

两个由 2,3,5-吡啶三酸构筑的三维网状配位聚合物的合成、晶体结构和性质研究

夏 军* 李田田 龚小林 郑春明

(天津工业大学环境与化学工程学院, 中空纤维膜材料与膜过程省部共建
国家重点实验室培育基地, 天津 300387)

摘要: 2,3,5-吡啶三酸在水热条件下分别与 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 反应, 得到了 2 种金属有机骨架(MOFs)配合物 $[\text{Mn}_{1.5}(\text{2,3,5-pt}(\text{H}_2\text{O})_4)_n](\mathbf{1})$ 和 $[\text{Co}_{1.5}(\text{2,3,5-pt}(\text{H}_2\text{O})_4)_n](\mathbf{2})$, 其中 2,3,5- H_3pta =2,3,5-吡啶三酸。利用元素分析、红外、热重和 X-射线单晶衍射分析进行了表征。分析结果表明 2 个配合物属于同构晶体; 晶系为单斜, 空间群为 $P2_1/c$, 其中, 吡啶三酸配体完全脱去 3 个质子, 并分别与 4 个六配位的金属离子相连, 在空间形成一种三维网络状结构。热重分析表明, 配合物 **1** 的稳定性要高于配合物 **2**。

关键词: 2,3,5-吡啶三酸; 金属有机骨架; 晶体结构; 热稳定性

中图分类号: O614.71⁺1; O614.81⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)07-1535-07

DOI: 10.11862/CJIC.2014.231

Synthesis, Crystal Structure and Properties of Two 3D Coordination Polymers with 2,3,5-Pyridinetricarboxylate

XIA Jun* LI Tian-Tian GONG Xiao-Lin ZHENG Chun-Ming

(School of Environmental and Chemical Engineering, State Key Laboratory of Hollow Fiber Membrane Materials and Processes, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract: Reactions of 2,3,5-pyridinetricarboxylic acid and $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ or $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ under hydrothermal conditions, yielded two new metal organic frameworks of $[\text{Mn}_{1.5}(\text{2,3,5-pt}(\text{H}_2\text{O})_4)_n](\mathbf{1})$ and $[\text{Co}_{1.5}(\text{2,3,5-pt}(\text{H}_2\text{O})_4)_n](\mathbf{2})$ (2,3,5- H_3pta =2,3,5-pyridinetricarboxylic acid), respectively, which have been structurally characterized by elemental analysis, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis and single-crystal X-ray diffraction. The results of structural analysis reveal that two complexes are isostructural which both crystallized in monoclinic system with space group of $P2_1/c$. In the complexes, 2,3,5-pyridinetricarboxylic acid ligand lost all three protons and connected with four 6-coordinated metal ions to form a kind of three dimensional framework. And the thermal gravimetric analysis has shown that the complex **1** is more stable than complex **2**. CCDC: 969088, **1**; 969087, **2**.

Key words: 2,3,5-pyridinetricarboxylic acid; metal organic framework; crystal structure; thermostability

近年来, 随着合成化学和多孔材料的发展, 金属-有机骨架材料(Metal Organic Frameworks, MOFs)

应运而生^[1-2]。MOFs 不但能够呈现出多种多样的新颖的拓扑结构, 而且在吸附、分离、催化、磁性材料

收稿日期: 2013-11-20。收修改稿日期: 2014-02-18。

国家自然科学基金(No.21101113, 51208357)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xiajun@tjpu.edu.cn

