

文章编号: 1000-5862(2013)06-0599-04

稀土配合物 $[\text{Pr}(\text{1,3-pda})_{0.5}(\text{nbca})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 的合成及结构研究

张美丽, 王 敏

(延安大学化学与化工学院, 陕西省化学反应工程重点实验室, 陕西 延安 716000)

摘要: 在水热条件下合成了一个新颖的 Pr(Ⅲ) 配合物 $[\text{Pr}(\text{pda})_{0.5}(\text{nbca})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (pda = 间苯二乙酸, nbca = 5-硝基[1,1'-联苯]3-羧酸), 并利用元素分析、X-单晶衍射、红外光谱、热重分析等对其进行表征。结果表明, 该配合物属于单斜晶系, 空间群为 $C12/c1$, $a = 2.72638(13) \text{ nm}$, $b = 1.01066(5) \text{ nm}$, $c = 2.14387(10) \text{ nm}$, $\beta = 94.258(1)^\circ$, $V = 5.8910(5) \text{ nm}^3$, $Z = 8$ 。晶体结构分析表明: 在该配合物中 Pr^{3+} 离子是 1 个 8 配位的配合离子, 2 个配体作为间隔物将稀土金属离子 Pr^{3+} 链接形成 $[-\text{Pr-pda-Pr-nbca-}]_n$ Z 字形链, 由 5-硝基[1,1'-联苯]3-羧酸羧基的桥连支撑将 1 维链拓展为 2 维(6.6) 波浪网面。

关键词: Pr(Ⅲ) 配合物; 水热合成; 红外光谱; 晶体结构

中图分类号: O 623.542

文献标志码: A

0 引言

根据软硬酸碱理论, 稀土离子作为硬酸易于与硬碱的氧原子结合形成稳定的配合物, 而且有机羧酸配体配位点多, 具有丰富多样的配位模式。因此, 大量的稀土羧酸配合物被合成, 美国 O. M. Yaghi、法国 O. Guillo、日本 S. Kitikawa、印度 S. Natarajan 等研究小组, 在稀土芳香羧酸配合物的设计合成及其发光性能研究方面开展了大量工作, 取得了丰硕的成果^[1-4]。我国北京大学稀土材料化学和应用国家重点实验室、南京大学配位化学国家重点实验室、东北师范大学、中科院福州物构所、吉林大学、北京师范大学、南开大学等课题组, 也在稀土芳香羧酸配合材料制备与发光性能方面做了大量卓有成效的研究工作^[5-11]。

芳香羧酸类配体苯环平面和平面之间可以存在多种角度, 这一特征使它们可以以多方位链接过渡金属或稀土金属。目前, 利用均苯三甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、邻苯二甲酸等刚性多羧基苯配体已构筑出多种形式不同刚性和热稳定性良好的配位聚合骨架^[12], 但是对间苯二乙酸、柔性均苯三乙酸、对苯二乙酸、邻苯二乙酸的研究甚少^[13-17]。本文利用硝酸镨与间苯二乙酸、5-硝基[1,1'-联苯]3-羧酸配

体在水热反应条件下, 合成一结构新颖的 2 维配位化合物, 并对其结构和性质进行了表征。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

实验所用化学试剂均为分析纯。BRUKER SMART APEXII 型 CCD 单晶衍射(德国), PE-2400 型元素分析仪(美国珀金埃尔默公司), DHG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏有限公司), ZRY-2P 综合热分析仪器(上海精密科学仪器有限公司), 傅里叶 21 型红外光谱仪(日本岛津仪器公司)。

1.2 配合物的合成

取 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 0.05 mmol、5-硝基[1,1'-联苯]3-羧酸 0.05 mmol、间苯二乙酸 0.05 mmol, 以摩尔配比 1:1:1, 再加 10 mL 蒸馏水, 并用醋酸钠 0.10 mmol 调节溶液的 pH 值, 在 25 mL 带聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应器内混合反应。在自生压力下以 140 °C 恒温 96 h, 然后以 10 °C/h 的速率冷却至室温, 过滤并洗涤得到浅绿色透明条状晶体。元素分析: $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Pr}$ (757.43), 计算值/%: C 49.15; H 3.19; N 3.70; 实测值/%: C 49.32; H 3.25; N 3.68。

