

论文题目: 含氮二元羧酸稀土-过渡金属配合物的合成与表征

专 业: 无机化学

硕 士 生: 詹清光

指导教师: 叶保辉

中文摘要

本论文的主要工作是利用含 N 多元羧酸配体即 2,6-吡啶二甲酸和亚胺乙二酸, 在水热合成条件下, 自组装得到了四个新颖的铜(3d)和稀土(4f)杂多核有机-金属配位聚合物, 并对这 4 个化合物进行了单晶 X-射线衍射测试、红外光谱测试和热稳定性分析。另外, 还对其中的 1 和 4 两个配合物进行了磁学性能表征。论文主要分为如下四章内容:

第一章 为前言, 对含羧酸类配体的有机-金属配位聚合物的基本概念、方法、发展过程、当前研究方向、国内外的研究进展以及本课题的选题意义和所取得的进展作简要介绍。

第二章 描述了利用刚性 2,6-吡啶二甲酸为配体, 通过调控 pH 值、在水热条件下成功构筑了三个稀土-铜配合物 ($[\{La_2Cu_4(pydc)_8(H_2O)_8\} \cdot 18H_2O]_n$ (1)、 $[\{Pr_2Cu_4(pydc)_8(H_2O)_8\} \cdot 18H_2O]_n$ (2)、 $[\{Nd_2Cu_4(pydc)_8(H_2O)_8\} \cdot 18H_2O]_n$ (3))。单晶 X 射线衍射分析表明这三个配合物都具有一维链状结构, 其中对配合物(1)进行了磁性测试。

第三章 是以柔性亚胺乙二酸为配体成功地合成了二个稀土-铜的有机-金属配位聚合物($[\{Sm_2Cu_3(Idad)_6\} \cdot 8H_2O]_n$ (4)、 $[\{Gd_2Cu_3(Idad)_6\} \cdot 8H_2O]_n$ (5))。两个配合物单晶结构分析表明它们都具有一维正六方形通道的三维类沸石型结构。同时, 配合物 5 的磁学性能被研究。

第四章 本论文工作小节。通过对全论文所合成的五个有机-金属配位聚合物以及文献上报道的类似物的分析比较, 我们可以初步得出以下结论: 1) 在本论文所涉及反应条件下, 含氮二元羧酸配体的刚、柔性可能是影响最终稀土-铜杂核配合物维数的主要因素; 2) 进一步研究发现, 通过这两种羧酸和稀土离子、铜离子自组装来构筑稀土-铜杂核配合物, 受反应的 pH 和温度的影响较大。

关键词: 稀土-铜, 2,6-吡啶二甲酸, 亚胺乙二酸, 合成与表征, 晶体结构

Title: Synthesis and Characterizations of Lanthanide-copper
Heteronuclear Complexes Containing N-polycarboxylic Acids
Major: Inorganic Chemistry
Name: Zhan Qing-Guang
Supervisor: Ye Bao-Hui

ABSTRACT

In this dissertation, five new Ln(III)-Cu(II) complexes containing 2,6-pyridinedicarboxylic acid or Iminodiacetic acid have been synthesized under hydrothermal conditions at 140°C. All these complexes were characterized by X-ray, chemical analysis, infrared spectra and TG. In addition, magnetic properties of compounds 1 and 4 have also been analyzed. This dissertation is divided into four chapters as following:

In chapter 1, the concepts, methods and histories of coordination polymers containing polycarboxylic acid are concisely introduced, as well as the current survey, research significance and the results.

In chapter 2, three coordination polymers constructed with rigid 2,6-pyridinedicarboxylic acid (H_2pydc) and the lanthanide(III) as well as copper (II) ions by controlling pH value under hydrothermal conditions have been described. Single-crystal X-ray diffractions of complexes 1-3 show that they are isomorphous with 1D infinite chain. The magnetic property of compound 1 was characterized.

In chapter 3, synthesis of two coordination polymers with flexible iminodiacetic acid (H_2Idad) and Sm(III) as well as Cu(II) ions are described. The compounds 4 and 5 are isomorphous, nanoporous 3D open framework Cu(II)-Ln(III) coordination polymers with high thermal stability. Temperature-dependent magnetic susceptibilities of the coordination polymer 5 were studied.

In chapter 4, the results reveal that: 1) The structures of 3d(Cu^{II})-4f coordination polymers containing 2,6-pyridinedicarboxylic acid or iminodiacetic acid have been affected by the rigidity/flexibility of polycarboxylic acid in the experimental condition of this thesis; 2) We have further found that structures of 3d(Cu^{II})-4f coordination polymers are correlated with the pH value and temperature of the reaction system.

Key words: Lanthanide-copper, 2,6-pyridinedicarboxylic acid (H_2pydc), iminodiacetic acid (H_2Idad), Synthesis and Characterization, Crystal Structures

第一章 前 言

1.1 配位聚合物简介

配位化学是在无机化学基础上发展起来的一门边缘学科，它所研究的主要对象为配位化合物(Coordination Compounds, 简称配合物)。早期的配位化学集中在研究以金属阳离子受体为中心(作为酸)和以含 N、O、S、P 等给体原子的配体(作为碱)而形成的所谓“Werner 配合物”。当代配位化学发展更是日新月异、飞速发展，其发展方向主要沿着广度、深度和应用三个方向来进行。

尽管早在本世纪三十年代“超分子”(Supramolecule)就被用来描述由配位饱和的物种聚集而成的高度有序的复杂体，超分子化学的基本概念、术语和定义在本世纪七十年代也被介绍过^[1-2]，然而对超分子化学作全面概述的则是 J.-M. Lehn 于 1987 年在接受诺贝尔奖的仪式上，他以“超分子化学”为题发表的演说^[3]。按照 J.-M. Lehn 的定义，超分子化学(Supramolecular Chemistry)即“超越分子范畴的化学”(Chemistry “beyond the molecule”)，是研究分子间相互作用缔结而形成复杂有序且具有特定功能的分子聚集体的科学，这种分子聚集体简称超分子。换言之，超分子化学是研究通过非共价键作用形成功能体系的科学^[3-4]。从简单分子的识别到复杂的生命体系，超分子体系千差万别功能各不相同，但形成的基础是相同的，这就是分子间作用力的协同和空间的互补^[3-5]。由于超分子化合物在光、电、催化、药物及磁性方面有着潜在的应用而受到化学家们的广泛关注，也使得超分子化学成为当前新兴的热门研究领域之一^[6-9]。近十几年来，随着化学家对超分子化学研究的不断深入，超分子化学已经发展到能够设计和构筑具有特殊的网络拓扑结构和潜在的有趣性质的固体分子的水平^[10]。而自组装化学的发展使得超分子化学进入一个崭新的阶段^[11-13]。

晶体工程最先是由 G. M. J. Schmidt 教授在研究有机固态光化学时提出的，其本意原为描述使有机分子采取相对的定位取向以适应局部化学反应的晶体设计^[14]。晶体学工程又是超分子工程学的一个重要组成部分，它涉及分子和化学基团在晶体中的行为、晶体的设计及结构与性能的控制，晶体结构的预测，是实现从

分子到材料的一条重要途径。它包括两层含义：一、晶体是一系列分子识别和自组织过程共同作用的结果。二、晶体的物理和化学性质决定于分子组分在晶格中的分配。晶体工程与超分子化学有着紧密的内在联系。特别是超分子自组装与晶体工程联系更为紧密。在这层意义上，晶体可以认为是单一的化学实体，是超分子自组装或超分子化学的最终产物。

自组装是指一种或多种组分的分子，相互间能自发的结合起来，形成独立或扩展型的分子或超分子化合物。而自组装超分子化学是指通过模仿生物的形状与结构，在合适的条件下，把溶液中的各个碎片组分，瞬间自组装成可以明确定义的化合物分子实体。

配位聚合物的合成就是晶体工程应用于合成新颖的超分子化合物的具体体现之一。配位聚合物是分子间通过配位键的连接而形成的。Wells 在无机化合物研究方面作了大量的工作，他把晶体结构按照拓扑学的原理简化成一系列具有几何构型（四面体、三角平面等）的节点，这些节点互相连接形成具有一定拓扑结构的化合物^[15]。Robson 将 Wells 的工作推广到金属-有机化合物和配位聚合物中，开创了应用拓扑学研究金属-有机配位聚合物的先河^[16-18]。在这方面，一些有机化合物常被选做“构件(spacer)”配体，而金属离子作为“节点(node)”，构件与节点的相互连接就形成了更为复杂的网络结构。金属-有机配位聚合物是当前研究的热点领域之一，它在光、电、吸附、磁性和催化等方面有着广泛的应用^[19-24]。图 1-1 所示的是近期内报道的化合物 $[\text{Co}_3(\text{bpdC})_3(\text{bipy})]\cdot 4\text{DMF}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (IRPM-1) (bpdC = biphenyldicarboxylate, bipy = 4,4'-bipyridine)^[25]，此化合物具有很高的热稳定性，即使在 300 摄氏度除去客体分子以后仍保持晶态。长链联苯二甲酸和联吡啶的存在，使得此化合物具有大的超分子纳米笼(11×11×5Å)和小的窗口(8Å)并且能对一些碳氢化合物，象正己烷、环己烷进行有效的吸附，还能够催化 *o*-MeDBK 的光分解。

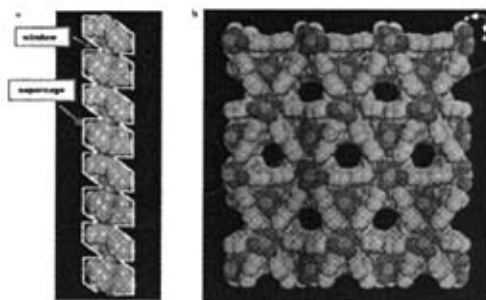


图 1-1 a. IRPM-1 中包容了客体分子的一维孔洞；b. 开有窗口的三维隧道结构

在上述例子中，作者选用了长链的联苯二甲酸和联苯吡啶作为配体(spacer)，以 Co_3 作为节点(node)利用巧妙的方法合成了具有隧道结构的金属-有机配位聚合物。因此，在构筑配位聚合物中，配体和节点（金属离子）的选择是至关重要的。一般来说，选择或设计一些具有一定特征的配体，例如，具有多种配位方式，形成氢键等，对构筑配位聚合物来说却是关键的^[26]。但在实际的组装过程中，还要考虑配体的空间位阻和金属离子的几何配位方式。例如，过渡金属一般采用低配位模式，如二配位（线形），三配位（平面三角形），四配位（四面体或平面方形），五配位（三角双锥或四方锥）和六配位（八面体）方式^[27-33]，而稀土离子则采取高配位的方式，一般是八或九配位^[34-39]。另外，配体的空间位阻也是影响晶体结构的一个重要因素，空间位阻大的配体不利于形成高维数的网络结构，而刚性的配体常被用来构筑具有孔洞结构的高维聚合物。

在过去的几十年中，通过设计或选择一定的配体与金属离子组装得到了大量新颖的配位聚合物^[40-41]。而在这些化合物中，含羧酸配体的占据了很大的一部分。这是由于羧基能够采取多种多样的配位方式，并且能够形成强的氢键^[42]。图 1-2 所示的是羧基常见的配位模式。