和发光材料等方面也都表现出潜在的应用价值^[3-6], 目前已经成为配位化学的一个重要研究领域。在设计与合成 MOFs 化合物时, 化学家们通常使用过渡金属作为中心离子, 一方面是因为过渡金属离子在与多数含氮、氧基的有机小分子的反应中都能显示出优异的配位能力; 另一方面也是因为许多过渡金属离子的价态及电子层结构能够使其配合物具有独特的光、电、磁和生物活性^[7-10], 有可能产生具有复合功能的 MOFs 材料。此外, 有机配体在构筑 MOFs 化合物中也将起到非常重要的作用, 选择合适的有机配体对于化合物的微观结构以及物理/化学性质都有积极的促进作用。例如, 吡啶多酸、吡嗪多酸以及吡唑多酸等杂环多酸就是构筑 MOFs 化合物的理想有机配体, 很多由它们构筑的配位聚合物也已经被报道^[11-14]。原因是: ① 这些有机分子能够提供多个配位原子参与配位, 包括羧基的氧原子以及杂环的氮原子, 能够与绝大多数过渡金属离子发生配位反应; ② 分子中刚性的五/六元环与能小范围扭曲的羧基共存, 将产生丰富多彩的配位模式; ③ 除配位键外, 这类配体还可能形成氢键以及 π - π 堆积等弱相互作用, 有利于产生新颖的结构; ④ 杂环的共轭结构及其电子的离域性, 可能对配合物的光、电性质产生重要的协同作用。因此, 我们围绕此类杂环多酸也积极开展工作, 并获得了一些有意思的结果^[15-16]。以这些工作为基础, 同时考虑到在配体中引入更多的羧基有可能对配合物的结构和性质产生意想不到的影响, 我们在本文中以 2,3,5-吡啶三酸为有机配体, 分别以 Co^{2+} 和 Mn^{2+} 为金属中心, 在水热条件下合成了 2 种同构的配位聚合物 $[\text{Mn}_{1.5}(\text{2,3,5-pta})(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ (**1**) 和 $[\text{Co}_{1.5}(\text{2,3,5-pta})(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ (**2**)。在此报道这两种配合物的合成、晶体结构及其热稳定性。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

X-射线单晶衍射采用德国 Bruker Smart Apex II CCD 单晶衍射仪测得; 以 KBr 压片法, 用 Nicolet 330 FT-IR 红外光谱仪在 $4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围内录得红外光谱图; 热重分析采用 Netzsch TG-209 热重分析仪(氮气氛, 升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$); 用 Vario EL CHNS-O 元素分析仪测得配合物的 C、H 和 N 含量; 2,3,5-吡啶三酸通过高锰酸钾氧化 2,3,5-三甲基吡啶的方法得到^[17]; 2,3,5-三甲基吡啶、醋酸锰

($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、醋酸钴($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)均为市售分析纯试剂, 未经处理直接使用。

1.2 配合物的合成

1.2.1 $[\text{Mn}_{1.5}(\text{2,3,5-pta})(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ (**1**) 的合成

将 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.024 5 g, 0.1 mmol), 2,3,5-吡啶三酸 (0.021 2 g, 0.1 mmol) 和蒸馏水 (8 mL) 混合搅拌 30 min, 然后转移到 15 mL 带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 密闭加热到 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 并保持 72 h 后, 缓慢降至室温, 将产物过滤并用蒸馏水洗涤 3 次, 得到配合物 **1** 的无色块状晶体, 产率 26% (基于金属 Mn)。元素分析计算值 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_{10}\text{Mn}_{1.5}(\%)$: C, 26.50; H, 2.80; N, 3.86; 测定值 (%): C, 26.39; H, 2.89; N, 3.81。主要的红外吸收峰 (KBr 压片, cm^{-1}): 3 547(m), 3 435(m), 1 600(s), 1 447(m), 1 414(m), 1 356(m), 1 162(w), 1 087(w), 940(w), 843(w), 810(w), 784(w), 704(w), 627(w), 524(m)。

1.2.2 $[\text{Co}_{1.5}(\text{2,3,5-pta})(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ (**2**) 的合成

配合物 **2** 的合成与配合物 **1** 的合成相似, 仅以 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 代替 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 得到配合物 **2** 的粉红色晶体, 产率: 33% (基于金属 Co)。元素分析计算值 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_{10}\text{Co}_{1.5}(\%)$: C, 26.07; H, 2.73; N, 3.80; 测定值 (%): C, 26.20; H, 2.68; N, 3.88。主要的红外吸收峰 (KBr 压片, cm^{-1}): 3 544(m), 3 426(m), 1 599(s), 1 449(m), 1 415(m), 1 354(m), 1 165(w), 1 089(w), 937(w), 846(w), 824(w), 784(w), 702(w), 631(w), 544(m)。

