## 销吡啶羧酸配合物[Eu(C7H3O4N)(CH3COO) (H2O)]·2H2O 的合成、表征及其结构

祈燕玲 余坚 黄丹 郝志峰

(广东工业大学轻工化工学院 广州市大学城外环西路 100 号 510006)

摘 要 在水热条件下,以2,5-吡啶二甲酸为配体合成得到稀土 Eu<sup>3+</sup> 为中心离子的配位聚合物 [Eu(C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>N)(CH<sub>3</sub>COO)(H<sub>2</sub>O)]·2H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>用元素分析、红外光谱、单晶衍射对配合物的组成和结构进行了 表征。晶体结构测试表明,标题配合物属于单斜晶系,空间群为 *P*2(1)/<sub>6</sub>。在晶体结构中,构筑单位是含有 Eu-Eu 金属键的双核重复单元,六分子的吡啶二甲酸配体均以五齿配位的形式桥连4个 Eu<sup>3+</sup>离子,从而将 邻近的双核单元连接起来形成三维结构。

关键词 铕配合物, 吡啶二甲酸, 晶体结构。 中图分类号: 0.657, 33 文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2008)04-0523-04

## 1 前言

近年来, 合成构筑无机-有机聚合物在超分子化学和材料化学领域受到了极大的关注。 合成得 到的配位聚合物材料或有特别的微孔结构, 或具有特殊的光电磁学等性质, 在功能材料和微孔材料 等方面有潜在的应用价值<sup>[1,2]</sup>。然而, 对于这一领域的研究工作主要集中在了 d 区过渡金属-有机开 放骨架结构配位聚合物的合成和研究<sup>[3—6]</sup>, 关于稀土金属离子的配位聚合物的研究报道相对较少。 La 系稀土金属离子相比过渡金属离子配位数更多, 易于与有机分子配体形成致密的多维网络结 构。中科院福建物质结构所的研究学者利用吡啶 2, 5-二甲酸(2, 5-pdc) 在水热条件下合成了系列稀 土 (Gd, Er, Sm、La)和过渡金属(Cu, Zn、Ag) 杂核配位聚合物<sup>[7—9]</sup>, 发现 2, 5-pdc 与 Cu 的稀土杂核 聚合物中, 金属离子间有一定的磁交换作用。而关于 2, 5-pdc 与单一稀土离子的配位聚合物报道较 少, 本文在水热条件下以配体 2, 5 吡啶二甲酸和稀土离子 Eu<sup>3+</sup> 反应合成了未见文献报道的标题配 位聚合物, 通过元素分析、红外光谱和单晶衍射确定了配合物的组成与结构。

## 2 实验部分

2.1 仪器和试剂

2

Vario EL 元素分析仪(德国 Ekmentar 公司); Avatar 360 红外光谱仪(KBr 压片)(美国 Nicolet 仪器公司); SMART APEX 单晶衍射仪(德国 Brucker 公司)。

氧化铕(99.9%),乙腈,硝酸等试剂均为国产分析纯,2,5-吡啶二羧酸(98%)为进口(美国Alfa A esar 公司)试剂。

- 联系人, 电话: (020) 39322201; 手机: (0) 13535461822; E-m ail: haozhifeng3377@163.com
- 作者简介: 祈燕玲(1960—), 女, 河北省保定市人, 助理实验师, 多年从事无机功能材料的研究。
- 收稿日期: 2008-02-18; 接受日期: 2008-03-11

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (Na 06021469)

2.2 标题配合物的合成

称取 0 lmmol Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 0 lmmol 2, 5-pdc 放入 15mL 的反应釜内衬中,用滴管滴加 3 滴浓 HNO<sub>3</sub>,再加入 3mL H<sub>2</sub>O 和 2mL CH<sub>3</sub>CN。搅拌均匀后,把反应釜置于电热鼓风干燥箱中,在 160 恒温下反应 72h 后取出,在自制的降温箱中缓慢冷却至室温,过滤反应釜中的产物,并用少量水洗涤沉淀,得到无色晶体约 0 20g。