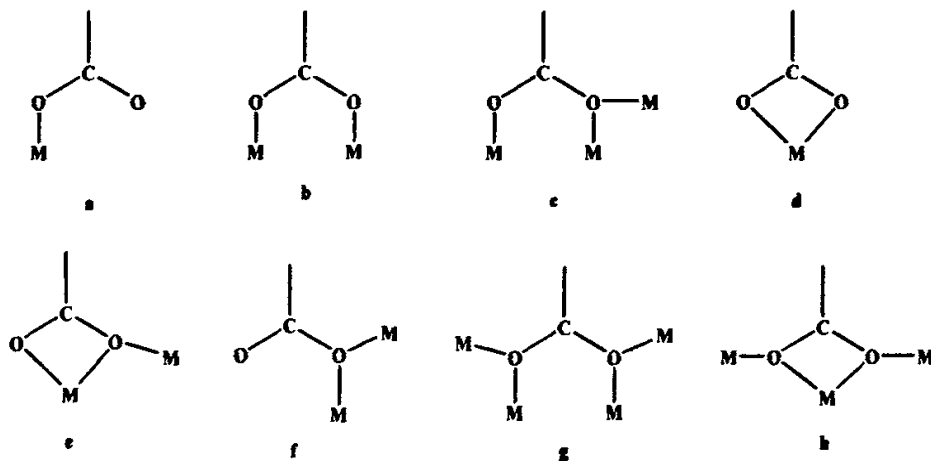


图 1-2 羧基常见的配位模式

1.2 羧酸的配位化学

羧酸类配体由于其灵活的配位方式和多变的配位结构而被广泛用来构筑有机-金属配位聚合物。Yaghi 报道了一系列金属羧酸配体构筑的配位聚合物^[42-52]，尤其是用多齿羧酸配体，可以构筑结构多样的化合物。金属和羧酸由于他们之间

能形成 M-O-C 簇作为次级建筑单元(SBU), 因此可以用来构筑刚性骨架。SBU 可以代替 M-bpy 化合物中一个金属离子顶点, 作为大的刚性顶点被刚性的有机桥连接产生多维的高稳定性的结构。且由于羧酸本身是带负电荷的, 所以整个骨架是中性的, 避免需要抗衡阴离子。SBU 对于增加有机-金属化合物孔洞的大小有两条思路: (1)用长的连接单元增加 SBU 之间的空间体积, 使之与连接单元的长度成正比, 即延伸的方法。尽管从理论上延伸方法是化合物的结构产生大的孔洞, 但实际上常常发现形成高度穿插的而使孔洞的体积变小。(2)修饰的方法, 即用大的 SBU 做顶点单元, 使整个结构不易形成穿插的刚性开放骨架结构。

如图 1-3 所示, 金属锌离子与对苯二甲酸形成的三维孔洞网状化合物 $[\text{Zn}_3(\text{BDC})_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}]^{[53]}$, 中间 Zn 原子与六个羧基氧原子以八面体形式配位, 而

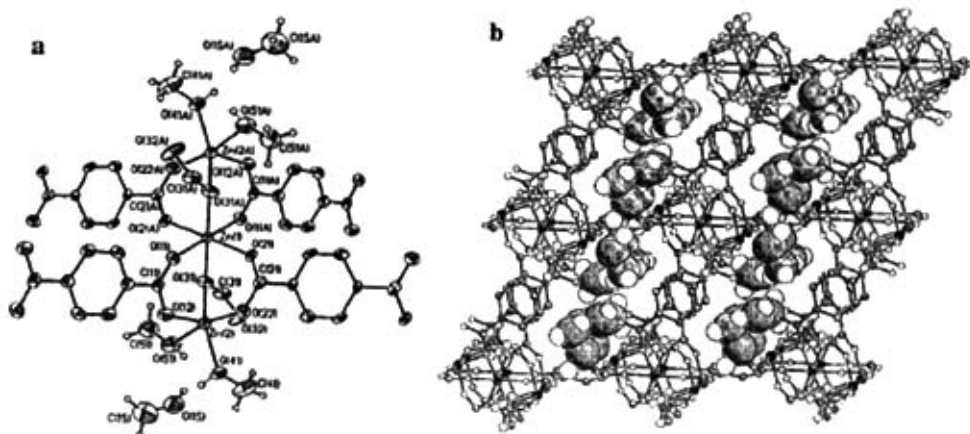


图1-3 (a) 构筑基元 (SBU)

(b) 化合物 $[\text{Zn}_3(\text{BDC})_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}]$ 沿 a 轴方向的 3D 结构

其他两个 Zn 原子与三个羧基氧原子和两个端基甲醇配位。在这个结构中, 三核 Zn 簇可以看成是一个八面体的 SBU, BDC 将其连成如图所示的基本立方体单元。立方体单元进一步相互连接成一个横截面直径为 8\AA 的 3D 孔洞化合物。客体分子甲醇被包裹于孔洞中并于端基甲醇形成氢键。当客体甲醇分子包括配位的甲醇分子被真空抽走后, 该化合物形成有孔洞的骨架, 并且仍保持骨架的结构完整性。初步的吸附实验表明, 其对醇的吸附顺序为: $\text{CH}_3\text{OH} > \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, 对于 CH_3CN 和苯则不吸附。由于在脱去客体分子和配位甲醇分子后的 3D 骨架中有配位不饱和的 Zn 中心原子, 所以可以用来作为感应或催化应用的潜在材料。

羧酸被大量的用于金属-有机配位聚合物的合成, 除了其配位模式多样性外,

另外一个原因就是羧酸对 pH 值特别敏感, 不同的 pH 值下, 羧基的去质子程度不同, 往往得到不同的配位模式。例如, 均苯三甲酸(H_3btc)与氯化钴反应, 在不同的 pH 值下得到了不同的结构(图 1-4)^[54]。

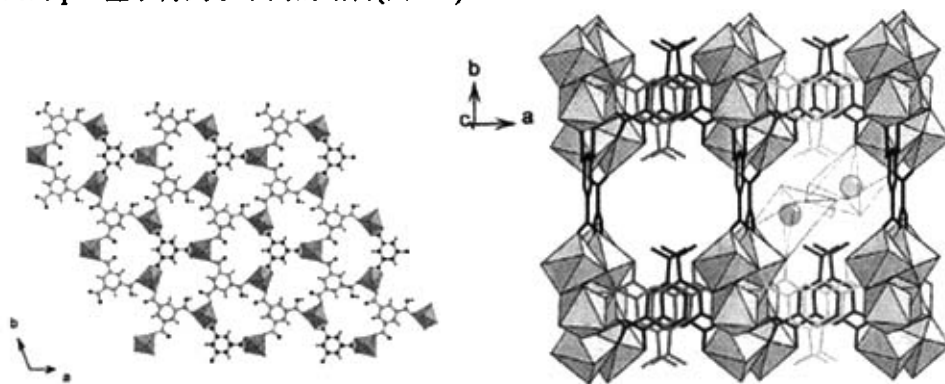


图 1-4 不同条件下得到的两种 Co-btc 聚合物 (a) $H_3btc/base = 1:1$ (b) $H_3btc/base = 1:3$

相对于其他含氮类配体(如吡啶类、席夫碱等), 羧酸配体具有如下优点: 1) 羧酸具有很强的桥联能力, 从图 1-2 上可以看出, 他可以采取双齿桥联, 也可以单齿桥连。在已报道的化合物中, 除了少数有第二配体(或水配体)参与下, 羧酸采取了单齿配位的模式外, 羧基无一例外都采取了桥连多个原子的配位模式; 2) 依据去质子化的程度的不同, 能够提供氢键的给体或受体, 有时同一个配体可以部分去质子, 能够同时提供氢键的给体和受体, 进行以超分子弱作用驱动或以配位键驱动的自组装。

1.3 多核稀土-铜羧基配合物的研究意义

过渡金属与稀土异核金属配合物的研究, 涉及无机合成、晶体化学和材料科学等多门学科, 它既是基础研究又显示出诱人的应用前景, 是近年来国际上相当活跃的研究领域。从五十年代开始, 人们就开始对一系列稀土-过渡金属化合物的磁性进行研究, 后来研制出来的永磁材料 $SmCo_5$ 和 $NdFe_{14}B$ ^[55] 中均含有稀土离子和过渡金属离子。含稀土 RE(III) 和 Cu(II) 的化合物 $REBaCu_3O_{5+x}$ 具有不寻常的超导^[56] 和磁性^[57], 为了得到按确切地、纯粹的化学计量组成的化合物, 从溶液中合成含 RE(III) 和 Cu(II) 的杂金属配合物作为前体^[58], 是一种有效的解决方法。

最近发展起来的分子磁性材料, 即是在低温、低压下合成的具有铁磁性的有机物, 金属有机化合物及金属配合物。分子磁性材料具有体积小、比重小、结构多

样化和易于加工成型等优点,非常适用于作航天材料、微波吸收隐形材料、电磁屏蔽材料和信息储存材料。物质的铁磁性主要来源于组成物质的离子中的电子自旋平行。为了使整个晶体中的电子自旋主要是平行,首先必须合成出自旋多重度尽可能高的分子、一维链或二维片,然后让这些建筑块以铁磁方式集成宏观三维的物质。欲控制晶体中分子按铁磁方式堆积是不可能的,人们可做到的是努力使组成物质的建筑块具有很高的自旋多重度,要达到这一目的,首先必须选择组成建筑块的离子。在金属离子中,稀土离子的自旋态最大,尤其是 Gd(III)的 $S=7/2$ 。用桥联配体把 Gd(III)组装到分子中,如果相邻离子间为反铁磁偶合,所获得分子的自旋态将最小($S=0$)。针对这种情况,若选择自旋态差最大的两种离子如 Cu(II)($S_A=1/2$)、Gd(III)($S_B=7/2$),用桥联配体相连,离子间若为反铁磁偶合,所得分子的自旋态 $S=|S_A-S_B|=6/2$ 也很大。由此可见,含稀土-铜杂金属配合物可望提供这方面信息,有助于理解偶合作用机理。同时获取高的 Tc 而又保持分子本身特性的分子铁磁体,是当今科学家面临的挑战性课题之一,而稀土-过渡金属杂多核配合物是其中有希望突破的方向之一,因此对这些配合物设计、合成、晶体结构与磁学性能进行研究具有较大的理论意义和潜在的应用价值。本论文主要针对羧酸中的具有刚性结构的 2,6-吡啶二羧酸的稀土-铜配合物的设计、合成与表征,并对比柔性配体亚氨基二乙酸的稀土-铜配合物进行讨论。

1.4 含 2,6-吡啶二羧酸及亚氨基二羧酸配体的稀土-过渡金属杂核配合物的国内外研究状况

含 2,6-吡啶二羧酸和亚氨基二羧酸配体的同种过渡金属、稀土金属的单核或多核的配合物,近年来文献上已有很多报道。如:西班牙的 Pablo Espinet 教授 1996 年报道的二核 Pd 配合物(图 1-5)^[59]。还有一些例子被列于图 1-5 到图 1-10 中。

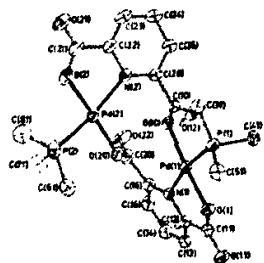
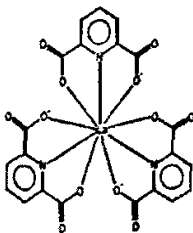
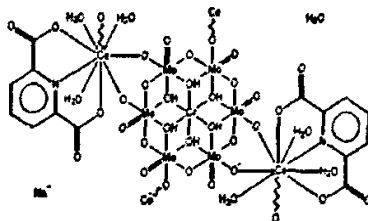


图 1-5

图 1-6^[60]图 1-7^[61]

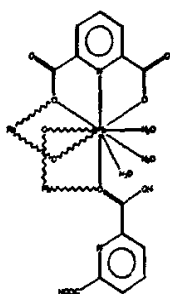


图 1-8^[62]

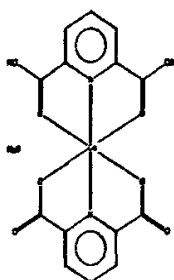


图 1-9^[63]

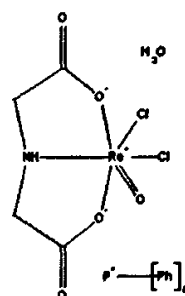


图 1-10^[64]

