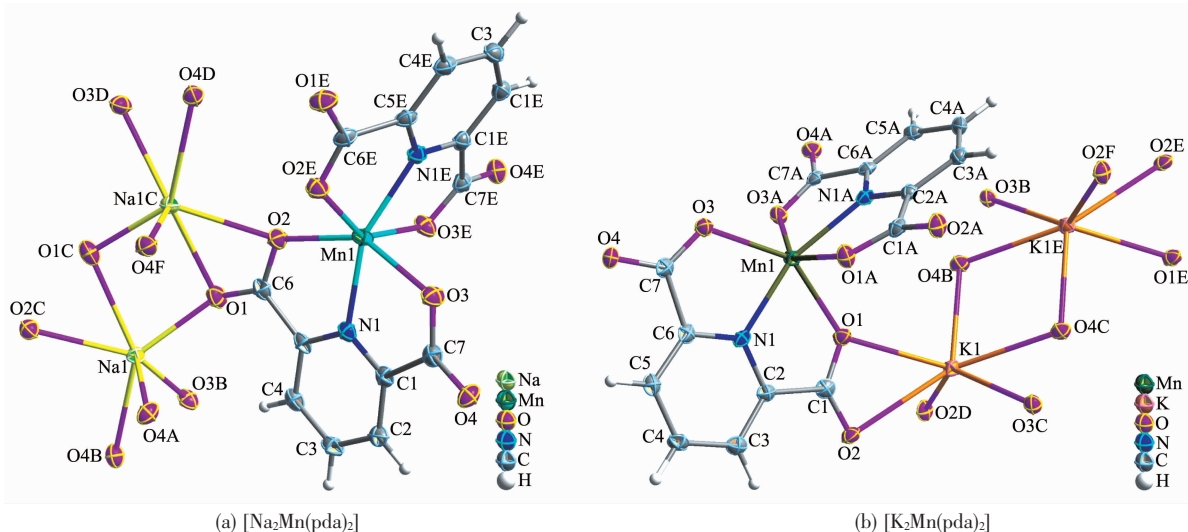
Na/Mn 混合金属配位聚合物 **1** 是 $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与 H_2pda 在 NaOH 和 $N\text{-}n\text{-Bu}_4\text{MnO}_4$ 存在下, 采用水热合成法获得。用 KOH 替代 NaOH , 则得到组成类似的 K/Mn 配合物 **2**。但同样条件下未得到相应组成的 Li/Mn 混合金属配位聚合物。在 $N\text{-}n\text{-Bu}_4\text{MnO}_4$ 不存在的类似条件下, 则未得到任何晶体。同样在 $N\text{-}n\text{-Bu}_4\text{MnO}_4$ 存在下, 用 $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 picH 分别与 NaClO_4 、 NaCl 和 Nadca ($\text{dca}^- = \text{二氰胺根}$) 进行水热合成均得到已知的 $[\text{NaMn}(\text{pic})_3]_n$ ^[4] 和 $[\text{Mn}(\text{pic})_2]_n$ ^[9]。而相同条件下, 其他 s 区离子存在 (如 KCl 、 LiNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 CaCO_3) 均只能得到已知 $[\text{Mn}(\text{pic})_2]_n$ 。同样只有在 $N\text{-}n\text{-Bu}_4\text{MnO}_4$ 存在时才能得到相应的 Na/Mn 混合金属配位聚合物, 这说明混合金属配合物中的锰(II)来自 $N\text{-}n\text{-Bu}_4\text{MnO}_4$ 而不是 $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ 。

2.2 晶体结构描述

配合物 **1** 和 **2** 中 Mn^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 的配位方式见图

1, 主要原子的键长和键角列于表 2。 **1** 晶体的结构基元为 $[\text{Na}_2\text{Mn}(\text{pda})_2]$ (图 1a), 基元中的 Mn1 分别与 2 个 pda^{2-} 中的 4 个氧原子 (O2 , O3 , O2E , O3E) 和 2 个氮原子 (N1 , N1E) 配位形成变形的八面体。 Mn-N 的键长均为 0.214 48 nm, Mn-O 的键长有两种, 分别为 0.218 57 和 0.227 14 nm。含有 Mn1 变形八面体的最小键角是 N1-Mn1-O3 $72.33(4)^\circ$, 最大键角是 N1E-Mn1-N1 $156.20(7)^\circ$ 。 Na1 与来自 2 个不同基元的 pda^{2-} 的 4 个氧原子 (O3B , O4B , O1C , O2C) 以及分别来自另 2 个 pda^{2-} 所提供的 2 个氧原子 (O1 , O4A) 也形成变形八面体, Na-O 的 6 个键长都略有不同, 从 0.228 97 到 0.267 33 nm 不等, 且 2 个 Na^+ 的配位环境完全一样。变形八面体的最小键角 O3B-Na1-O4B $51.15(3)^\circ$, 是 Na1 与同一羧基的 2 个氧原子形成的角度。最大的键角 O1C-Na1-O4B $145.72(4)^\circ$, 是 Na1 与来自不同基元中羧基的 2 个氧原子所形成的。