1.3 晶体的结构测定

分别选取尺寸大小合适的单晶 (见表 1) 置于 Bruker Smart Apex II CCD 单晶衍射仪上, 使用经石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$) 分别于 173 K (**1**) 和 293 K (**2**) 下在 $3.1^\circ<\theta<27.0^\circ$ (**1**) 和 $3.1^\circ<\theta<25.7^\circ$ (**2**) 范围内以 $\varphi\sim\omega$ 扫描方式收集配合物的衍射强度数据。全部强度数据均经 Lp 因子校正, 并进行了经验吸收校正, 2 个配合物的晶体结构都采用直接法解得, 通过多轮差值 Fourier 合成法找出全部非氢原子, 并对全部非氢原子坐标及各向异性热参数进行了全矩阵最小二乘法修正。值得注意的是, 配合物 **2** 的晶体属于孪晶, 其结构依据孪晶处理经验^[18]进行精修。吡啶环中的氢原子用理论加氢的方法得到, 水分子中的氢原子通过差值 Fourier 合成法找出。所有解析和精修均采用 SHELXTL 程序^[19]完成。表 1 给出了配合物 **1** 和 **2** 的晶体学数据。

表 1 配合物 1 和 2 的晶体学数据
Table 1 Crystal structure parameters of complexes 1 and 2

Empirical formula	C ₈ H ₁₀ NO ₁₀ Mn _{1.5} (1)	C ₈ H ₁₀ NO ₁₀ Co _{1.5} (2)
Formula weight	362.57	368.57
Temperature / K	173(2)	293(2)
Wavelength / nm	0.071 073	0.071 073
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / nm	1.313 17(3)	1.285 85(10)
<i>b</i> / nm	1.212 56(3)	1.198 73(10)
<i>c</i> / nm	0.781 19(2)	0.766 85(6)
β / (°)	99.734(2)	98.896(7)
<i>V</i> / nm ³	1.225 98(5)	1.167 79(16)
<i>Z</i>	4	4
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.964	2.096
<i>F</i> (000)	730	742
Crystal size / mm	0.12×0.1×0.1	0.12×0.1×0.1
θ range for data collection / (°)	3.13 to 27.00	3.18 to 25.68
μ / mm ⁻¹	1.622	2.212
Reflections collected / unique	5 220 / 2 622	2 214 / 2 214
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	2 622 / 0 / 195	2 214 / 0 / 188
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.047	1.041
Final <i>R</i> indices (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ =0.036 5, <i>wR</i> ₂ =0.097 2	<i>R</i> ₁ =0.061 2, <i>wR</i> ₂ =0.151 4
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ =0.045 0, <i>wR</i> ₂ =0.103 9	<i>R</i> ₁ =0.078 8, <i>wR</i> ₂ =0.170 9
Largest diff. peak and hole / (e ⁻ ·nm ⁻³)	823 and -353	1 452 and -1 223

CCDC:969088,1;969087,2。

2 结果与讨论

2.1 合成与红外光谱表征

2,3,5-吡啶三酸(2,3,5-H₃pta)作为一种三元酸在溶液中会分步解离,脱质子过程会分别产生 H₂pta⁻、Hpta²⁻和 pta³⁻ 3 种不同离子形式。这 3 种离子在一定条件下都有可能与金属离子发生配位反应。例如,王宏胜等在酸性条件下,以 2,3,5-H₃pta 为原料通过室温搅拌的方法获得了[Cu(H₂pta)₂(H₂O)₂]·2H₂O、[Zn₂(Hpta)₂(H₂O)₆]·4H₂O、[Ag(H₂pta)(H₂O)]_n 3 种配合物^[20]。在它们的结构中,2,3,5-吡啶三酸分别显示出 H₂pta⁻和 Hpta²⁻ 2 种脱质子形式。此外,我们发现在室温条件下许多过渡金属离子与 2,3,5-吡啶三酸之间的反应非常敏锐,通常在搅拌 0.5 h 之后就会出现大量沉淀,不利于配合物的单晶培养。这可能是下面 2 个因素共同造成的:(1) 2,3,5-吡啶三酸与金属离子的反应速度过快;(2) 产生的配合