3 结果与讨论

#### 3.1 配合物的组成

配合物元素分析的实验值(%)为:C:25.29,H:2.412,N:2.963。按分子式C9H12EuNO9 其理论值(%)为:C:25.13,H:2.812,N:3.256。实验值与计算值基本吻合。

#### 3.2 配合物的红外光谱

配体 2, 5-pdc 的红外图谱中, 3095. 1 cm<sup>-1</sup>处中等强度的吸收峰归属为N 杂环上不饱和C 原子的 vcH振动; 2851. 6 cm<sup>-1</sup>的吸收峰为羧基O—H 键的伸缩振动峰; 羧基C == O 伸缩振动强吸收峰位于 1731. 8 cm<sup>-1</sup>处; N 杂环中的C == N 伸缩振动位于 1596. 6 cm<sup>-1</sup>处; 799. 6 cm<sup>-1</sup>处的强吸收峰为N 杂环上两个相邻 H 的  $\delta_{e=H}$  面外振动。

与 2, 5-pdc 谱图相比, 标题配合物的红外图谱中 1731. 8m<sup>-1</sup>处的强吸收峰消失, 说明羧基离 子化参与了配位, COO<sup>-</sup> 基团的不对称伸缩振动  $\frac{1}{20}$ 出现在 1606. 9m<sup>-1</sup>处, 对称伸缩振动  $\frac{1}{20}$ 出现 在1401. 5m<sup>-1</sup>, 两者差值  $\Delta \cos_2(\frac{1}{20}, -\frac{1}{20})$ 为 205. 4m<sup>-1</sup>(> 200 m<sup>-1</sup>), 说明 2, 5-pdc 羧基上的氧以 单齿的形式配位<sup>[10]</sup>。3365. 7m<sup>-1</sup>处强而宽的O—H 吸收带说明配合物中有水分子存在。吡啶杂环 的  $\kappa_{=N}$ 吸收峰从 1596. 6m<sup>-1</sup>移至 1590. 4m<sup>-1</sup>, 表明 N 原子参与了配位。

#### 3.3 晶体结构测定

选取尺寸为 0 30mm × 0 28mm × 0 20mm 的标题配合物晶体粘在玻璃丝顶端,在Brucker Smart A PEX 单晶衍射仪上采用经石磨单色化的M o K  $\alpha$ 射线( $\lambda$ = 0 071073nm),在 2 27 ° **θ** 27. 90 的角度范围内,以  $\varphi \omega$ 扫描方式,在室温 293(2)K 下收集到 8165 个衍射点,其中独立衍射点 2973 个( $R_{int}$ = 0 0249)。晶体结构由直接法解出,全部非氢原子坐标经多次差值 Fourier 合成得到, 所有非氢原子坐标和热参数由全矩阵最小二乘法修正。氢原子坐标由理论方法加入。最终一致性 因子为 $R_1$ = 0 0253, $wR_2$ = 0 0610 (对  $I > 2\sigma$ 的衍射点)和 $R_1$ = 0 0293, $wR_2$ = 0 0629(对所有的衍 射点)。差值 Fourier 图上最大和最小峰值分别为 1. 435 × 10<sup>3</sup>e · nm<sup>-3</sup>和- 0 837 × 10<sup>3</sup>e · nm<sup>-3</sup>。结 构解析和修正的全部计算使用 SHELX-97 程序完成,配合物的晶体学数据见表 1。

表 2 为配合物的主要键长和键角,配合物的分子结构见图 1。该配合物是由一个双核的重复单元构成的三维聚合物结构,这个双核的单元分别从不同的方向上与 6 个 2,5 pdc 配体和 2 个乙酸 根配位。每个 Eu 金属离子的配位数为 9。水平方向上N IA 所在的 2,5 pdc 上的 N IA,O 4A 和 Eu IA 配位,键长 Eu IA N IA ...0 2610(3) nm, Eu IA O 4A ...0 2411(2) nm。N 1 所在的配体以同样 的方式在对称位置和另外一个稀土离子 Eu 1 配位;O IA 和O 1 所在的两分子 2,5 pdc 配体 N 间位 的羧基以桥连的方式连接两个 Eu 中心离子,羧基上的两个O 为单齿配位,键长分别为 Eu IA O IA ...0 2404(2) nm 和 Eu IA O 2 ...0 2422(2) nm, Eu I O 2A ...0 2422(2) nm 和 Eu I O 1 ...0 2404(2) nm。这样,水平方向上两个 2,5 pdc 配体通过N 和一个羧基氧螯合一个中心 Eu 离子,两分子 2,5 -