2 晶体的结构基元为 $[\text{K}_2\text{Mn}(\text{pda})_2]$, 其 Mn^{2+} 、 K^+ 的配位方式与配合物 **1** 类似 (图 1b), 均为变形八面体。但相比配合物 **1**, 其键长和键角有明显的不同。 Mn-N 的键长略长 (0.216 3 nm), 而 Mn-O 的键长略短, 也只有两种键长 (0.220 08 和 0.225 73 nm), 且 O-K 的键长 (0.261 1~0.291 0 nm) 明显比 O-Na 大。含有 Mn1 变形八面体的最小键角 N1-Mn1-O1 $71.84(7)^\circ$, 最大键角 N1A-Mn1-N1 $160.54(11)^\circ$ 。含 K^+ 变形八面体的最小键角 O4B-K1-O4C $74.99(7)^\circ$, 最大键角 O1-K1-



Symmetry codes: **1**: A: $-x+1, -y+1, -z+1$; B: $-x+1, y+1/2, z-1/2$; C: $-x+3/2, -y+1, z$; D: $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$; E: $x, -y+1/2, -z+1/2$; F: $x+1/2, y, -z+1$; **2**: A: $-x-1/2, y, -z+1/2$; B: $x+1/2, -y+1, z+1/2$; C: $-x-1/2, y-1, -z+1/2$; D: $-x+1/2, y, -z+1/2$; E: $-x, -y, -z+1$; F: $x-1/2, -y, z+1/2$

图 1 配合物的结构基元及 Na、K、Mn 的配位环境图

Fig.1 Structural motif of complexes and the coordinated environment of Na, K, Mn atoms

表 2 配合物 1、2 中部分键长和键角
Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) in complex 1 and 2

1					
Na1-O1	0.228 97(12)	Na1-O4A	0.237 53(13)	Na1-O3B	0.247 67(12)
Na1-O2C	0.248 37(12)	Na1-O1C	0.265 07(13)	Na1-O4B	0.267 33(12)
Mn1-N1E	0.214 48(12)	Mn1-N1	0.214 48(12)	Mn1-O2	0.218 57(10)
Mn1-O2E	0.218 57(10)	Mn1-O3E	0.227 14(11)	Mn1-O3	0.227 14(11)
O1-Na1C	0.265 07(13)	O2-Na1C	0.248 37(12)	O3-Na1F	0.247 67(12)
O4-Na1A	0.237 53(13)	O4-Na1F	0.267 33(12)		
O1-Na1-O4A	92.24(4)	O1-Na1-O3B	90.83(4)	O4A-Na1-O3B	111.36(4)
O1-Na1-O2C	126.35(4)	O4A-Na1-O2C	96.23(4)	O3B-Na1-O2C	133.07(4)
O1-Na1-O1C	75.16(4)	O4A-Na1-O1C	103.51(4)	O3B-Na1-O1C	142.88(4)
O2C-Na1-O1C	51.32(3)	O1-Na1-O4B	137.79(4)	O4A-Na1-O4B	87.01(4)
O3B-Na1-O4B	51.15(3)	O2C-Na1-O4B	95.60(4)	O1C-Na1-O4B	145.72(4)
N1E-Mn1-N1	156.20(7)	N1E-Mn1-O2	123.95(4)	N1-Mn1-O2	74.23(4)
N1E-Mn1-O2E	74.23(4)	N1-Mn1-O2E	123.95(4)	O2-Mn1-O2E	91.91(6)
N1E-Mn1-O3E	72.33(4)	N1-Mn1-O3E	91.27(4)	O2-Mn1-O3E	97.58(4)
O2E-Mn1-O3E	144.77(4)	N1E-Mn1-O3	91.27(4)	N1-Mn1-O3	72.33(4)
O2-Mn1-O3	144.77(4)	O2E-Mn1-O3	97.58(4)	O3E-Mn1-O3	93.95(6)
2					
Mn1-N1A	0.216 3(2)	Mn1-N1	0.216 3(2)	Mn1-O3A	0.220 08(18)
Mn1-O3	0.220 08(18)	Mn1-O1A	0.225 73(18)	Mn1-O1	0.225 73(18)
K1-O2D	0.273 4(2)	K1-O2	0.288 1(2)	K1-O3C	0.291 0(2)
K1-O4B	0.261 1(2)	K1-O1	0.272 8(2)	K1-O4C	0.273 0(2)
N1A-Mn1-N1	160.54(11)	N1A-Mn1-O3A	73.47(7)	N1-Mn1-O3A	121.11(7)
N1A-Mn1-O3	121.11(7)	N1-Mn1-O3	73.47(7)	O3A-Mn1-O3	93.23(10)
N1A-Mn1-O1A	71.84(7)	N1-Mn1-O1A	94.45(7)	O3A-Mn1-O1A	144.44(7)
O3-Mn1-O1A	97.93(7)	N1A-Mn1-O1	94.45(7)	N1-Mn1-O1	71.84(7)
O3A-Mn1-O1	97.93(7)	O3-Mn1-O1	144.44(7)	O1A-Mn1-O1	92.33(10)
O4B-K1-O1	85.74(6)	O4B-K1-O4C	74.99(7)	O1-K1-O4C	130.89(6)
O4B-K1-O2D	94.01(6)	O1-K1-O2D	98.95(6)	O4C-K1-O2D	126.64(6)