物溶解度又比较小。而众所周知,水热合成会在反应釜内胆的密闭空间中自发的形成一种高温高压的环境,对一些配合物单晶的生长能够起到推动作用。而通过研究 2,3,5-吡啶三酸和过渡金属离子在不同条件下的水热反应,我们发现当反应的温度超过 160 ℃或者使用碱(氢氧化钠、三乙胺、吡啶等)调节溶液的 pH 值都会造成 2,3,5-吡啶三酸的分解,相应的分解产物为 3,5-吡啶二酸和草酸。因此,本文的水热反应温度被控制在 90 ℃,而溶液没有进行 pH 值的调节。

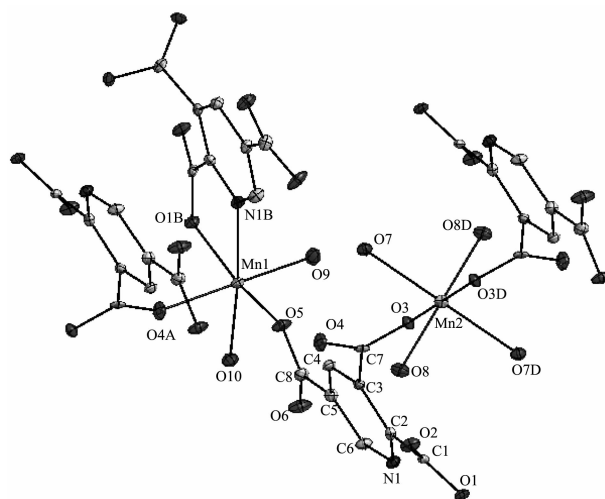
以 KBr 压片,400~4 000 cm⁻¹ 范围内测定了配合物的红外光谱。在配合物 1 和 2 的红外光谱中,红外吸收峰的形状、位置以及强度都具有非常高的相似性,也暗示了配合物 1 和 2 具有相似的分子结构。在 3 500~3 200 cm⁻¹ 范围内出现了中等强度的宽吸收峰,对应配合物中配位水的 ν_{OH} 的特征伸缩振动。而在 1 700 cm⁻¹ 左右并没有出现红外吸收峰,表明配合物中没有自由羧酸基团的存在^[21]。配合物

1 和 **2** 的最强吸收峰分别出现在 1 600 和 1 599 cm^{-1} , 归属于 2,3,5-吡啶三酸中羧基的反对称伸缩振动 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$; 而在 1 450~1 350 cm^{-1} 范围内(配合物 **1**: 1 447、1 414、1 356 cm^{-1} ; 配合物 **2**: 1 449、1 415、1 354 cm^{-1})出现的中等强度的三重峰, 对应 2,3,5-吡啶三酸中羧基的对称伸缩振动 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, 它们的出现也暗示了三酸中的 3 个羧基都参与了金属离子的配位。

2.2 配合物的晶体结构

与红外光谱分析结果相一致, 配合物 **1** 和 **2** 的 X-射线单晶衍射分析表明, 它们具有相似的分子结构, 在晶体学上属于同构配合物; 所属晶系为单斜晶系, 空间群为 $P2_1/c$, 它们的部分键长以及主要键角列于表 2。这里仅以配合物 **1** 为例, 详细描述它们的分子结构。配合物 **1** 中存在 2 种晶体学上独立的 Mn(II) 离子, Mn(1) 和 Mn(2), 如图 1 所示。它们都处于 1 个六配位的八面体环境中。在与 Mn(1) 配位的 N 及 5 个 O 原子中, 1 对 NO 原子, N(1B) 和 O(1B), 来自同 1 个 2,3,5-吡啶三酸分子中的吡啶环及其 2 位上的羧基, 配位形式为螯合模式; 另外 2 个 O 原子, O(4A) 和 O(5), 分别来自 2 个 2,3,5-吡啶三酸的 3 位和 5 位上的羧基; 剩余的 2 个氧原子, O(9) 和

O(10), 分属于 2 个水分子。Mn(1) 位于八面体的中心, N(1B)、O(4A)、O(9)、O(10) 和 Mn(1) 基本共面, 平均偏离度为 0.003 2 nm, 它们组成了八面体的赤道面, O(1B) 和 N(5) 位于八面体轴向的 2 个顶点, 到赤道面的距离分别为 0.220 8 与 0.205 8 nm, 相应的