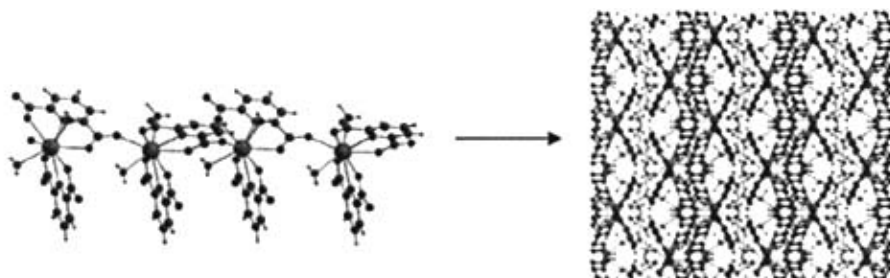


图 1-11 二聚与六聚水簇共存的 3D 稀土配合物

印度的 P. K. Bharadwaj 报道的含 2, 6-吡啶二羧酸配体的 4f [Ce(III), Pr(III)] 三维杂核配合物中的二聚与六聚水簇共存 (图 1-11)^[65]。同时他又报道了以 2, 6-吡啶二羧酸为配体和 4f [La(III)]元素成功组装出具有束状结构纳米管以及在一定条件下的转化为开放结构的配位聚合物 (图 1-12)^[66]。

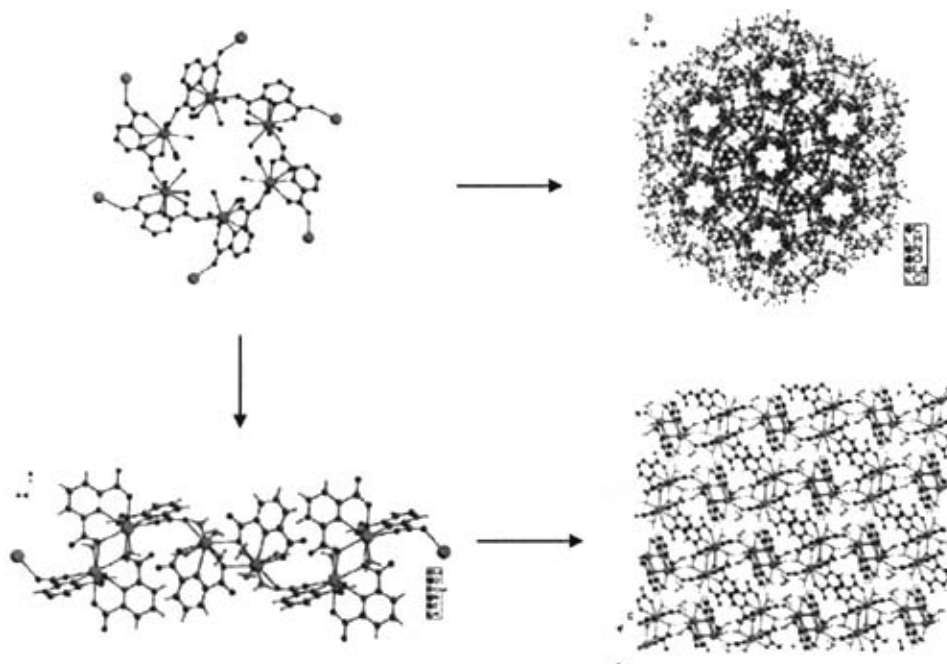


图 1-12 束状结构纳米管结构与开放结构可转化

印度M. Chaudhury教授利用亚氨基二乙酸配体金属铜,并借助于桥联试剂4,4'-联吡啶成功地组装得到了蜂巢状的具有穿插框架结构的配位聚合物(图1-13)^[67]。

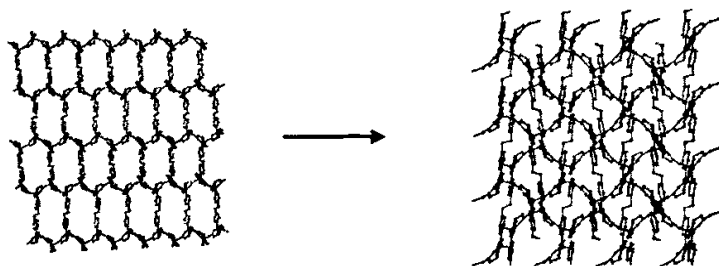


图 1-13 含亚氨基二乙酸的蜂巢状的具有穿插框架结构的配位聚合物

但是含这两种酸配体的 3d-4f 杂核配合物的报道就不多,特别是含 2, 6-吡啶二羧酸配体的 3d-4f 杂核配合物更是不多,究其原因可能是稀土与铜等过渡金属分别位于元素周期表的 f 区和 d 区,性质差别较大,首先一个配体要同时具备易与 RE(III) 及 Cu(II)配位的两种原子(一般为 N 和 O),才能有效地把 RE(III)、Cu(II)组装到一个分子中。其次在考虑到酸配体刚柔性的前提下,还必须综合考虑其他因素如 pH 值、温度、投料比、反应时间等。正因为如此,这样的组装过程可变因素太多,反应过程就难以控制,重现性也较差。尽管困难重重,近年来,化学家们经过不断的努力和尝试,还是成功地合成了一些含这种酸配体的 3d-4f 杂核配合物,并对他们的相关的性能进行了一定程度的探索性的研究。如:南开大学廖代正教授最近报道的含亚氨基二乙酸配体的 3d(Cr)-4f(Eu)具有三维穿插结构的杂核配合物(如图 1-14)^[68]。

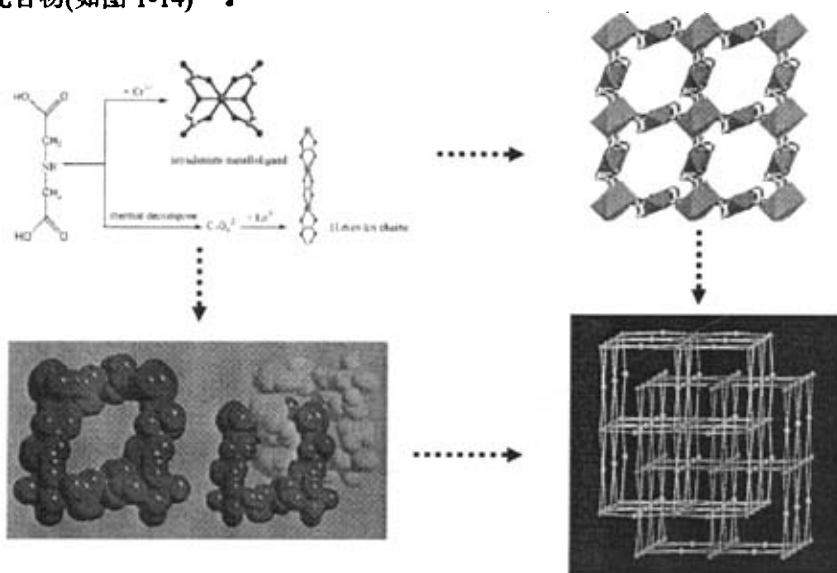


图 1-14 含亚氨基二乙酸配体的 3d(Cr)-4f(Eu)具有三维穿插结构的杂核配合物

南开大学的程鹏教授利用 2, 6-吡啶二羧酸配体和 3d(Mn)-4f(Yb)成功地组装出包含一维“Water Pipe” 3D 纳米结构(如图 1-15)^[69]。

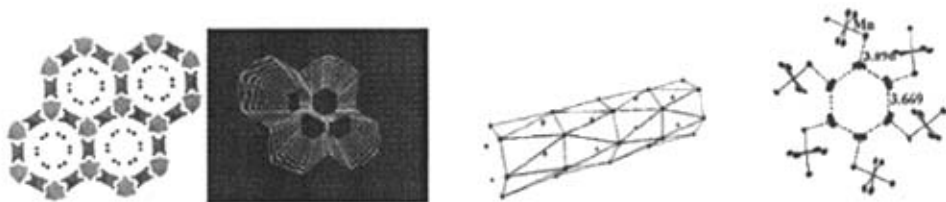


图 1-15 具有 1D 纳米管的含 2,6-吡啶二羧酸的 3d-4f 的 3D 纳米结构

与此同时，程鹏教授利用 2, 6-吡啶二羧酸配体和 3d(Mn)-4f(Tb, Eu)又成功地组装出具有一维通道(Channels)结构的、可作为选择性光学探针(Selective Luminescent Probes)的三维结构的配位聚合物(图 1-16)^[70]

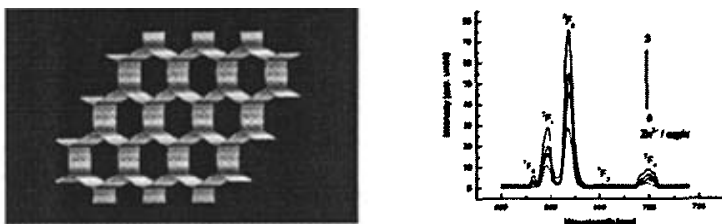


图 1-16 具有 1D 通道的三维结构的配位聚合物及其荧光探针功能

北京大学的高松教授在 2000 年就报道使亚氨基二乙酸钠配体和 3d(Cu)与 4f(La,Tb) 离子组装出三角棱柱状 3d-4f 杂核簇合物 $[\text{LnCu}_6(\mu^3\text{-OH})_3(\text{HL})_2(\text{L})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ (Ln) La, Tb; H_2L) Iminodiacetic Acid)并作了相应的磁性表征(图 1-17)^[71]。

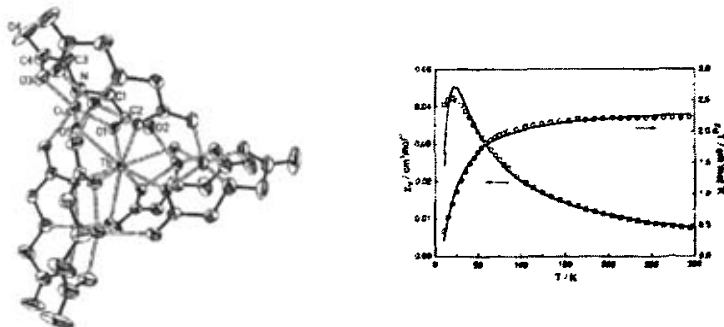


图 1-17 含亚氨基二乙酸钠配体的具有三角棱柱状 3d-4f 杂核簇合物

类似的工作福建物质结构研究所的毛江高教授和厦门大学的龙腊生教授也作过报道^[72-73]。就在最近厦门大学的龙腊生教授通过亚氨基二乙酸和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 反应得到一个罕见的 3d(30 个 Ni)与 4f(20 个 La)大簇合物(图 1-18)^[74]。

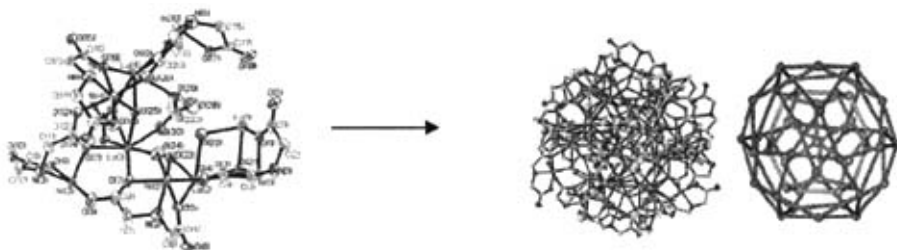


图 1-18 含亚氨基二乙酸配体罕见的 3d(30 个 Ni)与 4f(20 个 La)大簇合物

通过以上的文献综述,我们发现利用 2, 6-吡啶二羧酸配体和过渡金属组装得到 3d-4f 杂核配合物的例子非常少,而稀土(4f)和铜的杂核配合物到现在为止,我们是第一次报道的。