收稿日期: 2013-09-11

基金项目: 陕西省大学生创新创业训练计划(1238) 和延安大学自然科学基金(YDZ2013-09) 资助项目。

作者简介: 张美丽(1975-), 女, 陕西佳县人, 副教授, 主要从事功能材料配合物的合成研究。

1.3 晶体结构测定

选取适当大小的晶体,用 Bruker Smart-APEXII CCD 单晶 X-射线衍射仪(经石墨单色器单色化,Mo K_{α} $\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$,以 ω 扫描方式)测定晶体结构,衍射数据全部经 L_p 校正和吸收校正.晶体结构由直接法解出.全部非氢原子经 Fourier 合成及差值

电子密度函数修正,全部氢原子坐标从差值电子密度函数并结合几何分析获得.全部非氢原子坐标、氢原子坐标和各向异性温度因子及各向同性温度因子经最小二乘法修正至收敛.所有计算均用 SHELX-TL-97^[18] 程序包完成.配合物的晶体学数据和键长、键角见表 1 和表 2.

表 1 配合物的晶体学数据

| 配合物晶体学参数 | 数据 | 配合物晶体学参数 | 数据 |
|-------------------|--|--|-----------------|
| Empirical formula | $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Pr}$ | V/nm^3 | 5.891 0(5) |
| Formula weight | 757.43 | Z | 8 |
| Crystal system | monoclinic | $\rho_{\text{calc}}/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$ | 1.712 9(1) |
| Space group | $C2/c$ | $F(000)$ | 2 912.0 |
| a/nm | 2.726 38(13) | Reflections collected | 8 876 |
| b/nm | 1.010 66(5) | S on F^2 | 1.012 |
| c/nm | 2.143 87(10) | $R_1, \mu R_2^a [I > 2\sigma(I)]$ | 0.025 8 0.082 0 |
| $\beta/^\circ$ | 94.258 0(1) | $R_1, \mu R_2^a (\text{all data})$ | 0.027 1 0.084 1 |

注: $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, $\mu R_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$.

表 2 配合物的键长与键角

单位: 键长/nm, 键角/ $^\circ$

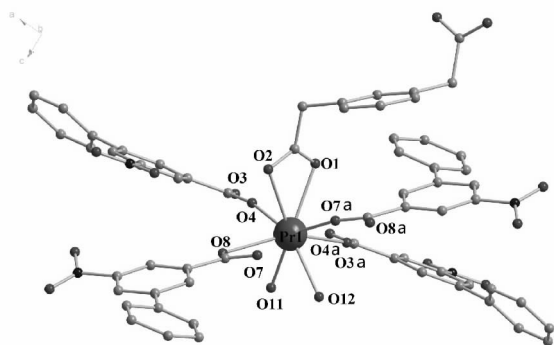
| 键长、键角 | 键长、键角 | 键长、键角 | 键长、键角 |
|-----------------------|------------|---------------------|------------|
| Pr(1)—O(1) | 0.253 5(3) | Pr(1)—O(7) | 0.292 5(3) |
| Pr(1)—O(2) | 0.255 8(2) | Pr(1)—O(8) | 0.247 2(2) |
| Pr(1)—O(3) | 0.242 8(2) | Pr(1)—O(11) | 0.258 2(3) |
| Pr(1)—O(4) #1 | 0.242 7(2) | Pr(1)—O(12) | 0.243 3(3) |
| O(1)—Pr(1)—O(2) | 51.14(8) | O(12)—Pr(1)—O(7) #2 | 70.98(9) |
| O(1)—Pr(1)—O(7) | 118.96(8) | O(8)—Pr(1)—O(7) #2 | 110.48(8) |
| O(4) #1—Pr(1)—O(3) | 90.62(8) | O(1)—Pr(1)—O(7) #2 | 76.06(8) |
| O(4) #1—Pr(1)—O(12) | 143.88(10) | O4#1—Pr(1)—O(2) | 79.03(9) |
| O(3)—Pr(1)—O(12) | 77.48(9) | O(3)—Pr(1)—O(2) | 126.93(8) |
| O(4) #1—Pr(1)—O(8) | 81.18(9) | O(12)—Pr(1)—O(2) | 135.02(9) |
| O(3)—Pr(1)—O(8) | 150.34(8) | O(8)—Pr(1)—O(2) | 79.62(8) |
| O(12)—Pr(1)—O(8) | 92.47(10) | O(7) #2—Pr(1)—O(11) | 143.17(9) |
| O(4) #1—Pr(1)—O(1) | 70.41(10) | O(7) #2—Pr(1)—O(2) | 70.76(8) |
| O(3)—Pr(1)—O(1) | 76.22(8) | O(4) #1—Pr(1)—O(11) | 70.99(10) |
| O(12)—Pr(1)—O(1) | 136.28(10) | O(3)—Pr(1)—O(11) | 72.46(9) |
| O(8)—Pr(1)—O(1) | 126.12(8) | O(12)—Pr(1)—O(11) | 72.91(10) |
| O(4) #1—Pr(1)—O(7) #2 | 144.42(9) | O(8)—Pr(1)—O(11) | 77.93(9) |
| O(3)—Pr(1)—O(7) #2 | 92.73(8) | O(1)—Pr(1)—O(11) | 129.19(9) |
| O(7) #2—Pr(1)—O(11) | 143.17(9) | O(8)—Pr(1)—O(7) | 47.17(7) |
| O(2)—Pr(1)—O(11) | 144.77(9) | O(1)—Pr(1)—O(7) | 118.96(8) |
| O(4) #1—Pr(1)—O(7) | 123.86(8) | O(7) #2—Pr(1)—O(7) | 64.07(8) |
| O(3)—Pr(1)—O(7) | 144.81(7) | O(2)—Pr(1)—O(7) | 72.36(7) |
| O(12)—Pr(1)—O(7) | 70.22(8) | O(11)—Pr(1)—O(7) | 109.63(8) |