Symmetry code: A: $-x+1, -y+1, -z+1/2$; B: $-x+1, y+1/2, -z+3/2$; D: $-x, -y+1, -z+1$

图 1 配合物 **1** 中锰(II)离子的配位环境

Fig.1 Coordination environment of Mn(II) ion in complex **1**

表 2 配合物 **1** 和 **2** 的部分键长及主要键角

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

1					
Mn(1)-O(5)	0.213 0(3)	Mn(1)-O(1B)	0.219 1(2)	Mn(1)-O(4A)	0.212 5(3)
Mn(1)-O(9)	0.215 8(2)	Mn(1)-O(10)	0.224 4(2)	Mn(1)-N(1B)	0.224 2(2)
Mn(2)-O(3)	0.212 0(2)	Mn(2)-O(8)	0.220 7(2)	Mn(2)-O(7)	0.228 2(2)
O(5)-Mn(1)-O(9)	94.52(8)	O(5)-Mn(1)-O(10)	94.02(8)	O(9)-Mn(1)-O(10)	91.81(8)
O(5)-Mn(1)-O(4A)	90.78(8)	O(5)-Mn(1)-N(2B)	91.26(8)	O(1B)-Mn(1)-O(9)	87.12(8)
O(3)-Mn(2)-O(8)	83.46(7)	O(3)-Mn(2)-O(7)	86.94(7)	O(3D)-Mn(2)-O(8)	96.54(7)
O(7)-Mn(2)-O(8)	85.33(7)	O(3D)-Mn(2)-O(7)	93.06(7)	O(8D)-Mn(2)-O(7)	94.67(7)
2					
Co(1)-O(7)	0.206 8(5)	Co(1)-O(1)	0.210 2(5)	Co(1)-O(8)	0.215 2(5)
Co(1)-N(1)	0.210 5(6)	Co(1)-O(3E)	0.250 6(6)	Co(1)-O(5C)	0.205 9(5)
Co(2)-O(10)	0.210 8(5)	Co(2)-O(4)	0.205 9(4)	Co(2)-O(9)	0.214 9(5)
O(7)-Co(1)-O(1)	86.47(2)	O(7)-Co(1)-N(1)	91.0(2)	O(1)-Co(1)-N(1)	78.7(2)
O(7)-Co(1)-O(8)	91.1(2)	O(1)-Co(1)-O(8)	95.64(2)	O(5C)-Co(1)-O(7)	94.3(2)
O(4)-Co(2)-O(9)	92.87(2)	O(4)-Co(2)-O(10)	95.82(2)	O(9)-Co(2)-O(10)	87.8(2)
O(4)-Co(2)-O(9F)	87.13(2)	O(10)-Co(2)-O(9F)	92.2(2)	O(4F)-Co(2)-O(10)	84.18(2)

