

模板分子诱导的微孔镧系-2-羧基肉桂酸超分子配合物的合成与结构

孙长艳* 李 杨 李文军 车 平

(功能分子与晶态材料科学与应用北京市重点实验室, 北京科技大学化学与生物工程学院, 北京 100083)

摘要: 由水热法合成了 2 个微孔镧系超分子配合物 $[\text{Ln}(\text{CCA})(\text{OH})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot n(\text{phen}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Yb}, \mathbf{1}; \text{Er}, \mathbf{2}; \text{H}_2\text{CCA}=2\text{-羧基肉桂酸}; \text{phen}=1, 10\text{-菲啰啉}$), 并用元素分析、IR 及 X-射线单晶衍射对其进行了表征。晶体结构研究表明, 2 个配合物都是由配体 2-羧基肉桂酸连接而形成的一维双链结构, 该链状结构通过氢键和 $\pi\text{-}\pi$ 堆积作用扩展为具有微孔结构的超分子。1, 10-菲啰啉在微孔结构的形成过程中起到了模板剂的作用。

关键词: 2-羧基肉桂酸; 镧系金属配合物; 微孔结构; 模板分子

中图分类号: O614.346; O614.344

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)10-2140-05

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.318

Templating Synthesis and Structures of Microporous Lanthanide Supramolecular Complexes Based on 2-Carboxycinnamic Acid

SUN Chang-Yan* LI Yang LI Wen-Jun CHE Ping

(Beijing Key Laboratory for Science and Application of Functional Molecular and Crystalline Materials,
School of Chemistry and Biological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Two microporous lanthanide supramolecular complexes $[\text{Ln}(\text{CCA})(\text{OH})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot n(\text{phen}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Yb}, \mathbf{1}; \text{Er}, \mathbf{2}; \text{H}_2\text{CCA}=2\text{-carboxycinnamic acid}; \text{phen}=1, 10\text{-phenanthraline}$) were obtained through hydrothermal reaction and characterized by elemental analysis, IR and single-crystal X-ray diffraction. The results show that the two complexes are isostructural and in the two complexes, dinuclear $\text{Ln}_2(\text{OH})_2$ units are linked by CCA^{2-} ligands to form 1D infinite double-stranded chains. There are two kinds of phen ligands. One adopts a chelating-bidentate coordination mode, the other is not involved in the coordination and acts as templating ligands, which leads to the formation of supramolecular networks with microporous structures. CCDC: 917027, $\mathbf{1}$; 917028, $\mathbf{2}$.

Key words: 2-carboxycinnamic acid; lanthanide complex; microporous structure; template

0 引 言

近年来, 具有微孔结构的配合物成为配位化学和材料化学的研究热点, 这是因为该类配合物不仅具有丰富多彩的结构, 而且在催化、吸附、分离等方面都具有潜在的应用前景^[1-4]。深入研究微孔结构形成过程的影响因素以及其影响机理, 能够为微孔结构配合物的定向设计和可控合成提供指导。影响配

合物结构的最主要的因素是金属离子和有机配体的性质, 除此以外, 反应物比例^[5-6]、反应温度^[7-8]、反应 pH ^[9-10]、反应溶剂^[11-12]、模板分子^[13-14]等也会对配合物的结构产生重要的影响。其中, 模板分子的引入往往会占据孔道, 避免结构穿插, 有利于微孔结构的形成。但是, 关于引入模板分子构筑微孔结构的配合物方面的报道仍然较少。

镧系金属离子因为配位数较高, 配位几何构型

收稿日期: 2012-12-28。收修改稿日期: 2013-06-16。

国家自然科学基金(No.21101013), 中央高校基本科研业务费专项资金(No.FRF-SD-13-002B)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: cysun@ustb.edu.cn

多变,不容易形成微孔结构的配合物。但是镧系金属离子具有特殊的光学和磁学性质,将它们引入配合物中,有可能获得同时具有微孔结构和光学或磁学性质的复合多功能材料。因此,用镧系金属离子构筑微孔配合物也受到了人们的关注。考虑到镧系金属离子属于硬酸,容易和含氧原子的配体配位,用来构筑镧系配合物的配体常选用二元羧酸或多羧酸配体,如对苯二甲酸^[15-16]、2,6-吡啶二甲酸^[17-18]、吡嗪四甲酸^[19-20]。2-羧基肉桂酸含有 2 个不对称的羧基,其中长臂的羧基可以在一定的角度范围内旋转,容易得到螺旋结构,已经被成功的用于构筑各种过渡金属配合物^[21-26]。但是到目前为止,还没有关于 2-羧基肉桂酸镧系配合物的报道。因此,本论文选取 2-羧基肉桂酸为配体,并引入 1,10-菲罗啉作为辅助配体,与镧系金属离子反应,成功合成了两个镧系超分子配合物 $[\text{Ln}(\text{CCA})(\text{OH})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot n(\text{phen}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Yb}, \mathbf{1}; \text{Er}, \mathbf{2}$)。晶体结构测定表明该配合物具有微孔结构。1,10-菲罗啉在其中起到了模板作用。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