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

pdc 通过两个羧基氧以 μ₂ 桥连的方式将两个 Eu 中心离子连接成双核单元;两分子的 2,5 pdc 配体和两个配位水分子O 参与了配位,来自 2,5 pdc 配体的氧O2A 和O2 为单齿配位。竖直方向上分别有两个乙酸根桥联这两个 Eu 中心离子,两个乙酸根离子的配位模式均为三齿配位,O5A 和O5 采用 μ₂ 桥连方式,其中一组羧基氧(O6A,O6)为单齿的形式配位。在配合物中参与配位的乙酸根离子可能是在水热反应中由乙腈原位反应生成,乙腈在强酸性环境中容易水解生成乙酸,乙酸脱质子后参与配位。

- 51			
实验分子式	C9H12EuNO9		
分子量	430 16		
衍射实验温度(K)	293(2)		
X 衍射光的波长(nm)	0 071073		
晶系,空间群	单斜, $P2(1)/c$		
	$a = 0.93336(7) \mathrm{nm}$ $\alpha = 90^{\circ}$		
晶胞参数	$b= 0.83261(6) \text{ nm}  \beta = 106.1090(10)^{\circ}$		
	$c= 1.67959(13) \mathrm{nm}$ $\mathcal{Y}= 90^{\circ}$		
单胞分子数,计算密度(mg/m³)	4, 2 215		
晶体线性吸收系数(mm <sup>-1</sup> )	5. 041		
单胞中的电子数目	800		
晶体尺寸(mm)	$0  30 \times 0  28 \times 0  20$		
数据收集角度范围	2 27 ° θ 27. 90 °		
晶面指标范围	- 12 h 9, - 10 k 10, - 21 l 22		
收集衍射点总数目/独立衍射点数	8165/2973[R(int) = 0.0249]		
精修方法	全矩阵最小二乘法		
数据数/限制性参数数/参数数	2973/2/190		
对最小二乘 F <sup>2</sup> 的拟合优度	0 951		
最终残差因子值[对于 I> 2o(I) 衍射点]	$R_1 = 0 \ 0.0253, w R_2 = 0 \ 0.0610$		
残差因子值(对所有数据)	$R_1 = 0 \ 0293, w R_2 = 0 \ 0629$		

值得注意的是, 重复单元中的双核 Eu 离子间存在 Eu—Eu 金属键, 金属键的键长为 0 40294mm。配位的 pdc 均以桥连配体的形式连接邻近的双核 Eu 的重复单元, 从而将配合物组装 成三维的聚合物结构, 参见图 2。

表 2 凸	こ合物的主要键长(nm) 和键角( )	J

Eu(1)-O(1)	0 2404(2)	Eu(1)-O(5)	0 2351(3)
Eu(1) O(7)	0 2485(3)	Eu(1) O(6)# 1	0 2484(3)
Eu(1)-O(2)# 1	0 2422(2)	Eu(1) -N(1)# 2	0 2610(3)
Eu(1)-Eu(1)# 1	0 40294(4)		
O (5)-Eu (1)-O (4)# 2	145 45(9)	O (1) -Eu (1) -O (3) # 3	72 15(9)
O (5) -Eu (1) -O (7)	81. 60(11)	O (1) -Eu (1) -O (7)	140 74(9)
O(2)# 1-Eu(1)-O(6)# 1	79. 16(9)	O(5)-Eu(1)-N(1)# 2	146 66(9)
O(6)# 1-Eu(1)-N(1)# 2	70 88(9)	O(5)-Eu(1)-Eu(1)# 1	39. 24(6)
O(1)-Eu(1)-Eu(1)# 1	67. 51(6)	O(7)-Eu(1)-Eu(1)# 1	113 05(8)
O(5) - Eu(1) - O(1)	77. 47(9)		