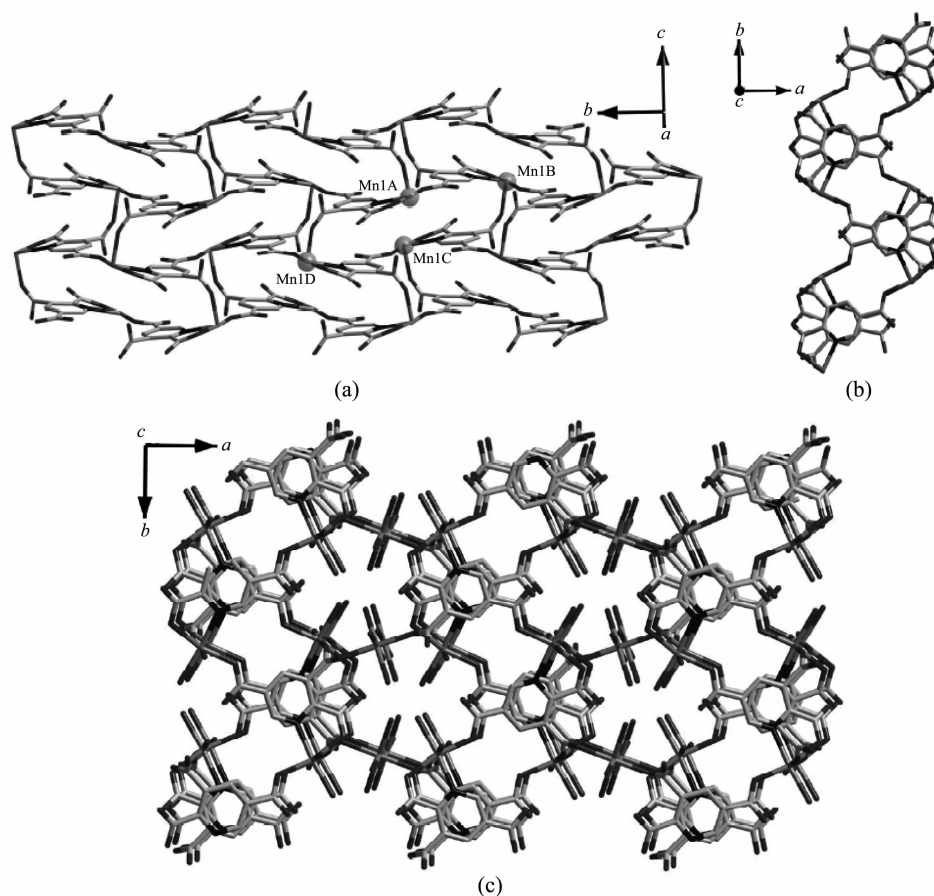
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: A: $-x+1, -y+1, -z+1/2$; B: $-x+1, y+1/2, -z+3/2$; C: $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$; D: $-x, -y+1, -z+1$; E: $x, -y+3/2, z+1/2$; F: $-x, -y+2, -z+1$.

轴面与赤道面的夹角为 88.2° , 故该几何构型是 1 个略微畸变的八面体, 相应键长为 $0.212\ 5(3)\sim 0.224\ 2(2)\text{ nm}$, 相应键角为 $87.12(8)^\circ\sim 94.52(8)^\circ$ 。Mn(2) 与 6 个氧原子配位, 其中, O(3) 及其对称操作产生的 O(3D), 来自吡啶三酸分子 3 位上的羧基; O(7), O(8) 及其对称相关的 O(7D), O(8D) 都由水分子提供。在这个 O6 的八面体环境中, Mn(1)、O(7)、O(7A)、O(8) 和 O(8A) 完全共面, 组成八面体赤道面, O(3) 和 O(3A) 位于八面体轴向的 2 个顶点, 到赤道面的距离皆是 $0.210\ 4\text{ nm}$, 相应的轴面与赤道面的夹角为 83° , 该八面体仍然是 1 个扭曲的构型, 相应键长为 $0.212\ 0(2)\sim 0.228\ 2(2)\text{ nm}$, 相应键角为 $83.46(7)^\circ\sim 96.54(7)^\circ$ 。

与之前报道的配合物不同, 2,3,5-吡啶三酸在配合物 **1** 中以完全脱质子的形式 pta^{3-} 参与配位, 显示出一种新颖的配位模式。其中, 吡啶 N 原子和 2

位羧基的 1 个 O 原子以整合形式参与配位, 3 位羧基的 2 个 O 原子分别与 2 个 Mn(II) 离子配位, 5 位羧基只有 1 个 O 原子参与配位。所以, 整个 pta^{3-} 显示出独特的 μ_4 桥连的 5 齿配位模式: $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1$ 。值得注意的是, 2 位, 3 位和 5 位的 3 个羧基 (COO^-) 与吡啶环间的二面角分别是: 19.3° , 71.6° 和 11.3° , 2 位和 5 位羧基与吡啶环的夹角较小, 可以粗略的认为它们在 1 个方向上, 而 3 位羧基与吡啶环的夹角非常大, 有垂直于吡啶环平面的趋势。该羧基独特的几何构型, 使其能够提供 2 个 O 原子分别与 2 个 Mn(II) 离子配位, 在构筑配合物 **1** 的三维框架结构中起到关键性作用。