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

从配合物的晶体结构分析(见图 1)可知,配合物的不对称单元由 1 个 Pr 离子、0.5 个间苯二乙酸、4 个 5-硝基[1,1'-联苯]3-羧基配体、2 个配位水分子构成.配合物的中心离子 Pr^{3+} 的配位数为 8,

所有的配位原子皆为 O 原子,其中 O1、O2 配位原子来自于 1 个间苯二乙酸的 1 个羧基, O3、O4、O7、O8、O3a、O4a、O7a、O8a 配位原子来自于 4 个 5-硝基[1,1'-联苯]3-羧基配体, O11、O12 配位原子来自于配位水分子,其配位环境如图 1 所示. Pr—O 键长范围为 0.242 7~0.292 5 nm, O—Pr1—O 的键角范围为 47.17°~150.34°. 上述的结构参数与文献报道的羧酸类稀土配合物的数据相近.

图1 配合物 $\text{Pr}(\text{III})$ 的配位环境图

在该配合物中间苯二乙酸配体采取了 *cis-bis* (chelated) 配位模式. 通过配体 5-硝基 [1,1'-联苯] 3-羧酸的羧基桥连作用将其稀土金属链接成 1 维链, 再由间苯二乙酸的桥连支撑将 1 维链拓展为 2 维网面. 另一方面, 该模式间苯二乙酸配体和 5-硝基 [1,1'-联苯] 3-羧酸配体当作间隔物, Pr 离子当作交点, 形成了 1 个 $[-\text{Pr-pda-Pr-nbca-}]_n$ Z 字形链 (如图 2). 然后由 5-硝基 [1,1'-联苯] 3-羧酸的羧基的桥连支撑将 1 维链拓展为 2 维波浪网面. 实验发现, 这个网格的组成是 6 个金属 Pr 离子、2 个间苯二乙酸、8 个 5-硝基 [1,1'-联苯] 3-羧基酸, 其中每 2 个 5-硝基 [1,1'-联苯] 3-羧基酸只连接 2 个金属 Pr 离子, 故该网格可以称为 (6,6) 网格. 目前比较常见的 2 维网格是 (4,4) 结构, 而 (6,6) 网格结构是比较少见的.