本论文我们利用 2, 6-吡啶二羧酸配体和过渡金属铜以及稀土金属离子 La^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 在水热条件下,通过调节 pH 值成功地组装出三个稀土-铜杂核配合物 $[\{\text{Ln}_4\text{Cu}_2(\text{pydc})_8(\text{H}_2\text{O})_8\} \cdot 18\text{H}_2\text{O}]_n$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (1); Pr (2); Nd (3))。同时为了对比柔性亚氨基二乙酸配体和过渡金属铜以及稀土金属离子 Sm^{3+} 在水热条件下也成功地组装得到了一个文献上未见报道的具有三维沸石型分子筛类似结构的新化合物 $[\{\text{Sm}_2\text{Cu}_3(\text{ldad})_6\} \cdot 8\text{H}_2\text{O}]_n$ (4) 并对他们的磁性作了尝试性的研究。其中缩写符号 $\text{pydc} = 2, 6$ -吡啶二羧酸二价阴离子,而 $\text{ldad} =$ 亚氨基二乙酸二价阴离子(图1-19)。

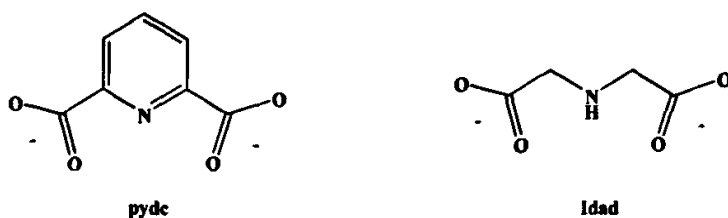


图 1-19 本论文工作涉及到的两个羧酸配体

1.5 参考文献

- [1] J.-M. Lehn, *Struct. Bonding (Berlin)*, 1973, 16, 1.
- [2] (a) J.-M. Lehn, A Cryptates: Inclusion Complexes of Macropolycyclic Receptor Molecules, 873-892, *Prue Appl. Chem.*, 1978, 50, 873-892; (b) J.-M. Lehn, *Lecon Inaugurale*, College de France, Paris, 1980.
- [3] 游效曾, 我国配位化学进展, 1999, 10, 7-9.
- [4] 自然科学基金委员会, 无机化学-自然科学学科发展战略研调报告, 北京: 科学出版社, 1994.
- [5] 游效曾, 孟庆金, 韩万书主编, 配位化学进展, 高等教育出版社, 2000.
- [6] O. M. Yaghi and H.-L. Li, Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 10401-10402.
- [7] O. Kahn, Chemistry and Physics of Supramolecular Magnetic Materials, *Acc. Chem. Res.* 2000, 33, 647-657.
- [8] L. Pan, N. Ching, X.-Y. Huang, J. Li, A reversible Structural Interconversion Involving $[M(H_2pdc)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn$, $H_3pdc = 3,5$ -pyrazoledicarboxylic acid) and the Role of A Reactive Intermediate $Co(H_2pdc)_2$, *Chem. Eur. J.* 2001, 20, 4431-4437.
- [9] A. Stein, S. W. Keller, T. E. Mallouk, Turning Town the heat: Design and Mechanism in Solid-State Synthesis, *Science*, 1993, 259, 1558-1564.
- [10] H. J. Choi, T. S. Lee, M. P. Suh, Self-Assembly of a Molecular Floral Lace with One-Dimensional Channels and Inclusion of Glucose, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, 38, 1405-1408.
- [11] M. L. Tong, X. M. Chen, B. H. Ye, et.al., Self-Assembly Three-dimensional Coordination Polymers with unusual Ligand-unsupported Ag-Ag Bonds: Synthesis, Structures and Luminescent Properties, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, 38, 2237-2239.
- [12] S. J. Park, J. W. Lee, S. Sakamoto, et. Al., Modulation of a Supramolecular Bowl and Pot by

- Changing Solvent Systems and/or Metal/Ligand Ratios, *Chem. Eur. J.*, 2003, 8, 1768-1774.
- [13] S. Floquet, N. Ouali, B. Bocquet, et. Al., The First Self-Assembled Trimetallic Lanthanide Helicates Driven by Positive Cooperativity, *Chem. Eur. J.*, 2003, 8, 1655-1655.
- [14] G. M. J. Schmidt, Photodimerization in the Solid State, *Pure Appl. Chem.*, 1971, 27, 647-678.
- [15] G. R. Desiraju, Supramolecular Synthons in Crystal Engineering — A New Organic Synthesis, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 2311-2316.
- [16] R. Robson, B. F. Abrahams, S. R. Batten, et. Al., *ACS Symp. Ser.*, 1992, 499, 256-273.
- [17] B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, J. P. Liu, et. Al., The Archetype for A new Class of Simple Extended 3D Honeycomb Frameworks. The Synthesis and X-ray Crystal Structures of $\text{Cd}(\text{CN})_{5/3}(\text{OH})_{1/3} \cdot 1/3(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)$, $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot 1/3(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)$ and $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BuOH}$ ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ = hexamethylenetetramine) revealing two topologically Equivalent but Geometrically Different Framework, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 1546-1554.
- [18] B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, R. Robson, A New Type of Infinite 3D Polymeric Network Containing 4-connected, Peripherally-linked Metalloporphyrin Building Blocks, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 3606-3607.
- [19] S. M.-F. Lo, S. S.-Y. Chui, L. Y. Shek, et. Al., Solvothermal Synthesis of a Stable Coordination Polymer with Copper-I-Copper-II Dimer Units: $[\text{Cu}_4\{1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\}_3(4,4'\text{-bipy})_2]_n$, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 6293-6294.
- [20] J. C. Dai, X. T. Wu, Z. Y. Fu, et. Al., Synthesis, Structure and Fluorescence of the Novel Cadmium(II)-Trimesate Coordination Polymers with Different Coordination Architectures, *Inorg. Chem.*, 2002, 41, 1391-1396.
- [21] C. J. Kepert, T. J. Prior and M. J. Rosseinsky, A Versatile Family of Interconvertible Microporous Chiral Molecular Frameworks: The First Example of Ligand Control of Network Chirality, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 5158-5168.
- [22] L. Pan, E. B. Woodlock, X. T. Wang, et. Al., Novel Silver(I)-organic Coordination Polymers: Conversion of Extended Structures in the Solid State as Driven by Argentophilic

- Interactions, *Chem. Commun.*, 2001, 1762-1763.
- [23] J. Y. Lu and A. M. Babb, A Simultaneous Reduction, Substitution and Self-Assembly Reaction under Hydrothermal Conditions Afforded the First Diiodopyridine Copper(I) Coordination Polymer, *Inorg. Chem.*, 2002, 41, 1339-1341.
- [24] K. A. Hirsch, S. R. Wilson and J. S. Moore, Coordination Networks of 3,3'-Dicyanodiphenylacetylene and Silver(I) Salts: Structural Diversity through Changes in Ligand Conformation and Counterion, *Inorg. Chem.*, 1997, 36, 2960-2968.
- [25] L. Pan, H. M. Liu, X. G. Lei, et al., PM-1: A Recyclable Nanoporous Material Suitable for Ship-In-Bottle Synthesis and Large Hydrocarbon Sorption, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42, 542-546.
- [26] C. S. Hong, S. K. Son, Y. S. Lee, et al., High-Dimensional Manganese(II) Compounds with Noncovalent and/or Covalent Bonds Derived from Flexible Ligands: Self-Assembly and Structural Transformation, *Inorg. Chem.*, 1999, 38, 5602-5610.
- [27] M. Maekawa, H. Konaka, Y. Suenaga, et al., A Variety of One-, Two- and Three-dimensional Copper(I) and Silver(I) Coordination Polymers Assembled by 1,4-bis(4-pyridyl)butadiyne and 1,4-bis(2-pyridyl)-butadiyne, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 4160-4166.
- [28] M.-L. Tong, S.-L. Zheng, X.-M. Chen, Self-Assembly of Two- and Three-Dimensional Coordination Networks with Hexamethylenetetramine and Different Silver(I) Salts, *Chem. Eur. J.*, 2000, 20, 3729-3738.
- [29] F. A. Cotton, E. V. Dikarev and M. A. Petrukina, Synthesis and Crystal Structures of "Unligated" Copper(I) and Copper(II) Trifluoroacetates, *Inorg. Chem.*, 2000, 39, 6072-6079.
- [30] A. Neels, H. Stoeckli-Evans, A. Escuer, et al., Ten-Membered Rings of Coppers Interconnected by 2,5-Bis(2-pyridyl)pyrazine and Acetate Groups: Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of the Two-Dimensional Polymer catena-(Octakis(2-acetato)[2,5-bis(2-pyridyl)pyrazine]-tetracopper(II)), *Inorg. Chem.*, 1995,

- 34, 1946-1949.
- [31] B. D. Alleyne, H. A. Hosein, H. Jaggernauth, et. Al., First Row Transition Metal Complexes of 1-Methylcyclobutenedione, a Monosubstituted Squarate Ligand, *Inorg. Chem.*, 1999, 38, 2416-2421.
- [32] D. P. Cheng, M. A. Khan and R. P. Houser, Coordination Polymers Composed of Copper(II), Trimesic Acid and Imidazole: 3D Architecture Stabilized by Hydrogen Bonding, *Inorg. Chem.*, 2001, 40, 6858-6859.
- [33] S. I. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo, et. Al., A New, Methane Adsorbent, Porous Coordination Polymer [$\{\text{CuSiF}_6(4,4'\text{-bipyridine})_2\}$], *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, 39, 2081-2084.
- [34] Y. C. Liang, R. Cao, W. P. Su, et. Al., Synthesis, Structures and Magnetic Properties of Two Gadolinium(III)-Copper(II) Coordination Polymers by a Hydrothermal Reaction, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, 39, 3304-3307.
- [35] L. Pan, X. Y. Huang, J. Li, et. Al, Novel Single- and Double-Layer and Three-Dimensional Structures of Rare-Earth Metal Coordination Polymers: The Effect of Lanthanide Contraction and Acidity Control in Crystal Structure Formation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, 39, 527-530.
- [36] C. Seward, N. X. Hu, S. N. Wang, 1-D Chain and 3-D Grid Green Luminescent Terbium(III) Coordination Polymers: $\{\text{Tb}(\text{O}_2\text{CPh})_3(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})\}_n$ and $\{\text{Tb}_2(\text{O}_2\text{CPh})_6(4,4'\text{bipy})\}_m$, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 134-137.
- [37] C. Serre, F. Millange, J. Marrot, et. Al., Hydrothermal Synthesis, Structure Determination and Thermal Behavior of New Three-Dimensional Europium Terephthalates: MIL-51_{LT,HT} and MIL-52 or $\text{Eu}_2^{\text{III}}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_y(\text{O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2)_z$ ($n = \text{III, III, II}$; $x = 4, 0, 0$; $y = 2, 0, 0$; $z = 1, 1, 2$), *Chem. Mater.*, 2002, 14, 2409-2415.
- [38] R. Cao, D. F. Sun, Y. C. Liang, et. Al., Synthesis and Characterizations of Three-Dimensional Channel-like Polymeric Lanthanide Complexes Constructed by 1,2, 4, 5, -Benzenetetraboxylic Acid, *Inorg. Chem.*, 2002, 41, 2087-2094.