在 bc 平面, 4 个相邻的 Mn(1) 原子, Mn(1A)、Mn(1B)、Mn(1C) 和 Mn(1D), 与 4 个 2,3,5-吡啶三酸相互连接构成晶体结构的基本构筑单元: $\text{Mn}_4(\text{pta})_4$, 如图 2a 所示。在此基本单元中, 4 个 pta 分子近似



Symmetry code: A: $-x+1, y-1/2, -z+3/2$; B: $x, y-1, z$; C: $x, -y+1/2, z-1/2$; D: $-x+1, -y+1, -z+1$

图 2 配合物 **1** 的 (a) Mn1 离子与 pta^{3-} 在 bc 平面内构成的二维波浪层结构; (b) ab 平面内二维结构的侧视图; (c) Mn2 离子桥连形成的三维结构

Fig.2 (a) View of the 2D undulated layer structure constructed with Mn1 and pta^{3-} in bc plane; (b) Sideview of the 2D net in ab plane; (c) View of the 3D framework via Mn2 bridges in ab plane complex **1**

垂直于 bc 面, 而彼此之间的二面分别为 0° 和 10.8° , 空间排列方向基本一致; 4 个 $\text{Mn}(1)$ 原子完全共面, 组成 1 个规则的平面四边形构型, 相应的 $\text{Mn}1 \cdots \text{Mn}1$ 距离为 $0.757\ 67\ (7)\ \text{nm}$ 和 $0.872\ 14\ (6)\ \text{nm}$, $\text{Mn}1\text{-Mn}1\text{-Mn}1$ 夹角为 47.7° 和 132.3° 。沿 b 轴方向, 相邻的 $\text{Mn}_4(\text{pta})_4$ 四边形平行排列, 并通过 pta 上 5 位羧基相连接; 沿 c 轴方向, 相邻的 $\text{Mn}_4(\text{pta})_4$ 四边形以 58.7° 的二面角交错排列, 彼此间通过共用 $\text{Mn}(\text{pta})$ 的形式相连接, 它们一起在 bc 平面延伸成 1 个二维的波浪层结构(图 2a、图 2b)。值得注意的是, 在整个分子中 $\text{Mn}(2)$ 原子相当于是一种 μ_2 桥连的配体, 它们在 ab 平面通过 pta 分子 3 位羧基的 $\text{O}(3)$ 原子将上述二维波浪层结构连接起来(图 2c), 最终形成一种有趣的三维框架结构。

2.3 配合物的热稳定性

在氮气氛的保护下, 以 $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率测定了配合物 **1** 和 **2** 在 $20\sim 800\ ^\circ\text{C}$ 范围内的 TG 图, 如图 3 所示。配合物 **1** 在室温到 $100\ ^\circ\text{C}$ 的范围内基本没有失重, 表明结构中不存在结晶水, 从 100 至 $190\ ^\circ\text{C}$ 配合物 **1** 逐渐失去 3 个配位水, 失重 14.27% (理论值 14.89%)。从 190 至 $380\ ^\circ\text{C}$ 配合物继续失去剩余的 1 个配位水, 失重 5.51% (理论值 4.96%)。值得注意的是, 此范围的 TG 图并没有出现明显的平台, 表明配合物 **1** 的三维金属有机骨架随着该水分子的失去而坍塌。 $380\ ^\circ\text{C}$ 以后, 有机骨架开始分解、矿化, $600\ ^\circ\text{C}$ 之后逐渐趋于恒重。与配合物 **1** 类似, 配合物 **2** 在室温到 $100\ ^\circ\text{C}$ 的范围内基本没有失重, 从 100 至 $190\ ^\circ\text{C}$ 逐渐失去 3 个配位水, 失重 14.95% (理论值 14.65%), 190 至 $300\ ^\circ\text{C}$ 配合物继续失去剩余的 1 个配位水, 同时伴随着金属有机骨架的坍塌,

失重 5.15% (理论值 4.88%), $300\ ^\circ\text{C}$ 开始有机骨架分解、矿化, $500\ ^\circ\text{C}$ 之后逐渐趋于恒重。因此, 配合物 **1** 的热稳定性要高于配合物 **2**。