所用试剂均为市售分析纯试剂。红外光谱使用 Nicolet Avatar 360 FT-IR 红外光谱仪(KBr 压片, cm^{-1} 为单位); 晶体结构测定使用 Bruker SMART 1000 CCD 单晶衍射仪在常温下收集衍射数据;元素分析采用 Elementar Vario EL 元素分析仪;热稳定性采用 TGA-SDTA 851e 热重分析仪(空气气氛,升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)。

1.2 配合物的合成

将 $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.039 g, 0.1 mmol), H_2CCA (0.020 g, 0.1 mmol), $\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.042 g, 0.2 mmol), NaOH 水溶液 (0.15 mL, $0.65\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 5 mL 去离子水混合,置于 25 mL 聚四氟乙烯内胆的密封不锈钢反应釜中,在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 3 d 后缓慢降至室温。过滤得到无色块状晶体,分别用去离子水和乙醇洗涤,自然干燥,得配合物 **1**:产量 0.021 g (27.0%)。元素分析计算值 $\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_7\text{Yb}$ (%):C, 52.53;H, 3.48;N, 7.21;测定值(%):C, 52.66;H, 3.52;N, 7.23。主要的红外吸收峰 (KBr 压片, cm^{-1}): 3 449 (m), 1 644 (w), 1 581(s), 1 544 (m), 1 518 (m), 1 482 (w), 1 426 (s), 1 413(s), 1 348(m), 1 284(w), 1 135(w), 1 080(w), 972(m), 842 (m), 764(m), 729(s)。

配合物 **2** 的合成过程与配合物 **1** 相似,只是用 $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 代替 $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 得粉色块状晶体,产量 0.020 g (25.9 %)。元素分析计算值 $\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_7\text{Er}$ (%):C, 52.95;H, 3.50;N, 7.27;测定值(%):C, 52.87;H, 3.64;N, 7.32。主要的红外吸收峰 (KBr 压片, cm^{-1}): 3 549 (m), 3 449 (m), 1 647 (w), 1 579 (s), 1 544 (m), 1 512 (m), 1 485 (w), 1 425 (s), 1 391 (s), 1 350 (m), 1 286 (w), 1 138 (w), 1 083 (w), 975 (m), 841 (m), 769 (m), 727(s)。

1.3 配合物晶体结构的测定

将挑选出的单晶置于 Bruker SMART 1000 CCD 单晶衍射仪上,用经石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.071\text{ }073\text{ nm}$),以 φ - ω 扫描方式收集衍射点。晶体结构用直接法解出^[27],结构解析及修正程序为 SHELX-97^[28],所有非氢原子均从差值傅里叶图中确定并对其原子坐标和各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正;所有氢原子均为理论加氢。配合物 **1** 和 **2** 的晶体学数据列于表 1 中,主要的键长和键角数据列于表 2 中。

CCDC:917027, **1**;917028, **2**。

表 1 配合物 **1** 和 **2** 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of complexes **1** and **2**

	1	2
Chemical formula	$\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_7\text{Yb}$	$\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_7\text{Er}$
Formula weight	776.64	770.86
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a / nm	1.174 4(1)	1.174 8(1)
b / nm	1.215 5(1)	1.214 9(1)
c / nm	1.273 6(1)	1.280 5(1)
$\alpha / (^\circ)$	106.368(1)	106.587(2)
$\beta / (^\circ)$	111.032(1)	110.981(2)
$\gamma / (^\circ)$	104.658(2)	104.562(2)
V / nm^3	1.495 4(2)	1.502 2(3)
Z	2	2
$F(000)$	772	766
$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.727	1.704
μ / mm^{-1}	3.185	2.851
θ range / $(^\circ)$	1.88 to 26.39	1.87 to 26.40
Reflections collected / unique	8 500 / 6 015	8 527 / 6 036
GOF	1.061	1.054
R_{int}	0.016 8	0.019 9
Final R indices	$R_1=0.025\text{ }1$	$R_1=0.029\text{ }9$
$(I>2\sigma(I))$	$wR_2=0.062\text{ }1$	$wR_2=0.072\text{ }6$