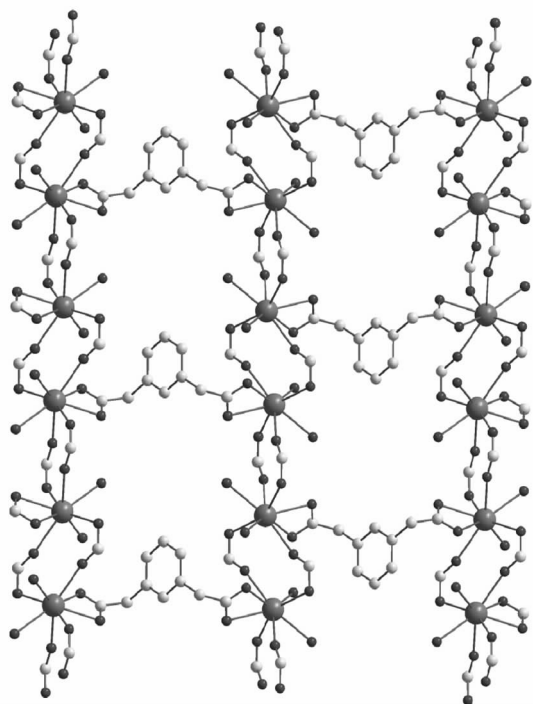


图2 配合物的 2 维网状结构

(为使图清晰可见 nbca 配体只出现羧基)

2.2 配合物的红外光谱

用 KBr 压片法测定了标题化合物的红外光谱, 见图 3. 其中 2935 cm^{-1} 为苯环氢的吸收峰; 1642 , 1401 cm^{-1} 为羧基的对称伸缩 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 及不对称伸缩 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 的特征吸收峰. 同时, 间苯二乙酸配体的羧基对称伸缩 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 及不对称伸缩 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 的特征吸收峰分别为 1690 、 1408 cm^{-1} , 这与配合物中羧基的特征吸收峰是不相同的. 说明对间苯二乙酸配体的羧基参与了配位, 这与晶体结构解析结果是相同的.

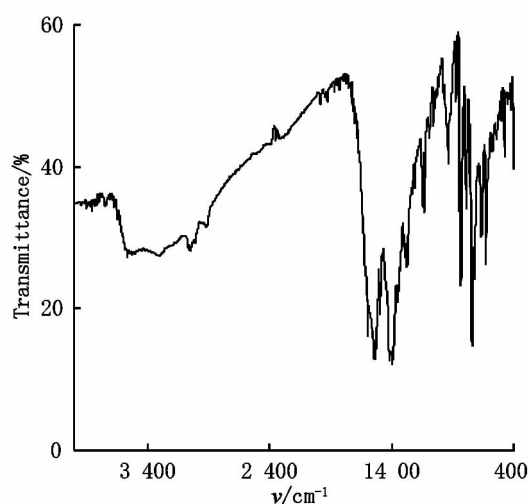


图3 配合物的红外光谱图

2.3 配合物的热重分析

在空气气氛中测定了配合物的热重分析 (见图 4). 热重分析表明配合物在室温到 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间首先失去 2 个配位水分子, 失重率为 5.02% , 与理论计算值 4.75% 基本一致. 接下来在 $80\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间没有失重, 说明配合物的基本骨架在这个温度范围内是稳定的. 在 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上配合物开始骨架塌陷分解, 最终分解产物为氧化镨.

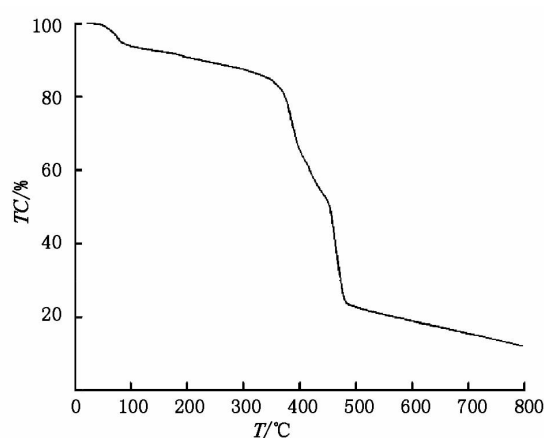


图4 配合物的热重分析图

3 结论

利用间苯二乙酸、5-硝基[1,1'-联苯]3-羧基酸和硝酸镧(III)在水热条件下反应制备了浅绿色透明条状的配位聚合物 $[\text{Pr}(\text{1,3-pda})_{0.5}(\text{nbca})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ (pda = 间苯二乙酸, nbca = 5-硝基[1,1'-联苯]3-羧基酸). 在配合物中,通过配体 nbca 的羧基桥连将其金属链接成一维链,再由 *cis*-bis(chelated) 配位模型的间苯二乙酸的桥连支撑将 1 维链拓展为 2 维网面. 从另外一个角度来看,八配位的 Pr^{3+} 离子与间苯二乙酸配体和 5-硝基[1,1'-联苯]3-羧基酸配体形成 $[-\text{Pr-pda-Pr-nbca-}]_n$ Z 字形链,再由 5-硝基[1,1'-联苯]3-羧基酸的桥连支撑将 1 维链拓展为少见的 2 维(6/6)波浪网面.