Symmetry codes: **1**: A: $-x+1, -y+1, -z+1$; B: $-x+1, y+1/2, z-1/2$; C: $-x+3/2, -y+1, z$; D: $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$; E: $x, -y+1/2, -z+1/2$; F: $x+1/2, y, -z+1$; **2**: A: $-x-1/2, y, -z+1/2$; B: $x+1/2, -y+1, z+1/2$; C: $-x-1/2, y-1, -z+1/2$; D: $-x+1/2, y, -z+1/2$.

O4C 130.89(6)°。

在 **1** 和 **2** 的结构中, Na⁺或 K⁺之间均借助不同羧基中的氧原子以 μ_2 -O 相结合且均为六配位。这与已报道的类似配位聚合物的配位模式明显不同, 如 [Na₂Mn(pda)₂(H₂O)₂]_n^[10]中 Na⁺的配位数 1 个为 5, 另 1 个为 7, 且羧基中有 1 个氧原子与 3 个 Na 原子以 μ_3 -O 的方式结合; 而 [K₂Mn(pda)₂(H₂O)₇]_n^[5]中 K⁺的配位数 1 个为 6, 另 1 个为 7。此外, 在已报道的配合物中 Na⁺或 K⁺之间均借助水和羧基氧结合。这可能与本实验所用溶剂为极性较大的 DMF, 缺少水的配

位有关。

图 2 显示了 **1** 和 **2** 的结构堆积图。Na⁺, K⁺通过羧基氧将不同基元连接成具有不同孔径大小和形状的三维网状结构。其中含有 Na⁺的三维结构孔道中, 大的有效窗口直径是: 0.273 9 nm×0.273 9 nm; 小的为 0.136 0 nm×0.136 0 nm, 而含有 K⁺的三维结构没有实际空洞。这说明虽然 2 个配合物组成类似, 但由于 Na⁺, K⁺半径不同, 其三维结构即堆积方式和孔径大小都有明显差异。此外, 在 **1** 和 **2** 中 2 个吡啶环平面之间的距离分别为 0.325 03 和 0.326 01 nm