表 2 配合物 1 和 2 的主要键长和键角

Table 2 Selected bond distances (nm) and bond angles ($^{\circ}$) of complexes 1 and 2

1					
Yb(1)-O(1)	0.236 9(3)	Yb(1)-O(5)	0.232 1(3)	Yb(1)-N(1)	0.253 2(3)
Yb(1)-O(2)	0.244 8(2)	Yb(1)-O(6)	0.220 9(2)	Yb(1)-N(2)	0.253 3(3)
Yb(1)-O(4)#2	0.228 0(2)	Yb(1)-O(6)#1	0.222 0(2)		
O(1)-Yb(1)-O(2)	54.18(9)	O(5)-Yb(1)-O(1)	78.71(11)	O(6)-Yb(1)-N(1)	80.80(9)
O(1)-Yb(1)-N(1)	72.19(9)	O(5)-Yb(1)-O(2)	74.83(10)	O(6)-Yb(1)-N(2)	140.07(9)
O(1)-Yb(1)-N(2)	97.54(10)	O(5)-Yb(1)-N(1)	142.84(10)	O(6)#1-Yb(1)-O(1)	149.31(9)
O(2)-Yb(1)-N(1)	104.68(9)	O(5)-Yb(1)-N(2)	143.36(10)	O(6)#1-Yb(1)-O(2)	149.81(9)
O(2)-Yb(1)-N(2)	73.77(9)	O(6)-Yb(1)-O(1)	90.07(9)	O(6)#1-Yb(1)-O(4)#2	80.89(8)
O(4)#2-Yb(1)-O(1)	129.40(8)	O(6)-Yb(1)-O(2)	137.68(8)	O(6)#1-Yb(1)-O(5)	119.31(10)
O(4)#2-Yb(1)-O(2)	77.12(9)	O(6)-Yb(1)-O(4)#2	124.46(9)	O(6)#1-Yb(1)-N(1)	80.14(9)
O(4)#2-Yb(1)-O(5)	75.84(10)	O(6)-Yb(1)-O(5)	76.57(9)	O(6)#1-Yb(1)-N(2)	82.02(9)
O(4)#2-Yb(1)-N(1)	141.08(9)	O(6)-Yb(1)-O(6)#1	72.31(10)	N(1)-Yb(1)-N(2)	64.76(9)
O(4)#2-Yb(1)-N(2)	79.17(10)				
2					
Er(1)-O(1)	0.238 5(3)	Er(1)-O(5)	0.234 0(3)	Er(1)-N(1)	0.255 0(3)
Er(1)-O(2)	0.247 0(3)	Er(1)-O(6)	0.223 2(3)	Er(1)-N(2)	0.254 5(3)
Er(1)-O(4)#2	0.229 3(3)	Er(1)-O(6)#1	0.224 5(3)		
O(1)-Er(1)-O(2)	53.75(10)	O(5)-Er(1)-O(1)	79.13(12)	O(6)-Er(1)-N(2)	139.74(11)
O(1)-Er(1)-N(1)	72.47(10)	O(5)-Er(1)-O(2)	74.86(12)	O(6)-Er(1)-N(1)	80.68(11)
O(1)-Er(1)-N(2)	96.65(12)	O(5)-Er(1)-N(1)	143.10(11)	O(6)#1-Er(1)-O(1)	149.43(10)
O(2)-Er(1)-N(1)	105.07(11)	O(5)-Er(1)-N(2)	143.64(12)	O(6)#1-Er(1)-O(2)	149.46(10)
O(2)-Er(1)-N(2)	73.83(11)	O(6)-Er(1)-O(1)	90.84(11)	O(6)#1-Er(1)-O(4)#2	81.10(10)
O(4)#2-Er(1)-O(1)	128.91(10)	O(6)-Er(1)-O(2)	137.84(9)	O(6)#1-Er(1)-O(5)	119.67(12)
O(4)#2-Er(1)-O(2)	77.01(10)	O(6)-Er(1)-O(4)#2	124.14(11)	O(6)#1-Er(1)-N(1)	79.50(10)
O(4)#2-Er(1)-O(5)	75.38(11)	O(6)-Er(1)-O(5)	76.62(11)	O(6)#1-Er(1)-N(2)	81.65(10)
O(4)#2-Er(1)-N(1)	141.35(11)	O(6)-Er(1)-O(6)#1	72.52(11)	N(2)-Er(1)-N(1)	64.35(11)
O(4)#2-Er(1)-N(2)	79.99(11)				

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

#2: $-x+1, -y, -z+1$.