4 参考文献

- [1] Reineke T M, Eddaoudi M, O'Keeffe M, et al. A microporous lanthanide-organic framework [J]. *Chem Int Ed Engl* 1999, 38(17): 2590-2594.
- [2] Kustaryono D, Kerbellec N, Calvez G, et al. New family of porous lanthanide-containing coordination [J]. *Cryst Growth Des* 2010, 10(2): 775-781.
- [3] Maji T K, Mostafa G, Chang H C, et al. Porous lanthanide-organic framework with zeolite-like topology [J]. *Chem Commun* 2005, 41(19): 2436-2438.
- [4] Thirumurugan A, Natarajan S. Assembly of a secondary building unit(SBU) into two- and three-dimensional structures in lanthanide benzenedicarboxylates [J]. *Cryst Growth Des* 2006, 6(4): 983-988.
- [5] Guo Xiaodan, Zhu Guangshan, Sun Fuxing, et al. Synthesis, structure, and luminescent properties of microporous lanthanide metal-organic frameworks with inorganic rod-shaped building units [J]. *Inorg Chem* 2006, 45(6): 2581-2587.
- [6] Wan Yonghong, Zhang Liping, Jin Linpei, et al. High-dimensional architectures from the self-assembly of lanthanide ions with benzenedicarboxylates and 1,10-phenanthroline [J]. *Inorg Chem* 2003, 42(16): 4985-4994.
- [7] Shi Xin, Zhu Guangshan, Wang Xiaohui, et al. Polymeric frameworks constructed from a metal organic coordination compound, in 1-D and 2-D systems: synthesis, crystal structures, and fluorescent properties [J]. *Cryst Growth Des* 2005, 5(1): 341-346.
- [8] Wang Yibo, Sun Changyan, Zheng Xiangjun, et al. Synthesis and characterization of new polynuclear lanthanide coordination polymers with 4,4'-oxybis(benzoic acid) [J]. *Polyhedron* 2005, 24(7): 823-830.
- [9] Zhang Wenjuan, Zheng Xiangjun, Sun Haoling, et al. Synthesis and structure of lanthanide complexes with 4,4'-dicarboxybiphenyl sulfone [J]. *Chinese J Inorg Chem*, 2008, 24(8): 1305-1310.
- [10] Wang Hongsheng, Zhao Bin, Zhai Bin, et al. Syntheses, structures, and photoluminescence of one-dimensional lanthanide coordination polymers with 2,4,6-pyridinetri-carboxylic acid [J]. *Cryst Growth Des* 2007, 7(9): 1851-1857.
- [11] Guo Yanling, Dou Wei, Zhou Xiaoyan, et al. Influence of conformational flexibility on self-assembly and luminescence properties of lanthanide coordination polymers with flexible exo-bidentate biphenol derivatives [J]. *Inorg Chem* 2009, 48(8): 3581-3590.
- [12] Chen Jianxin, Liu Shixiong, Gao Enqing. Syntheses, structures and fluorescence of three novel 3D coordination polymers $[\text{Cd}_3(\text{TMA})_2(\text{H-PRZ})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cd}_2\text{Na}_2(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ and $[\text{Cd}_2\text{Co}(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (TMA = trimesic acid, PRZ = piperazine) [J]. *Polyhedron* 2004, 23(11): 1877-1888.
- [13] 张美丽, 任宜霞, 王记江, 等. 超分子化合物 $\{\text{Mn}_2(\text{pda}) \cdot (\text{phen})_4(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{ClO}_4^-$ 的构筑及表征 [J]. *江西师范大学学报: 自然科学版*, 2010, 34(3): 221-226.
- [14] Liu Dong, Chang Yujie, Lang Jianping. Ligand geometry-driven formation of different coordination polymers from $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 1,4-bpeb and phenylenediacetic acids [J]. *Cryst Eng Comm* 2011, 13(6): 1851-1857.
- [15] Ren Yixia, Zhang Meili, Li Dongsheng, et al. Unusual (4,6)-connected lanthanide 1,3-phenylenediacetate coordination frameworks displaying lanthanide contraction effect and 1D & 2D mixed self-weaving architecture [J]. *Inorg Chem Comm* 2011, 14(1): 231-234.
- [16] He Qiufen, Li Dongsheng, Zhao Jun, et al. Positional isomeric effect of phenylenediacetate on the construction of mixed-ligand Cd^{II} coordination frameworks [J]. *Inorg Chem Comm* 2011, 14(4): 578-583.
- [17] Zhang Meili, Li Dongsheng, Wang Jijiang, et al. Structural diversity and properties of Zn^{II} and Cd^{II} complexes with a flexible dicarboxylate building block 1,3-phenylenediacetate and various heterocyclic co-ligands [J]. *Dalton Transactions* 2009, 21(27): 5355-5364.
- [18] Sheldrick G M. SHELXL-97 program for crystal structure refinement [M]. Germany: University of Goettingen, 1997.