- [39] G. Xu, Z. M. Wang, Z. He, et. Al., Synthesis and Structural Characterization of Nonanuclear Lanthanide Complexes, *Inorg. Chem.*, 2002, 41, 6802-6807.
- [40] Y. Cui, O. R. Evans, H. L. Ngo, et. Al., Rational Design of Homochiral Solids Based on Two-Dimensional Metal Carboxylates, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 42, 1159-1162.
- [41] G. F. Swiegers and T. J. Malefetse, New Self-Assembled Structural Motifs in Coordination Chemistry, *Chem. Rev.*, 2000, 100, 3483-3538 and reference therein.
- [42] O. M. Yaghi, H. L. Li and T. L. Groy, Construction of Porous Solids from Hydrogen-Bonded Metal Complexes of 1,3,5-Benzenetricarboxylic Acid, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 9096-9101.
- [43] O. M. Yaghi, C. E. Davis, G. M. Li, Selective Guest Binding by Tailored Channels in a 3-D Porous Zinc(II)-Benzenetricarboxylate Network, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 2861-2867.
- [44] B. Chen, M. Eddaoudi, T. M. Reineke, et. Al., $\text{Cu}_2(\text{ATC})\cdot 6(\text{H}_2\text{O})$: Design of Open Metal Sites in Porous Metal-Organic Crystals (ATC:1,3,5,7-Adamantane Tetracarboxylate), *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 11559-11560.
- [45] M. Eddaoudi, J. Kim, J. B. Wachter, et. Al., Porous Metal-Organic Polyhedra: 25Å Cuboctahedron Constructed from 12 $\text{Cu}_2(\text{CO}_2)_4$ Paddle-Wheel Building Blocks, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 4368-4369.
- [46] T. M. Reineke, M. Eddaoudi, D. Moler, et. Al., Large Free Volume in Maximally Interpenetrating Networks: The Role of Secondary Building Units Exemplified by $\text{Tb}_2(\text{ADB})_3[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]_4\cdot 16[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]$, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 4843-4844.
- [47] H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, et. Al., Tertiary Building Units: Synthesis, Structure and Porosity of a Metal-Organic Dendrimer Framework (MODF-1), *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 11482-11483.
- [48] M. Eddaoudi, H. Li, O.M. Yaghi, Highly Porous and Stable Metal-Organic Frameworks: Structure Design and Sorption Properties, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 1391-1397.
- [49] M. Eddaoudi, J. Kim, M. O'Keeffe, et. Al., $\text{Cu}_2[o\text{-Br-C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2)_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DMF})_8(\text{H}_2\text{O})_2$:

- A Framework Deliberately Designed to Have the NBO Structure Type, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 376-377.
- [50] T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, et al., From Condensed Lanthanide Coordination Solids to Microporous Frameworks Having Accessible Metal Sites, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 1651-1657.
- [51] J. Kim, B. Chen, T. M. Reineke, et al, Assembly of Metal-Organic Frameworks from Large Organic and Inorganic Secondary Building Units: New Examples and Simplifying Principles for Complex Structures, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 8239-8247.
- [52] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, et al, Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal-Organic Carboxylate Frameworks, *Acc. Chem. Res.*, 2001, 34, 319-330.
- [53] H. Li, C. E. Davis, T. L. Groy, et al, Coordinatively Unsaturated Metal Centers in the Extended Porous Framework of $Zn_3(\text{BDC})_3 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ (BDC = 1,4-benzenedicarboxylate), *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 2186-2187.
- [54] C. Livage, N. Cuillou, J. Marrot, et al, Construction of Two- and Three-Dimensional Coordination Polymers from Cobalt Trimesate, *Chem. Mater.*, 2001, 13, 4387-4392.
- [55] M. Sagawa, S. Fujimura, M. Togawa, et al, New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe (invited), *J Appl. Phys.*, 1984, 55, 2083-2089.
- [56] P. H. Hor, R. L. Meng, Y. Q. Wang, L. Gao, et al, Superconductivity above 90 K in the Square-Planar Compound System $\text{ABa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ with $\text{A}=\text{Y,La,Nd,Sm,Eu,Gd,Ho,Er}$ and Lu *Phys. Rev. Lett.*, 1987, 58, 1891-1895.
- [57] A. Poddar, P. Mandal, P. Choudhury, et al, Superconductivity in $\text{Aba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ compounds, where $\text{A} = (\text{R}_1)_x(\text{R}_2)_{1-x}$ and $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Yb, Zr}$ and Nb, *J. Phys. C*, 21, 1988, 3323-3331.
- [58] A. J. Blake, P. E. Y. Milne, P. Thornton, et al, Heterometallic Compounds Involving d- and f-Block Elements: Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of Two New Ln_xCu_4 Complexes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1991, 30, 1139-1141.

- [59] P. Espinet, Jesús A. Miguel, S. García-Granda et al, Palladium Complexes with the Tridentate Dianionic Ligand Pyridine-2,6-dicarboxylate, dipic. Crystal Structure of $[\text{Pd}(\text{dipic})(\text{PBU}_3)]_2$, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2287-2291.
- [60] P.A.Brayshaw, A.K.Hall, W.T.A.Harrison, J.M.Harrowfield, D.Pearce, T.M.Shand, B.W.Skelton, C.R.Whitaker, A.H.White, Structural Studies of Rare Earth/Transition Metal Complex Ion Systems as a Basis for Understanding Their Thermal Decomposition to Mixed Oxides, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 1127-1132.
- [61] J. Li, X.H. Yu, H. F. Wang, K. Xu, X. Y. Wu, L. Hou, J. Li, A new inorganic-organic hybrid compound constructed from polyoxoanions and rare earth coordination complexes, *Transition Met. Chem.*, **2006**, *31*, 770-775.
- [62] M. Ranjbar, A. Moghimi, H. Aghabozorg, *Anal. Sci.*, **2003**, *19*, 803-809.
- [63] E. E. Sileo, M. A. Blesa, G. Rigotti, B. E. Rivero, E. E. Castellano, The crystal chemistry of copper(II) dipicolinates, *Polyhedron*, **1996**, *15*, 4531-4536.
- [64] S. M. Harben, P. D. Smith, R. L. Beddoes, D. Collison, C. D. Garner, Rhenium and molybdenum oxo-complexes containing ligands related to N-hydroxyiminodipropionic acid, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 2777-2782.
- [65] S. K. Ghosh and P. K. Bharadwaj, Coexistence of Water Dimer and Hexamer Clusters in 3D Metal-Organic Framework Structures of Ce(III) and Pr(III) with Pyridine-2,6-dicarboxylic Acid, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 8250-8254.
- [66] S. K. Ghosh and P. K. Bharadwaj, Coordination Polymers of La(III) as Bunched Infinite Nanotubes and Their Conversion into an Open-Framework Structure, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 3156-3166.
- [67] S. Mukhopadhyay, P. B. Chatterjee, D. Mandal, Honeycomb Nets with Interpenetrating Frameworks Involving Iminodiacetato-Copper(II) Blocks and Bipyridine Spacers: Syntheses, Characterization, and Magnetic Studies, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 3413-3420.
- [68] B. Zhai, L. Yi, H.-S. Wang, B. Zhao, P. Cheng, et al, First 3D 3d-4f Interpenetrating Structure: Synthesis, Reaction, and Characterization of $\{[\text{LnCr}(\text{IDA})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]\}_n$, *Inorg.*

- Chem.*, 2006, 45, 8472-8473.
- [69] B. Zhao, P. Cheng, X.-Y. Chen, C. Cheng, W. Shi, et al, Design and Synthesis of 3d-4f Metal-Based Zeolite-type Materials with a 3D Nanotubular Structure Encapsulated "Water" Pipe, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 3012-3013.
- [70] B. Zhao, X.-Y. Chen, P. Cheng, et al, Coordination Polymers Containing 1D Channels as Selective Luminescent Probes, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 15394-15395.
- [71] Q.-D. Liu, S. Gao, J.-R. Li, Q.-Z. Zhou, Structures and Magnetism of Two Novel Heptanuclear Lanthanide-Centered Trigonal Prismatic Clusters: $[\text{LnCu}_6(\mu^3\text{-OH})_3(\text{HL})_2(\text{L})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ (Ln) La, Tb; H_2L) Iminodiacetic Acid), *Inorg. Chem.*, 2000, 39, 2488-2492.
- [72] J.-G. Mao, L. Song, X.-Y. Huang, J.-S. Huang, Synthesis and crystal structure of a novel lanthanide-copper mixed metal complex: $\text{Gd}_2\text{Cu}_3\{\text{O}(\text{CH}_2\text{COO})_2\}_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, *Polyhedron*, 1997, 16, 963-969.
- [73] Y.-P. Ren, L.-S. Long, B.-W. Mao, Y.-Z. Yuan, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, Nanoporous Lanthanide-Copper(II) Coordination Polymers: Syntheses and Crystal Structures of $[\{\text{M}_2(\text{Cu}_3(\text{iminodiacetate})_6)\} \cdot 8\text{H}_2\text{O}]_n$ (M=La, Nd, Eu), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2003, 42, 532-538.
- [74] X.-J. Kong, Y.-P. Ren, L.-S. Long, et al, A Keplerate Magnetic Cluster Featuring an Icosidodecahedron of Ni(II) Ions Encapsulating a Dodecahedron of La(III) Ions, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129(22), 7016 -7017.

第 2 章 刚性配体 2, 6-吡啶二甲酸稀土-铜 金属配位聚合物的合成及表征

2. 1 前言

众所周知稀土金属离子(Ln^{3+})由于具有高的配位数(6-13), 其在几何构型上有较大的弹性, 具有较高的热稳定性, 因此稀土-过渡金属配合物是人们研究过渡金属离子(3d)和稀土金属(4f)离子在磁性材料中磁交换作用的最好的模型之一^[75-76], 也正因为如此一直吸引着化学家们的注意, 近年来有大量的 3d-4f 杂核金属配合物被报道^[77-80]。2, 6-吡啶二甲酸配体由于既含有 N 原子, 又含有 O 原子, 理论上应易于形成 3d-4f 杂核金属配位聚合物。另一方面, 由于 2, 6-吡啶二甲酸配体又具有一定的刚性, 通过配位键或氢键作用, 有可能构筑得到在光学、电学、磁学、催化、医学等领域具有潜在应用价值的具有二维或三维金属-有机框架结构配合物。尽管近年来, 文献上有关于 2, 6-吡啶二甲酸的稀土金属与过渡金属(包括 Mn, Co, Ni, Zn 等)的杂核配位聚合物的报道的实例, 但含 2, 6-吡啶二甲酸的稀土金属与铜离子的杂核配合物鲜见报道。

本章主要介绍通过刚性配体 2, 6-吡啶二甲酸(H_2pydc)与不同的稀土金属离子(Ln^{3+})和过渡金属铜离子(Cu^{2+})在水热条件下合成了 3 个一维链状有机-金属配位聚合物: $[\{\text{Ln}_2\text{Cu}_4(\text{pydc})_8(\text{H}_2\text{O})_8\} \cdot 18\text{H}_2\text{O}]_n$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (1); Pr(2); Nd(3))。

2. 2 试剂与仪器

2.2.1 化学试剂

药品	纯度	厂家
2, 6-吡啶二甲酸	AR	美国
La_2O_3	CP	国药
Pr_2O_3	CP	国药
Nd_2O_3	CP	国药
CuO	AR	国药

2.2.2 实验仪器

实验仪器	型号	生产厂家
电子天平	BS110S	北京塞多利公司
磁力加热搅拌器	79-1	常州国华电器有限公司
温控仪	CKW-1100	北京朝阳自动化仪表厂
电热鼓风干燥箱	101	北京永光明厂
元素分析仪 (CHNS-0)	FlashEA 1112	美国 Thermo Electron
红外光谱仪	Bruker Wquinox-55	德国 Bruker
磁学性质测量系统	MPMS XL-7	美国 Quantum Design
单晶衍射仪	Bruker ApexII	德国 Bruker

2. 3 化合物的制备

将 0.25mmol Ln_2O_3 、0.5mmol CuO 、1.0 mmol H_2pydc 、20ml H_2O 及 1 mol/L 氢氧化钠溶液数滴使其 pH=5.6-5.9 置于 25ml 的聚四氟乙烯内胆的反应釜中, 放入带有程序控温装置的烘箱中, 在 60 分钟内将炉温从室温升至 140°C, 恒温 72 小时, 再在 24 小时内将温度缓慢降至室温。

2.3.1 配合物 $[\{\text{La}_2\text{Cu}_4(\text{pydc})_8(\text{H}_2\text{O})_8\} \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ (1)