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

单晶结构分析表明,配合物 **1** 和 **2** 是同构的,下面仅以配合物 **1** 为例讨论其结构。在配合物 **1** 中只有一种配位环境的 Yb(III) 离子,如图 1 所示,Yb(III) 离子位于八配位的四方反棱柱中心。每个 Yb(III) 离子与 6 个氧原子以及 2 个氮原子配位。其中,3 个氧原子来自于 2 个 CCA²⁻ 配体的羧基 (O1, O2 和 O4#2), 3 个氧原子来自于 2 个羟基 (O6 和 O6#1) 和 1 个配位水分子 (O5), 而 2 个氮原子来自于 1 个螯合

的 1,10-菲啰啉分子 (N1 和 N2)。O1、O2、N1 和 N2 构成的平面与 O4#2、O5、O6 和 O6#1 构成的平面夹角仅为 3.9°。Yb-N 平均键长 0.253 3 nm, 大于 Yb-O 平均键长 (0.230 8 nm)。

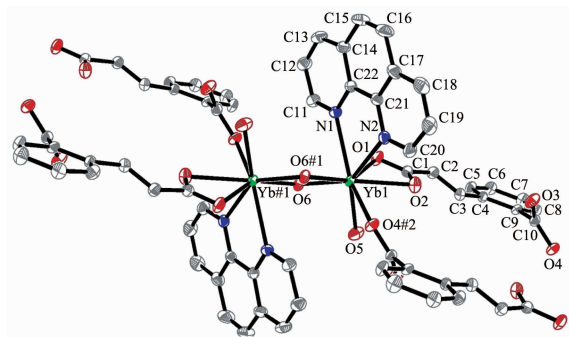
在配合物 **1** 中,羟基以桥连双齿配位,由两个羟基桥联的双核单元 [Yb₂(OH)₂] 可以看作是其最小构筑单元 (见图 1), 其中 Yb...Yb 距离为 0.357 6 nm。CCA²⁻ 配体采取三齿配位模式,长臂羧基以螯合双齿配位,短臂羧基以单齿配位。CCA²⁻ 配体将这些最小构筑单元连接起来,形成沿 *c* 轴方向的一维双链结构,如图 2 所示。1,10-菲啰啉分子位于链的上

表 3 配合物 1 和 2 中的氢键数据

Table 3 Hydrogen bond geometry in complexes 1 and 2

D-H...A	<i>d</i> (D-H)/nm	<i>d</i> (H...A) /nm	<i>d</i> (D...A) /nm	∠DHA / (°)
O5-H5A...N4#1	0.085 2	0.195 6	0.275 9	156.53
O5-H5B...O3#2	0.085 6	0.186 8	0.271 2	168.71
O7-H7A...O3#2	0.085 2	0.212 1	0.295 4	165.88
O7-H7B...O2#2	0.085 4	0.209 5	0.291 7	161.46

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



Symmetry codes: #1: $-x+2, -y+2, -z$; #2: $-x+2, -y+2, -z+1$; Thermal ellipsoids were drawn at the 30% level; All hydrogen atoms and free phen and crystal water ligands were omitted for clarity

图 1 配合物 1 中 Yb(III)离子的配位环境

Fig.1 Coordination environment of Yb(III) ion in complex 1

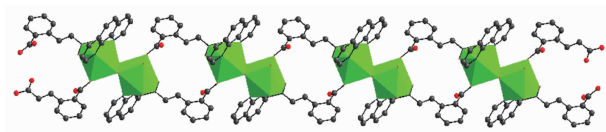
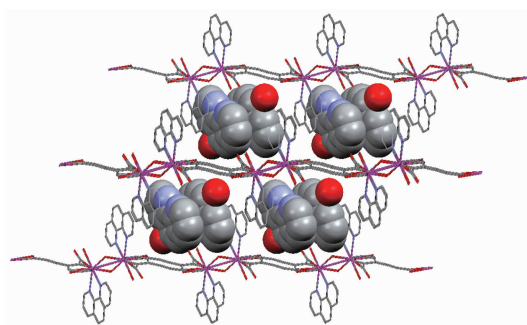
图 2 配合物 1 中沿 *c* 轴方向的一维双链结构

Fig.2 1D double-stranded chains in complex 1

下两侧。链间 1,10-菲啰啉分子所在的平面相互平行,且面间距为 0.370 nm,显示了 π - π 堆积作用的存在。CCA²⁻配体的羧基氧原子与配位水分子之间形成氢键,O5...O3#2 距离为 0.271 2 nm。正是这些氢键和 π - π 堆积作用将一维链连成了三维微孔超分子网络结构(见图 3)。配合物 1 中有两种类型的 1,10-菲啰啉分子,一种以螯合双齿参与配位,另一种不参与配位,与晶格水分子一起位于孔道中。游离的 1,10-菲啰啉分子所在的平面相互平行,且面间距为 0.351 nm,说明也存在 π - π 堆积作用,它们对于微孔超分子结构的形成起到了模板作用。配合物中的羧基氧原子和 1,10-菲啰啉的氮原子都是潜在的氢键受体,配位水和晶格水分子都是潜在的氢键给体,实际上它们都参与形成了氢键。O7...O2#2