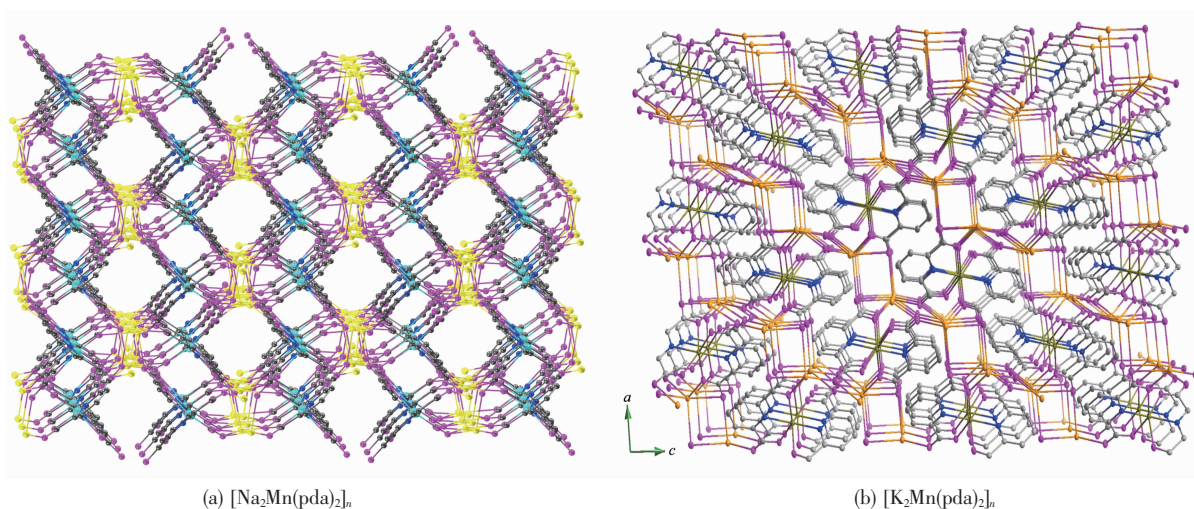
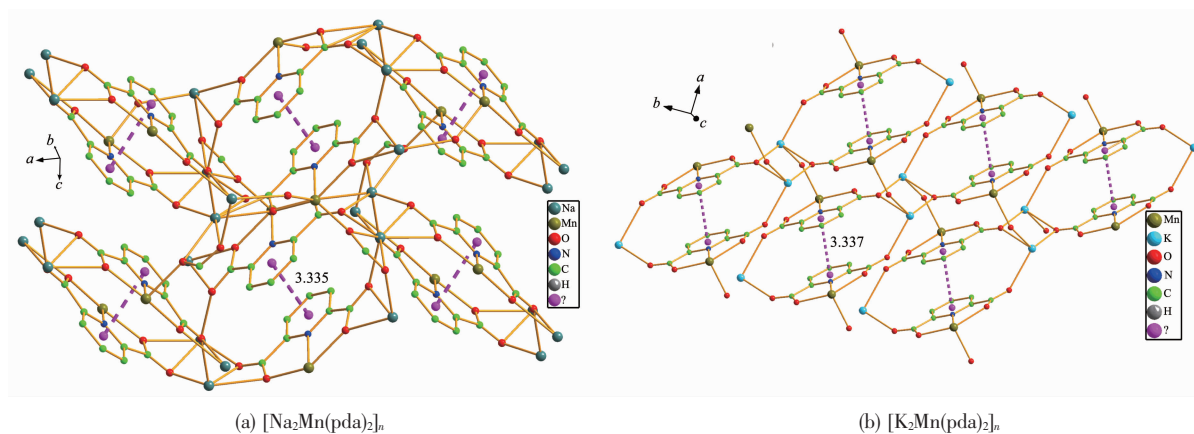


图 2 配位聚合物的堆积结构图

Fig.2 Packing diagram of coordination polymer

图 3 配位聚合物的 π - π 堆积作用图Fig.3 π - π stacking interaction diagram of coordination polymer

(2 个吡啶环中心间的距离分别为 0.333 5 和 0.333 7 nm, 见图 3), 说明在配位聚合物中芳香苯基间存在较强的 π - π 堆积作用力, 增加了其稳定性。

2.3 IR 光谱

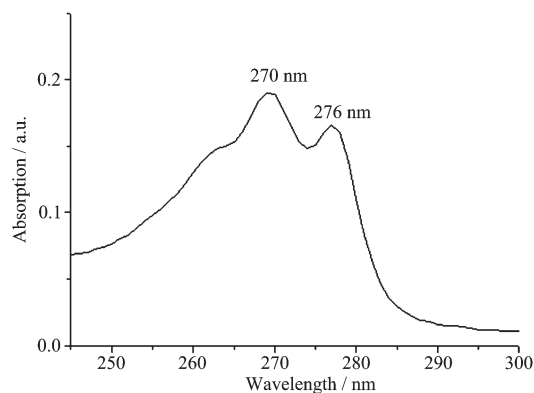
1 和 **2** 的红外光谱分别在 1 625 (vs), 1 611 cm^{-1} (s) 观察到归属 CO_2^- 的反对称伸缩振动; 分别在 1 542(vs), 1 475(vs) 和 1 429 cm^{-1} (s), 1 379 cm^{-1} (s) 有芳环的骨架振动。可以看出 2 个配合物的红外谱图有明显的不同, 这进一步说明 **1** 和 **2** 的对称性不同。此外在 3 200~3 450 cm^{-1} 均没有发现属于氢键的宽、强振动峰, 说明所得到的配合物不存在氢键作用, 进一步说明不存在没有配位的 OH^- 以及水分子。