从反应釜中得到大量浅蓝绿色块状晶体, 产率约为 63%。化学式为 $\text{C}_{56}\text{H}_{80}\text{N}_8\text{O}_{58}\text{Cu}_4\text{La}_2$ 。元素分析(%) (括号内为计算值): C, 29.08 (28.90); N, 4.50 (4.82); H, 3.61 (3.44)。红外光谱(KBr 压片): $\bar{\nu} = 3452.0(\text{s}), 3224.0(\text{s}), 1628.1(\text{vs}), 1576.0(\text{vs}), 1454.2(\text{m}), 1407.7(\text{vs}), 1322.4(\text{m}), 1115.5(\text{m}), 1030.2(\text{m}), 947(\text{m}), 728.3(\text{m}), 540.1(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$ 。

2.3.2 配合物 $[\{\text{Pr}_2\text{Cu}_4(\text{pydc})_8(\text{H}_2\text{O})_8\} \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ (2)

过滤、自然蒸发，一周后得到浅蓝色晶体，产率约为 36 %。化学式为 $C_{56}H_{80}N_8O_{58}Cu_4La_2$ 。元素分析(%) (括号内为计算值): C, 20.21 (20.57); N, 5.64 (6.00); H, 3.29 (3.00)。红外光谱(KBr 压片): $\bar{\nu}=3407$ (br, vs), 3094 (s), 1621 (vs), 1585 (vs), 1434 (s), 1385(vs), 1280 (s), 1185 (m), 1084 (m), 771 (m), 732 (m), 689 (s), 593 (m) 443 (m) cm^{-1} 。

2.3.3 配合物 $[\{Nd_2Cu_4(pydc)_8(H_2O)_8\} \cdot 18H_2O]$ (3)

过滤、将滤液放于空气中自然蒸发，一周后得到蓝色晶体，产率约为 26 %。化学式为 $C_{56}H_{80}N_8O_{58}Cu_4Nd_2$ 。元素分析(%) (括号内为计算值): C, 28.68 (28.79); N, 4.66 (4.80); H, 3.58 (3.43)。红外光谱(KBr 压片): $\bar{\nu}=3407$ (br, vs), 3094 (s), 1621 (vs), 1585 (vs), 1434 (s), 1385(vs), 1280 (s), 1185 (m), 1084 (m), 771 (m), 732 (m), 689 (s), 593 (m) 443 (m) cm^{-1} 。

2. 4 晶体结构的测定

本章所涉及到的三个配位聚合物 1, 2, 3 的单晶衍射点数据都是在 Bruker ApexII CCD 面探测仪上收集。先挑选合适大小的单晶，用 AB 胶固定在玻璃丝上，然后置于衍射仪上。在室温(293K)的温度下， $\lambda(Mo K\alpha) = 0.71073\text{\AA}$ ，用石墨单色器，以 $\omega-2\theta$ 的变速扫描收集数据。数据的处理使用 SAINT⁺程序包^[81]，吸收校正使用 SADABS 程序包^[82]。空间群根据系统的消光规律确定，并由精修结果验证。所有的晶体结构的解析均使用 SHELX97 程序包^[83]来完成，由直接法或重原子法解出，然后用差值傅立叶法求出全部氢原子坐标，有机氢原子坐标由理论计算加入，无机氢原子从差值傅立叶图中找出，用最小二乘法对结构进行精修。

表中 $R_1 = \Sigma \| F_o | - | F_c | / \Sigma | F_o |$, $wR_2 = [\Sigma [w (F_o^2 - F_c^2)] / \Sigma w (F_o^2)]^{1/2}$, $w = 1/[\sigma^2(F_o)^2 + (0.1(\max(0, F_o^2) + 2F_c^2)/3)^2]$ 。

三个配位聚合物 1, 2, 3 的各自的晶体学数据列在表 2-1 到 2-3 之中，所选择的键长和键角列在表 2-4 到 2-5 之中。

表 2-1. Crystallographic data and data collection parameters for complex 1

Complex	1
Molecular formula	$C_{56}H_{74}Cu_4La_2N_8O_{58}$
Molecular weight	2319.21
Color and habit	deep blue block
Crystal system	Monoclinic
Space group	$C2/c$
a (Å)	21.060(4)
b (Å)	17.305(3)
c (Å)	15.150(3)
β (°)	131.239(2)
V (Å ³)	4151.8(13)
Z	2
ρ (calcd.) (mg m ⁻³)	1.855
μ (m ⁻¹)	2.132
$F(000)$	2320
Crystal size (mm)	0.30 × 0.25 × 0.18
θ range for data collection (°)	2.35 to 27.54
$h/k/l$ (max, min)	-27, 25/-22, 17/-17, 19
Reflections collected	8126
Independent reflections	4197 [R (int) = 0.0215]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data/restraints/parameters	4796/13/291
Goodness-of-fit on F^2	1.071
Final $R1^a, wR2^b$ indices [$I > 2\sigma(I)$]	0.0413, 0.1128
$R1, wR2$ indices (all data)	0.0503, 0.1185
Largest diff. Peak and hole (e Å ⁻³)	0.965/-0.854

$$^a R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$$

$$^b wR = [\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}, w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0767P)^2 + 0.0000P]$$

表 2-2. Crystallographic data and data collection parameters for compound 2

Complex	2
Molecular formula	C ₅₆ H ₈₀ Cu ₄ Pr ₂ N ₈ O ₅₈
Molecular weight	2323.20
Color and habit	blue block
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
<i>a</i> (Å)	21.008(4)
<i>b</i> (Å)	17.104(3)
<i>c</i> (Å)	15.041(3)
β (°)	131.081(3)
<i>V</i> (Å ³)	4073.9(13)
<i>Z</i>	2
ρ (cald.) (mg m ⁻³)	1.894
μ (m ⁻¹)	2.320
<i>F</i> (000)	2328
Crystal size (mm)	0.38 × 0.26 × 0.12
θ range for data collection (°)	1.81 to 27.74
<i>h</i> / <i>k</i> / <i>l</i> (max, min)	-25, 25/ -21, 12/ -19, 13
Reflections collected	6372
Independent reflections	3708 [<i>R</i> (int) = 0.0220]
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data/restraints/parameters	4438/13/291
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.037
Final <i>R</i> 1 ^a , <i>wR</i> 2 ^b indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0439, 0.1188
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 indices (all data)	0.0528, 0.1246
Largest diff. Peak and hole (e Å ⁻³)	0.948/-0.706

^a $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$.

^b $wR = [\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$. $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0719P)^2 + 4.3531P]$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$.

表 2-3. Crystallographic data and data collection parameters for compound 3

Complex	3
Molecular formula	C ₅₆ H ₈₀ Cu ₄ Nd ₂ N ₈ O ₅₈
Molecular weight	2329.87
Color and habit	blue and prism
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
<i>a</i> (Å)	21.100(3)
<i>b</i> (Å)	17.236(3)
<i>c</i> (Å)	15.208(2)
β (°)	131.301(2)
<i>V</i> (Å ³)	4155.2(11)
<i>Z</i>	2
ρ (calcd.) (mg m ⁻³)	1.862
μ (m ⁻¹)	2.351
<i>F</i> (000)	2332
Crystal size (mm)	0.30 × 0.25 × 0.08
θ range for data collection (°)	2.36 to 27.59
<i>h</i> / <i>k</i> / <i>l</i> (max, min)	-27, 25/ -22, 17/ -17, 19
Reflections collected	7026
Independent reflections	4796 [<i>R</i> (int) = 0.0257]
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data/restraints/parameters	4438/20/317
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.079
Final <i>R</i> ^a , <i>wR</i> ^b indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0382, 0.1169
<i>R</i> ¹ , <i>wR</i> ² indices (all data)	0.0434, 0.1207
Largest diff. Peak and hole (e Å ⁻³)	0.823/-0.733

$$^a R = \sum | |F_o| - |F_c| | / \sum |F_o|$$

$$^b wR = [\sum w (|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \sum w (F_o^2)^2]^{1/2}. w = 1 / [\sigma^2 (F_o^2) + (0.0815P)^2 + 4.8577P] P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3.$$

表 2-4 配位聚合物 1 和 2 的主要键长(Å) 和键角 (°) 表

1					
Cu1-O1	2.223(18)	O5-Cu1-O2	90.4(7)	O9-La1-O8b	76.3(7)
Cu1-O2	2.269(19)	O5-Cu1-O1	94.1(7)	O8b-La1-O8c	78.9(9)
Cu1-O5	2.109(16)	O1-Cu1-O6	89.5(7)	O8c-La1-O9	75.6(7)
Cu1-O6	2.141(16)	O6-Cu1-O2	96.1(7)	O7-La1-O7a	80.8(8)
Cu1-N1	1.95(2)	N2-Cu1-O1	106.1(7)	O7a-La1-O10a	75.2(6)
Cu1-N2	1.930(18)	N2-Cu1-O5	79.2(7)	O10a-La1-O7	73.9(6)
La1-O7	2.501(15)	N2-C1-O6	78.2(7)	O9-La1-O7	71.3(6)
La1-O8	2.465(17)	N2-Cu1-O2	99.7(7)	O8c-La1-O10a	144.6(6)
La1-O9	2.533(16)	N1-Cu1-O1	77.0(7)	O8b-La1-O7a	139.6(6)
La1-O10	2.527(18)	N1-Cu1-O5	100.3(7)	O10-La1-O9a	117.5(6)
		N1-Cu1-O6	102.4(7)	N1c-Cu1c-N2c	176.8(8)
		N1-Cu1-O2	77.2(8)		
2					
Cu1-O1	2.211(19)	O5-Cu1-O2	90.8(7)	O9-Pr1-O8b	76.0(7)
Cu1-O2	2.254(19)	O5-Cu1-O1	93.6(7)	O8b-Pr1-O8c	79.5(9)
Cu1-O5	2.094(16)	O1-Cu1-O6	90.1(7)	O8c-Pr1-O9	76.3(7)
Cu1-O6	2.125(17)	O6-Cu1-O2	95.6(7)	O7-Pr1-O7a	81.1(8)
Cu1-N1	1.94(2)	N2-Cu1-O1	106.4(7)	O7a-Pr1-O10a	74.3(6)
Cu1-N2	1.918(18)	N2-Cu1-O5	79.3(7)	O10a-Pr1-O7	73.5(7)
Pr1-O7	2.481(15)	N2-C1-O6	78.1(7)	O9-Pr1-O7	71.0(7)
Pr1-O8	2.444(17)	N2-Cu1-O2	99.4(8)	O8c-Pr1-O10a	144.5(6)
Pr1-O9	2.521(16)	N1-Cu1-O1	76.7(8)	O8b-Pr1-O7a	139.2(6)
Pr1-O10	2.518(18)	N1-Cu1-O5	100.2(7)	O10-Pr1-O9a	117.6(7)
		N1-Cu1-O6	102.5(7)	N1c-Cu1c-N2c	176.9(8)
		N1-Cu1-O2	77.5(8)		

Symmetry transformation used to generate equivalent atoms: (a), (b) and (c) 1-x, y, 1/2-z.

表 2-5 配位聚合物 3 的主要键长(Å) 和键角 (°)表

3					
Cu1-O1	2.205(12)	O5-Cu1-O2	90.7(7)	O9-Nd1-O8b	75.9(6)
Cu1-O2	2.257(14)	O5-Cu1-O1	94.1(6)	O8b-Nd1-O8c	77.1(8)
Cu1-O5	2.113(13)	O1-Cu1-O6	89.2(6)	O8c-Nd1-O9	76.5(7)
Cu1-O6	2.146(14)	O6-Cu1-O2	96.6(6)	O7-Nd1-O7a	81.5(7)
Cu1-N1	1.92(2)	N2-Cu1-O1	105.8(6)	O7a-Nd1-O10a	74.0(5)
Cu1-N2	1.923(13)	N2-Cu1-O5	80.1(6)	O10a-Nd1-O7	73.2(5)
Nd1-O7	2.471(13)	N2-C1-O6	77.9(6)	O9-Nd1-O7	70.8(5)
Nd1-O8	2.441(12)	N2-Cu1-O2	99.5(6)	O8c-Nd1-O10a	144.1(5)
Nd1-O9	2.519(12)	N1-Cu1-O1	77.3(6)	O8b-Nd1-O7a	138.9(5)
Nd1-O10	2.515(13)	N1-Cu1-O5	101.0(6)	O10-Nd1-O9a	117.9(5)
		N1-Cu1-O6	102.8(6)	N1c-Cu1c-N2c	177.4(7)
		N1-Cu1-O2	77.8(7)		

Symmetry transformation used to generate equivalent atoms: (a), (b) and (c) 1-x, y, 1/2-z.