3 结论

利用水热合成的方法, 以 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 2,3,5-吡啶三酸为原料, 成功获得了 2 个金属有机骨架配合物 $[\text{Mn}_{1.5}(\text{2,3,5-pta})(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ (**1**) 和 $[\text{Co}_{1.5}(\text{2,3,5-pta})(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ (**2**)。单晶结构分析表明, 2 种配合物具有相似的分子结构: 2,3,5-吡啶三酸完全脱质子, 显示出独特的 μ_4 桥连的 5 齿配位模式, 将 $2/3$ 的金属离子连接形成二维的波浪层结构, 在通过剩余的起 μ_2 桥连作用的金属离子, 将二维的波浪层结构延伸形成规则的三维框架结构。热重分析表明, 配合物 **1** 和 **2** 具有类似的失重行为, 但是 **1** 表现出相对更高的热稳定性。

参考文献:

- [1] Farha O K, Hupp J T. *Acc. Chem. Res.*, **2010**, **43**:1166-1175
- [2] Videnova-Adrabinska V. *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, **251**:1987-2016
- [3] Chen B L, Xiang S C, Qian G D. *Acc. Chem. Res.*, **2010**, **43**:1115-1124
- [4] Lee J Y, Farha O K, Roberts J, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, **38**:1450-1459
- [5] Sanchez C, Julian B, Belleville P, et al. *J. Mater. Chem.*, **2005**, **15**:3559-3592
- [6] LI Zhong-Yue(李忠月), LIU Kun(刘昆), ZHANG Yun-Xing(张运兴), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2012**, **28**(4):710-714
- [7] Aromi G, Brechin E K. *Single-Molecule Magnets and Related Phenomena*. Berlin: Springer-Verlag, **2006**:1-67
- [8] Puntoriero F, La-Ganga G, Sartorel A, et al. *Chem. Commun.*, **2010**, **46**:4725-4727
- [9] Sato O, Cui A L, Matsuda R, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2007**, **40**:361-369
- [10] XUE Shu-Ping(薛淑萍), WANG Hai-Juan(王海娟). *Chinese J. Appl. Chem.* (应用化学), **2013**, **30**(3):305-309
- [11] Pointillart F, Bourdolle A, Cauchy T, et al. *Inorg. Chem.*, **2012**, **51**:978-984
- [12] ZUO Luo(左铎), FENG Jian-Hua(冯建华), GUO Li(郭莉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2013**, **29**(9):1979-1984
- [13] Masci B, Pasquale S, Thuery P. *Cryst. Growth Des.*, **2010**, **10**:2004-2010

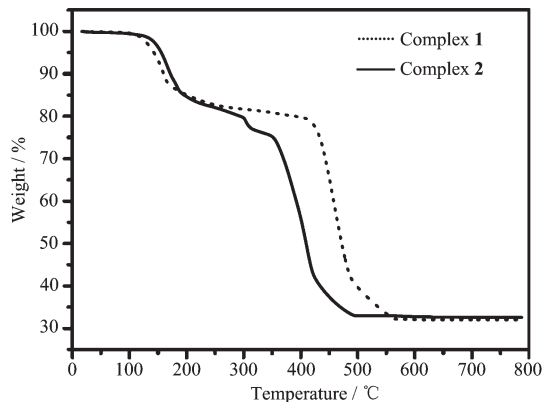


图3 配合物 **1** 和 **2** 的热重分析图

Fig.3 Thermogravimetric analysis curve of the complexes **1** and **2**

- [14]Zhou X H, Peng Y H, Du X D, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2009**,**9**:10281035
- [15]Xia J, Zhao B, Wang H S, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**,**46**: 3450-3458
- [16]Wang H S, Shi W, Xia J, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**,**10**:856-859
- [17]Yang A H, Zhao L H, Quan Y P, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2010**,**10**:218-223
- [18]Müller P, Herbst-Irmer R, Spek A L, et al. *Crystal Structure Refinement: A Crystallographer's Guide to SHELXL*, Oxford University, **2006**.
- [19]Sheldrick G M. *SHELXTL, Program for X-ray Crystal Structure Solution and Refinement*, University of Göttingen, **1997**.
- [20]Wang H S, Ma J G, Zhai B, et al. *J. Mol. Struct.*, **2007**,**829**: 1-7
- [21]Kieft J A, Nakamoto K. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1967**,**29**: 2561-2568