距离为 0.291 7 nm,O7...O3#2 距离为 0.295 4 nm,O5...N4#1 距离为 0.275 9 nm。这些氢键的形成使得超分子结构更加稳定。详细的氢键数据列于表 3。



Viewed along the *b* axis, the space-filling diagram representing free phen and water molecules

图 3 配合物 1 的三维微孔超分子网络结构

Fig.3 3D microporous network of complex 1

2.2 配合物的热稳定性

标题配合物在空气中稳定,不溶于通常的溶剂如水、乙醇和丙酮。为了研究标题配合物的热稳定性,测定了两个配合物的热重分析曲线。结果显示两个配合物具有相似的热分解过程,都只经历一次失重过程。加热到 156 和 125 °C 时,两个配合物分别开始分解。在失去晶格中的 1,10-菲啰啉和水的同时,骨架结构就发生崩塌。这也进一步说明了游离的 1,10-菲啰啉在微孔结构的形成中起到了模板作用。

参考文献:

- [1] Fernandez C A, Liu J, Thallapally P K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**,**134**:9046-9049
- [2] Wee L H, Wiktor C, Turner S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**,**134**:10911-10919
- [3] Soubeyrand-Lenoir E, Vagner C, Yoon J W, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**,**134**:10174-10181
- [4] Jiang L, Meng X R, Xiang H, et al. *Inorg. Chem.*, **2012**,**51**: 1874-1880

- [5] Gao Q, Xie Y B, Li J R, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2012**,**12**: 281-288
- [6] Hutchinson D J, Hanton L R, Stephen S C. *Inorg. Chem.*, **2011**,**50**:7637-7649
- [7] Zuo Y, Fang M, Xiong G, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2012**,**12**: 3917-3926
- [8] Hu T L, Tao Y, Chang Z, et al. *Inorg. Chem.*, **2011**,**50**:10994-11003
- [9] Wu H, Yang J, Liu Y Y, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2012**,**12**: 2272-2276
- [10] Sun D, Wei Z H, Yang C F, et al. *CrystEngComm*, **2011**,**13**: 1591-1601
- [11] Li L N, Wang S Y, Chen T L, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2012**,**12**:4109-4115
- [12] Lan Y Q, Jiang H L, Li S L, et al. *Inorg. Chem.*, **2012**,**51**: 7484-7491
- [13] Su C Y, Cai Y P, Chen C L, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**,**41**:3371-3375
- [14] Liu F J, Sun D, Hao H J, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2012**, **12**:354-361
- [15] Chen K, Dong D P, Sun Z G, et al. *Dalton Trans.*, **2012**,**41** (36):10948-10956
- [16] Chen L, Huang L, Zhang D, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2012**,**21**:182-185
- [17] Carr R, Evans N H, Parker D. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**,**41** (23):7673-7686
- [18] Bo Q B, Sun G X, Geng D L, *Inorg. Chem.*, **2010**,**49**:561-571
- [19] Quan Y P, Zhao L H, Yang A H, et al. *CrystEngComm.*, **2009**,**11**:1679-1685
- [20] ZHAI Bin(翟滨), YI Yong-Ling(伊勇玲), HAN Nan-Nan(韩楠楠), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2012**,**28**(12):2535-2539
- [21] Lei Z H, Cha Y E, Li X, et al. *J. Coord. Chem.*, **2012**,**65**(9): 1592-1599
- [22] Li X Y, Wang S S, Liu C B, et al. *Chin. J. Struct. Chem.*, **2011**,**30**(12):1803-1809
- [23] Huang Y, Yan B, Shao M. *J. Mol. Struct.*, **2009**,**919**(1-3): 185-188
- [24] Sun C Y, Zhou J, Jin L P. *J. Mol. Struct.*, **2007**,**843**(1-3):95-101
- [25] Sun C Y, Li L C, Jin L P. *Polyhedron*, **2006**,**25**:3017-3024
- [26] Li F, Ma Z, Wang Y L, et al. *CrystEngComm*, **2005**,**7**:569-574
- [27] Sheldrick G M. *SHELXS 97, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [28] Sheldrick G M. *SHELXL 97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.