### 4 结论

# 标题配合物是由 6 个 2, 5-pdc 配体和 2 个乙酸根桥联的一个双核重复单元构成的三维聚合物, 每个 Eu 金属离子的配位数为 9, 重复单元中的双核 Eu 离子间存在 Eu—Eu 金属键。



图 1 配合物的分子结构图

图 2 配合物的三维堆积图

## 参考文献

- Ye B H, TongM L, Chen X M. Metal Organic Molecular A rehitectures with 2, 2'Bipyridyl Like and Carboxylate Ligands [J]. Coord. Chen. Rev., 2005, 249(5): 545-565.
- [2] O samu Y, A kira O, M asako T. M etal-Am ino A cid Chem istry: W eak Interaction and Related Function of Side Chain Groups [J]. J. Chem. Soc., Dalton T rans 2002, 2(18): 3411-3421.
- [3] M urugesu M, King P, Cléac R, Anson CA, Powel A K. A Novel Nonanuclear Cu (II) Carboxy late-B ridged Cluster A ggregate with and S = 7/2 Ground Spin State[J]. Chon. Commun, 2004, 4(6): 740–741.
- [4] 王新益, 李俊然等 氢键联结锯齿链形成的新型二维网状铜配合物的合成及晶体结构[J] 高等化学学报, 2002, **23**(2): 185— 187.
- [5] 郝志峰, 张耀方, 陈耀文等 N -苯基亚氨基二乙酸镍二维网状配合物的合成及结构表征[J]. 无机化学学报, 2005, **21**(4): 573— 577.
- [6] 张耀方, 郝志峰, 余坚等 N i<sup>2+</sup>、联吡啶和N -苯基亚氨基二乙酸三元金属混配配合物的合成与表征[J]. 光谱实验室, 2005, **22** (1): 9—11.
- [7] Liang Y, Cao R, Su W, Hong M, Zhang W, Synthesis Structures, Magnetic Properties of Two Gadolinium (III) Copper (II) Coordinate Polymer by Hydrothemal Reaction [J]. A ngew. Chem. Int Ed, 2000, 39(12): 3304–3307.
- [8] Liang Y, Hong M, Su W, Cao R, Zhang Wenjian Preparations, Structures, and Magnetic Properties of a Series of Novel Copper (II) Lanthanide(III) Coordination Polymers V ia Hydrothermal Reaction[J] Inorg. Chan., 2001, 40(5): 4574–4582
- [9] 梁玉仓, 洪茂椿, 曹荣等. 含吡啶 2, 5-二羧酸稀土-锌配位聚合物的合成结构和性能[J]. 无机化学学报, 2002, 18(1): 101—106.
- [10] 中本一雄编著. 黄德如, 汪仁庆译. 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱[M\_]. 第 4 版. 北京: 化学工业出版社, 1991.

## Synthesis, Characterization and Crystal Structure of Byriline Carboxylic Acid Complex [Eu(C7H3O4N) (CH3COO) (H2O)] · 2H2O

QIYan-Ling YU Jian HUANG Dan HAO Zhi-Feng

(Faculty of Chen ical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, P. R. China)

Abstract A coordination polymer of rare earth  $Eu^{3+}$  ion with 2, 5-pyridine dicarboxylic acid ligand [Eu(C<sub>7</sub>H  $\pm$ O  $\pm$ N) (CH  $\pm$ COO) (H $\pm$ O)]  $\cdot$  2H  $\pm$ O was synthesized under hydrothermal condition, and characterized by elemental analysis, **R** spectra and X-ray diffraction. The crystal structure is a 3D coordination polymer, belongs to monoclinic and space group P2(1)/c. In the crystal structure, polymer is constructed by duplicate dinuclear units which contains six 2, 5-pdc ligands. The ligands which connect four Eu metals are all pentadentate. They bridge the adjacent units and make them into a 3D structure. Eu-Eu metal bond is observed in the repeated units

Key words Europium Complex, Pyridine-Dicarboxylic A cid, Crystal Structure