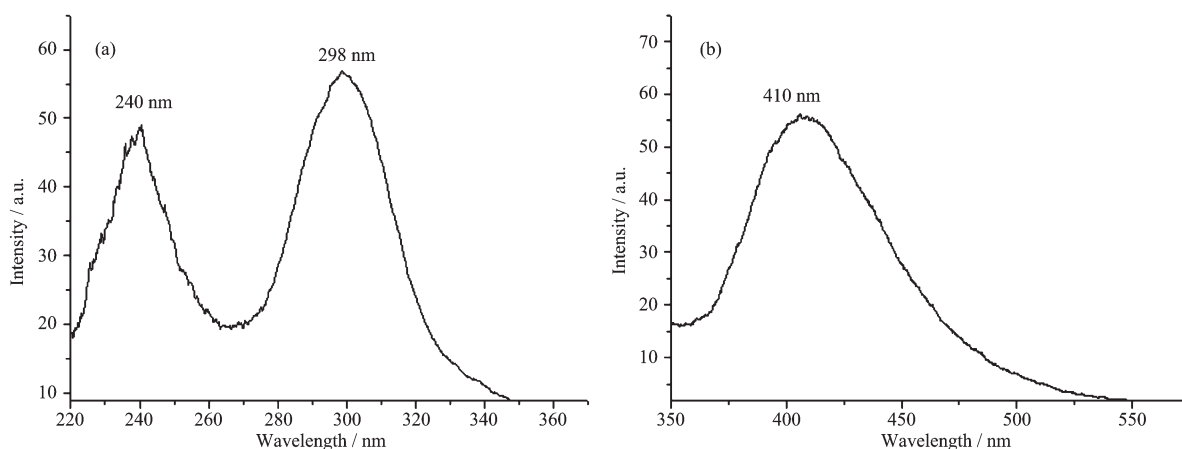
2.4 光谱研究

室温测定了 **1** 的紫外-可见光谱和荧光光谱。**1** 水溶液 ($10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的紫外-可见光谱见图 4, 在

250~290 nm 附近出现一较宽的吸收谱带, 最大吸收峰与配体相比出现明显的红移, 这可以归属为 π - π^* 跃迁。

选择 410 nm 为发射波长, 得到 **1** 水溶液 (10^{-5}

图 4 配位聚合物 **1** 水溶液的紫外-可见光谱Fig.4 UV-Vis spectrum of aqueous solution of **1**

图 5 配位聚合物 **1** 的(a)激发光谱和(b)发射光谱Fig.5 (a) Excitation spectrum and (b) Emission spectrum for aqueous solution of **1** at room temperature

mol·L⁻¹)的荧光激发光谱图(见图 5a)。以 298 nm 为最佳激发波长,得到发射扫描图谱,在 410 nm 处出现最大发射波长(图 5b),这可以归属于配体 pda²⁻的 π - π 跃迁荧光发射。

2.5 热稳定性

1 在 10 °C·min⁻¹ 的升温速度和氮气氛下,120~150 °C失重 7.5%,这可能是在空气中吸水所致,**1** 和 **2** 均易潮解也验证了这一点。失水后在 460 °C观察到再次失重,说明 **1** 具有较高的热稳定性,而含水 [Na₂Mn(pda)₂(H₂O)₂] 在 130 °C时会失去 2 个配位水分子^[10];不含 Na⁺的 [Mn₂(pda)₂(H₂O)₃] 在 180 °C失去配位水^[11],在 362 °C就开始分解。此外,对 **3** 和 **4** 的热重分析结果显示,含 Na⁺配合物 **3** 在 398 °C开始出现明显的失重,而不含 Na⁺配合物 **4** 在 350 °C就开始出现明显的失重。这些都说明 Na⁺, K⁺ 的参与增加了配合物的热稳定性。我们观察到 **1** 和 **2** 的晶体在空气中易于潮解而坍塌,而 [K₂Mn(pda)₂(H₂O)₇]^[5], [Na₂Mn(pda)₂(H₂O)₂]^[10], [Mn₂(pda)₂(H₂O)₃]^[11] 难溶于水,所以在空气中晶体很稳定。同样 [Mn(pic)₂]_n 难溶于水,而 [NaMn(pic)₃]_n 易溶于水。说明 Na⁺ 的参与对结构以及热稳定性和溶解性能都有明显的改变。因此 [Na₂Mn(pda)₂]_n, [K₂Mn(pda)₂]_n 和 [NaMn(pic)₃]_n 晶体只能在非水溶剂中得到。而已往报道的 Mn(II) 与 H₂pda 形成的配位聚合物几乎都是在水/醇混合溶剂中获得的,故在结构中都含有多个水分子。