表 2-6 配位聚合物 1 的有关氢键作用信息表

D-H...A	D-H	H...A	D...A	∠ D-H...A
O2w-H2wB...O1	0.861	2.073	2.739	125.41
O10-H10A...O2w	0.823	2.045	2.865	177.49
O2w-H2wA...O1w	0.827	2.168	2.848	139.46

2. 5 结果与讨论

2.5.1 配合物的合成

配合物 1, 2, 3 是通过稀土氧化物、2, 6-吡啶二甲酸与氧化铜或二价铜盐在 140°C 水热条件下反应得到的。然而 2, 6-吡啶二甲酸与三价稀土盐(Ln³⁺)、二价铜盐(Cu²⁺)的混合物在常规溶液反应条件下, 通过调节溶液的 pH 值, 得到的是一种在通常的溶剂中不溶、非预期的不易表征的聚合物。因此为了避免这种快速的聚合产物的出现, 必须采用非常规的反应手段如水热合成方法已促使适合 X 射线衍射测试的单晶的生长, 因为水热反应过程中要经过一个中间的亚稳态的过程, 这样就有利于单晶的生长。因此, 我们在使用常规溶剂法多次尝试失败后, 通过将 Ln₂O₃, CuO, H₂pydc and H₂O 这四种原料按照摩尔为 1:2:4:300 混合, 在 140°C 条件下水热反应得到了三个目标配合物 1, 2, 3, 并通过了单晶结构等手段表征。

2.5.2 配合物晶体结构的描述

2.5.2.1 [$\{La_2Cu_4(pydc)_8(H_2O)_8\} \cdot 18H_2O$] (1) 的结构

配合物[$\{La_2Cu_4(pydc)_8(H_2O)_8\} \cdot 18H_2O$] (1) 的结构属于单斜晶系, 空间群为 C2/c。如图 2-1 所示, 晶体结构显示化合物 1 呈现一维链状结构, 构筑链的重复单元是一个四角形, 四角形相对两个顶点分别为两个 La³⁺和两个 Cu²⁺, 而四边则分别是由四个 2,6-吡啶二甲酸配体围成, 边长(即两个金属 La³⁺...Cu²⁺中心间的距离)为 6.130Å(图 2-1)。和金属 Cu²⁺中心配位的两个配体 pydc²⁻中的每一个都是以一个氮原子(N1 或 N2)和来自不同羧基中的两个氧原子(O2、O5 或 O1、O6)的三齿方式与铜离子配位, 并形成四个稳定的五元螯合环, 在同一个 Cu²⁺离子中心上的五元这样的螯合环间的最大二面角为 81.0°。这样中心金属 Cu²⁺离子的配位数是 6, 具有八面体的配位几何(图 2-2)。其中两个 N 原子(N1 和 N2)处在轴向的位置, 平均键长 Cu-N 为 1.939Å, 键角 N1-La1-N2 为 176.46°, 而平均的

Cu-O 键长为 2.189Å (所选择的键长和键角见表 2-4)。两个 pydc^{2-} 配体的四个羧基中除了四个 O 原子(O2、O5、O1、O6)和铜配位外,剩余的四个中,两个(O7 和 O9)分别和相邻的两个 La^{3+} 离子配位,从而构筑四角形 Cu-La-Cu-La 重复单元,最后剩下的两个氧原子(O₂ 和 O₃)是未和任何金属直接配位。他们仅仅为通过氢键 O...H-O 构筑成三维网络结构提供受体。

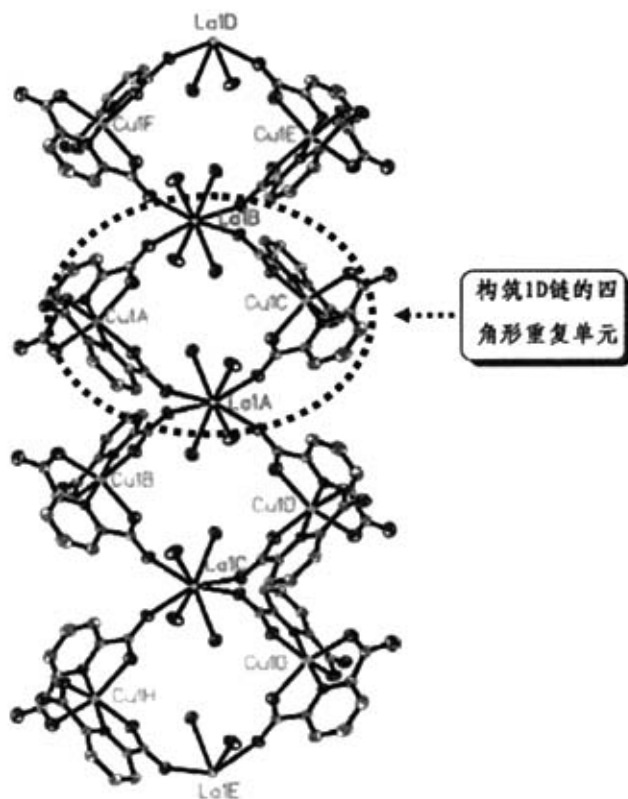


图 2-1 配合物 $[(\text{La}_2\text{Cu}_4(\text{pydc})_8(\text{H}_2\text{O})_8) \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ (1)的一维无限链状结构

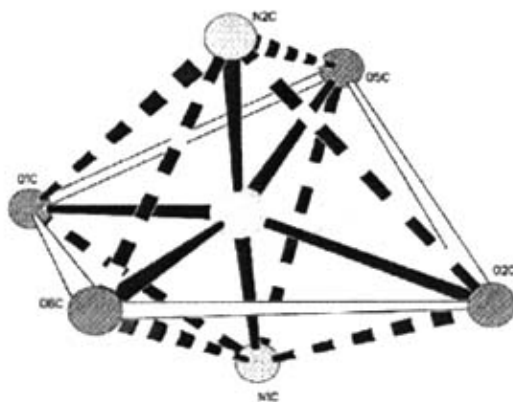


图 2-2 配合物 1 中金属 Cu^{2+} 的八面体配位几何

对于稀土 La^{3+} 离子,来自四个不同 pydc^{2-} 配体的四个羧基氧原子占据了四个配位点,另外四个配位点被四个水分子占据,这样稀土 La^{3+} 离子就形成了一个扭曲的双帽三棱柱状配位几何(见图 2-3)。

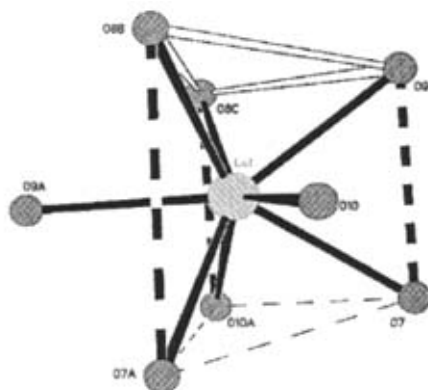


图 2-3 配合物 1 中金属 La^{3+} 的双帽三棱柱状配位几何

同时如图 2-1 所示,配合物 1 也可看作是四个构筑单元 $\text{Cu}(\text{pydc})_2$ 被一个桥联单元 $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4$ 从四个不同方向桥联而形成的、具有公共顶点 La^{3+} 的四角形环重复单元的、1D 无限链状有机-金属配位聚合物,相邻的两个四角形环重复单元的夹角为 49.8° 。La-O, Cu-N, Cu-O 的平均键长分别为 2.502, 1.939, 2.189 Å 一致于文献上报道的亚氨二乙酸和 Ln^{3+} , Cu^{2+} 所构筑的相应的 4f-3d 杂核配合物的相应键长^[72,73]。另外,配合物 1 中最短的 La...La, La...Cu, Cu...Cu 之间的距离分别为 7.981, 6.130 和 9.723 Å。

由于配位水分子、结晶水分子、未配位的 2, 6-吡啶二甲酸羧基氧原子以及吡啶环的存在,在配合物 1 中存在着大量的分子间弱相互作用如:氢键 $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ 、 $\pi\cdots\pi$ 堆积作用(表 2-6)等。通过这些弱作用,相互平行的 1D 无限链形成了具有波浪形(wave-like)层状结构。进一步地,通过氢键 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ ($\text{O}10\cdots\text{O}4$ 2.962 Å, 对称操作码为: $x, y, z-1/2$; $\text{O}9\cdots\text{O}4$ 2.872 Å, 对称操作码为: $x+1/2, y+1/2, z+1/2$)和两个平行的吡啶环间的 $\pi\cdots\pi$ 堆积作用(两个吡啶环中心间的距离为 3.545 Å)形成了具有纳米尺寸的一维孔洞结构(孔的大小: 0.46 nm × 1.86 nm), 一维孔洞平行于 1D 链状结构的主轴(图 2-4)。此外,沿着 c 轴方向也存在着垂直于 1D 主链的纳米级的通道(孔的大小: 0.66 nm × 1.26 nm)(图 2-5), 此通道部分被水分子和羧基上的氧原子所占据。

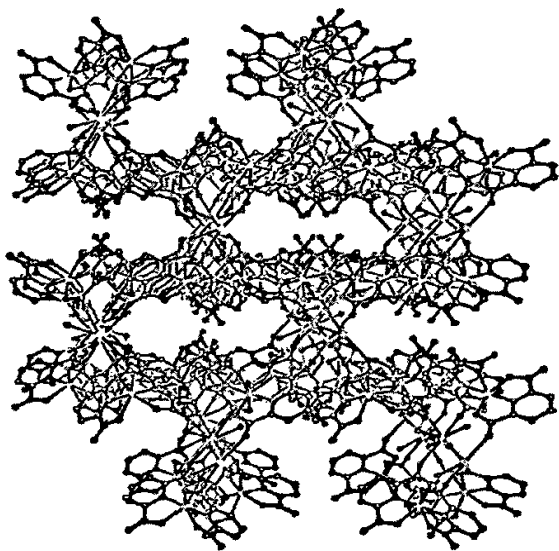


图 2-4 配合物 1 中, 沿着[101]方向具有 1D 通道的堆积图

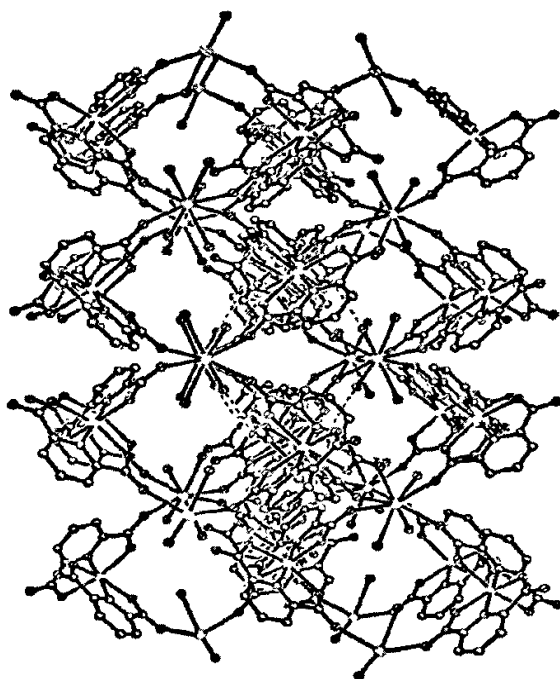


图 2-5 配合物 1 中, 沿着[001]方向具有 1D 通道的堆积图

2.5.2.2 $[\{\text{Pr}_2\text{Cu}_4(\text{pydc})_8(\text{H}_2\text{O})_8\} \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ (2) 的结构