(下转第 646 页)

- [8] 孙全,叶秀清,顾伟康.一种新的基于证据理论的合成公式[J].电子学报,2000,28(8):117-119.
- [9] Lefevre E,Colot O,Vannoorenberghe P. Belief functions combination and conflict management [J]. Information Fusion 2002,3(2):149-162.
- [10] Murphy C K. Combining belief functions when evidence conflicts [J]. Decision Support Systems 2000,29(1):1-9.
- [11] 邓勇,施文康,朱振福.一种有效处理冲突证据的组合方法[J].红外与毫米波学报,2004,23(1):27-32.
- [12] 王明文.相关证据合成方法[J].江西师范大学学报:自然科学版,2002,26(2):135-138.
- [13] 洪少南.相关部分已知时的相关证据合成[J].江西师范大学学报:自然科学版,2011,35(5):478-481.
- [14] 彭祖赠,孙韞玉.模糊(Fuzzy)数学及其应用[M].武汉:武汉大学出版社,2002.
- [15] 李文立,郭凯红.D-S 证据理论合成规则及冲突问题[J].系统工程理论与实践,2010,30(8):1422-1431.

The New Method of Evidence Combination and Its Application in Poetry Evaluation

TU Qing^{1,2}, WU Gen-xiu^{1*}, LIU Qiu-yun¹

(1. College of Mathematics and Informatics, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China;

2. Department of Public Education, Nanchang Institute of Technology, Nanchang Jiangxi 330044, China)

Abstract: By introducing closeness function and revising primary evidence, it takes advantage of improved D-S combination rule to compose. As a result, it not only effectively solves the problem of one-vote veto, but has good robustness. It builds distribution of basic trust function through fuzzy comprehensive evaluation, combines data by improved combination method and gets the final dimensionless result by evaluation function. It proves operability and practical meaning of the method by analyzing Tang poems.

Key words: evidence theory; closeness function; fuzzy comprehensive evaluation; poems

(责任编辑:曾剑锋)

(上接第 602 页)

The Study on Synthesis and Characterization of a Rare Earth Coordination Compound $[\text{Pr}(\text{1,3-pda})_{0.5}(\text{nbca})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

ZHANG Mei-li, WANG Min

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi Key Laboratory of Chemical Reaction Engineering, Yanan University, Yanan Shanxi 716000, China)

Abstract: A novel two-dimensional (2D) compound $[\text{Pr}(\text{1,3-pda})_{0.5}(\text{nbca})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (pda = 1,3-phenylenediacetic acid, nbca = 5-nitro [1,1'-biphenyl]-3-carboxylic acid) was obtained through hydrothermal reaction and characterized by means of elemental analysis, IR, TG-DSC and single crystal X-ray diffraction. The results show that the compound is monoclinic, with space group $C12/c1$, $a = 2.726\,38(13)\text{ nm}$, $b = 1.010\,66(5)\text{ nm}$, $c = 2.143\,87(10)\text{ nm}$, $\beta = 94.258(1)^\circ$, $V = 5.891\,0(5)\text{ nm}^3$, $Z = 8$. The crystal structure of compound revealed that Pr^{3+} ion is eight coordination mode in the compound, the pda and nbca ligands bridge the Pr^{3+} ions to form a $[\text{-Pr-pda-Pr-nbca-}]_n$ one-dimensional (1D) Z chain. Moreover, these one-dimensional (1D) Z chains are united together through the nbca ligands to afford a 2D(6/6) layer.

Key words: Pr(III) compound; Hydrothermal synthesis; IR spectra; crystal structure

(责任编辑:刘显亮)