2.6 金属离子的半径和电荷对配合物构建的影响

用钠盐(如 NaClO₄^[4]或 NaCl 或 Nadca)与 Mn(Ac)₂·4H₂O、picH 和 *N*-*n*-Bu₄MnO₄ 进行水热合成均易得到 [NaMn(pic)₃]_n 晶体,而分别用 KCl、Li₂CO₃、LiNO₃、Mg(NO₃)₂、CaCO₃ 以及 La(NO₃)₃ 替代钠盐,在不同 pH

条件下进行水热合成都只能得到 [Mn(pic)₂]_n。说明在 Mn²⁺ 与 picH 的体系中只有 Na⁺ 的半径和电荷可构成稳定性比 [Mn(pic)₂]_n 更高的 Na/Mn 混合金属配合物 [NaMn(pic)₃]_n。相应金属离子半径大小顺序为: Li⁺ (0.60) ≈ Mg²⁺ (0.65) < Na⁺ (0.95) ≈ Ca²⁺ (0.99) < La³⁺ (1.15) < K⁺ (1.33)^[12], 说明在金属配位聚合物的构建中具有与大环配合物类似的特殊选择性,即与三维孔径的匹配程度决定。Li⁺ 半径偏小,而 K⁺ 偏大都不易形成稳定的混合金属配位聚合物。Ca²⁺ 的半径虽与 Na⁺ 接近,由于电荷不同,所形成的配合物的组成和结构也会有很大差异,故此条件下也无法获得相应的混合金属配位聚合物。

同样分别用 KOH、NaOH、LiOH 与 H₂pda 在上述类似条件下只能得到组成类似的 Na/Mn 和 K/Mn 混合金属配位聚合物。这与 Na⁺, K⁺ 的电荷相近,配位数均易为 6 有关。但由于半径不同,配合物的组成类型虽相同,其对称性和堆积方式确有明显的差异。**1** 属于正交系, *Pnna* 空间群;**2** 则属于单斜系, *P21/n* 空间群。Li⁺ 由于半径小,配位数大多为 4,且半径不匹配,所以难以形成类似组成和结构的配合物。

这些结果证实,s 区金属离子的半径和电荷对金属配位聚合物结构的构建和稳定性都有很大的影响。也进一步说明构建稳定的金属配位聚合物对于阳离子的高度选择性。

参考文献:

- [1] Mulfort K L, Hupp J T. *Inorg. Chem.*, **2008**, *47* (18):7936-7938

- [2] Rowsell J L C, Yaghi O M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**(4): 1304-1315
- [3] Zhou W, Wu H, Yildirim T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**,**130**: 15268-15269
- [4] XU Min(徐敏), LÜ Yin-Jie(吕英杰), DONG Wen(董文), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(5):827-830
- [5] Zhang X F, Zhu H P, Liu Q T, et al. *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **2003**,**76**:301-304
- [6] Tan X S, Ma Z S, Shi N C, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**:2735-2738
- [7] SHI Wei(施伟), XU Ying-Kai(徐英凯), WANG Hong-Mei(王红梅), et al. *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2003**,**24**(3):516-518
- [8] Vincent J B, Chang H R, Folting K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**,**109**:5703-5711
- [9] Huang D G, Wang W G, Zhang X F, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**:1454-1464
- [10] Xie C Z, Yu B, Wang X Q, et al. *J. Coord. Chem.*, **2006**,**59** (18):2005-2014
- [11] Wei Y L, Hou H W, Li L K, et al. *Crystal Growth Design*, **2005**,**5**(4):1405-1413
- [12] Winkler H G F, Translated By Shao Ke-Zhong(邵克忠). *The Crystal Structure and Crystal Property*(晶体构造和晶体性质). Beijing: Science Press, **1960**:337-340