配合物 $[\{\text{Pr}_2\text{Cu}_4(\text{pydc})_8(\text{H}_2\text{O})_8\} \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ (2) 的结构也属于单斜晶系, 空间群为 $C2/c$, 和配合物 1 的结构一样也是呈现一维无限链状结构(如图 2-6)。

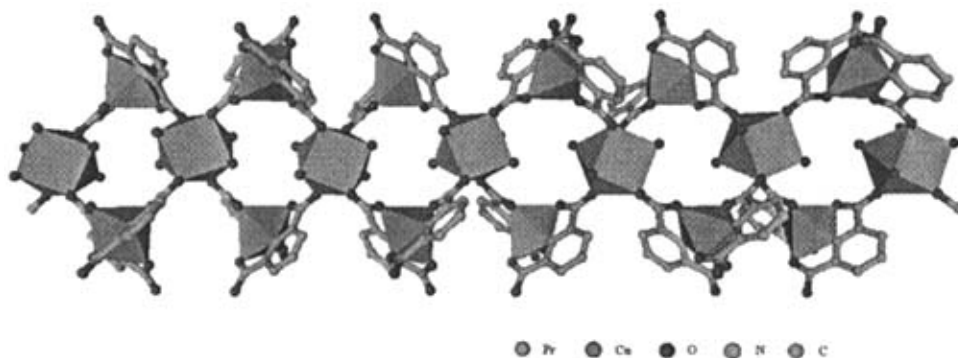


图 2-6 配合物 $[\{\text{Pr}_2\text{Cu}_4(\text{pydc})_8(\text{H}_2\text{O})_8\} \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ (2) 的一维无限链状结构

在晶体的堆积图中也显示出由于弱作用诸如氢键、 $\pi \cdots \pi$ 堆积而构筑并稳定的, 并且具有 1D 纳米通道的 3D 网络结构。配合物 2 与配合物 1 存在的一些差别仅仅是由于稀土 Pr^{3+} 离子半径上的差别而引起的。所选择的配合物 2 的键长和键角被列在表 2-4 中。

2.5.2.3 $[\{\text{Nd}_2\text{Cu}_4(\text{pydc})_8(\text{H}_2\text{O})_8\} \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ (3) 的结构

配合物 $[\{\text{Nd}_2\text{Cu}_4(\text{pydc})_8(\text{H}_2\text{O})_8\} \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ (3) 的结构也属于单斜晶系, 空间群为 $C2/c$, 和配合物 2 的结构一样也是呈现一维“ ∞ ”无限链状结构(如图 2-7)。其它同配合物 2, 所选择的配合物 3 的键长和键角被列在表 2-5 中。

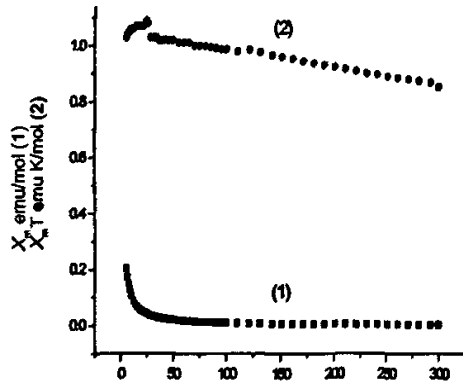


图 2-7 配合物 $[\{\text{Nd}_2\text{Cu}_4(\text{pydc})_8(\text{H}_2\text{O})_8\} \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ (3) 的一维“ ∞ ”无限链状结构

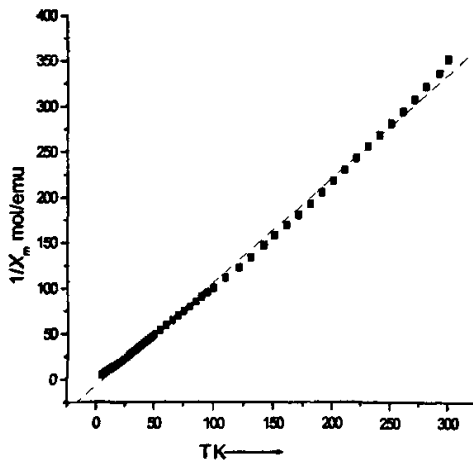
(其它原子为了清楚起见已被删除)

2.5.3 配合物 1 $[\text{La}_2\text{Cu}_4(\text{pydc})_6(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 的磁学表征

温度在5-300K范围内，外场为10 kOe情况下，配合物1的变温磁化率被测。图2-8所示的为配合物1的 χ_M-T 和 $\chi_M T-T$ 图。由于稀土 La^{3+} 离子是抗磁性的，对配

图2-8 配合物1在10kOe的 χ_M-T (1)和 $\chi_M T-T$ (2)图

合物1的磁性研究，能够提供其中 Cu^{2+} 和 Cu^{2+} 离子之间磁相互作用的一些信息。由图2-8所示，300K时， $\chi_M T$ 为 $0.852 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{Kmol}^{-1}$ ，比两个没有孤立的、没有任何磁交换作用 Cu^{2+} 的期望值 $0.907 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{Kmol}^{-1}$ 稍低一些，这表明在配合物1中，两个相邻的 Cu^{2+} 离子之间没有磁偶合作用的，这可能是由于在同一个重复单元中， $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ 之间的距离(9.723 \AA)太远所致。但是随着温度的逐渐下降，其 $\chi_M T$ 值逐渐增大，在24K时突然上升达到最大值 $1.091 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{Kmol}^{-1}$ ，然后又随着温度降低其值也逐渐减小，在5K时 $\chi_M T$ 值为 $1.032 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{Kmol}^{-1}$ 。

图2-9 配合物1在10kOe的 $1/\chi_M-T$ 图

如图2-9所示, 由 $1/\chi_M-T$ 曲线在5-300K范围内遵守居里-外斯定律 $\chi_M = C/(T-\theta)$, 其外斯常数 $\theta = 6.069\text{K}$, $C = 1.30790\text{emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$, 这表明配合物1有弱的铁磁性行为。

而配合物2和3由于获得的纯的产品的量少, 而没有进行磁学性能的测试。

2.5.4 配合物 1 [$\{\text{La}_2\text{Cu}_4(\text{pydc})_8(\text{H}_2\text{O})_8\}\cdot 18\text{H}_2\text{O}$]的热稳定性分析

由于配合物2和3由于获得的纯的产品的量少, 同时三个配合物的结构又非常相似, 所以配合物1被用来做了热重分析(Thermogravimetric analyses (TGA))来进一步考察这类有机-金属配位聚合物的热稳定性。

配合物1首先在 95.2°C 失重, 到 127°C 时共失重13.99%, 为18个结晶水分子的含量(理论值为13.95%)。随后重量保持不变, 到 280°C 又开始失重, 到 310°C 时共失重5.54%, 为8个配位水分子的含量(理论值为5.52%)。两步总共失水19.53%, 相当于配合物1在 310°C 时失去所有的水分子。然后在 350°C 时配合物开始分解, 到 450°C 时完成。由于分解曲线没有明显的平台, 分析分解过程较为困难。水分子到 127°C 时才完全离去, 说明它们与其他分子形成的氢键很强, 强于纯水的分子间的氢键, 这一点很清楚地为晶体结构所证明。

2. 6 参考文献

- [75] D.M.J. Doble, C.H. Benison, A.J. Blake, D. Fenske, M.S. Jackson, R.D. Kay, W.-S. Li, M. Schro^{er}, *Template Assembly of Metal Aggregates by Imino-Carboxylate Ligands*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 1915-1918.
- [76] Y.-C. Liang, R. Cao, W.-P. Su, M.-C. Hong, W.-J. Zhang, *Syntheses, Structures, and Magnetic Properties of Two Gadolinium(III)-Copper(II) Coordination Polymers by a Hydrothermal Reaction*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3304-3307.
- [77] J. J. Lu, A. Mondal, B. Moulton, M.J. Zaworotko, *Polygons and Faceted Polyhedra and Nanoporous Networks*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2001**, *40*, 2171-2174.
- [78] M. Eddaoudi, D.B. Moler, H.L. Li, B.L. Chen, T.M. Reinecke, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal-Organic Carboxylate Frameworks*, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34(4)*, 319-330.
- [79] R. Kitaura, K. Fujimoto, S.-L. Noro, M. Kondo, S. Kitagawa, *A Pillared-Layer Coordination Polymer Network Displaying Hysteretic Sorption: [Cu₂(pzdc)₂(dpyg)]_n (pzdc= Pyrazine-2,3-dicarboxylate; dpyg=1,2-Di(4-pyridyl)glycol)*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2002**, *41*, 133-135;
- [80] D.T. Vodak, M.E. Braun, J. Kim, M. Eddaoudi, O.M. Yaghi, *Chem. Commun.*, **2001**, 2534-2535.
- [81] Bruker AXS, *SAIN^t*, Version 6.0, Bruker AXS, Madison, WI, USA, 1999.
- [82] G. M. Sheldrick, *SADABS*, University of Göttingen, Göttingen, 1996.
- [83] G. M. Sheldrick, *SHELXS 97*, University of Göttingen, Göttingen, 1997.

第 3 章 柔性配体亚氨基二乙酸稀土-铜金属配位聚合物的合成及表征

3. 1 前言

通过自组装来设计和构筑具有大的孔洞结构的 3D 有机-金属配位聚合物不仅仅因为和沸石型材料具有非常类似的拓扑结构,更重要的是他们在气体存储、分子筛、离子交换与催化等领域都有着非常广泛的用途^[84-87]。因此,近年来有很多有关纳米孔洞的 3D 有机-金属配位聚合物被报道^[68-70,73,88-90]。然而其中的金属以 3d 过渡金属为多,虽然这其中也包含有一些 3d-4f 杂核有机-金属配位聚合物被报道^[68-70,73],但总的来说,不是很多。这主要是因为,同时将 3d 过渡金属和 4f 稀土金属自组装到一个分子中去,非常不容易,目前也只有为数不多的含 N、O、S 等有机配体较成功地组装了,现在还远没有达到控制合成、定向合成 3d-4f 杂核有机-金属配位聚合物的水平。因此开展这一领域的工作将是非常必要和及时的,也具有潜在的应用价值的。

基于我们前期开展的含刚性配体 2, 6-吡啶二甲酸的 3d-4f 杂核有机-金属配位聚合物的研究工作的基础上,为了更进一步细致、深入地开展这一领域的研究工作并便于对比,我们又开展了含柔性亚氨基二乙酸的 3d-4f 杂核有机-金属配位聚合物的研究。本章主要介绍通过柔性配体亚氨基二乙酸(H₂ldad)与不同的稀土金属离子(Ln³⁺)和过渡金属铜离子(Cu²⁺)在相同的水热条件下合成了 2 个三维的、具有一维纳米通道结构的有机-金属配位聚合物: $[\{Ln_2Cu_3(ldad)_6\} \cdot 8H_2O]_n$ (Ln = Sm (4); Gd(5))。

3. 2 试剂与仪器

3.2.1 化学试剂

药品	纯度	厂家
亚氨基二乙酸	AR	国药
Sm ₂ O ₃	CP	国药
Gd ₂ O ₃	CP	国药
CuO	AR	国药

3.2.2 实验仪器

实验仪器	型号	生产厂家
电子天平	BS110S	北京塞多利公司
磁力加热搅拌器	79-1	常州国华电器有限公司
温控仪	CKW-1100	北京朝阳自动化仪表厂
电热鼓风干燥箱	101	北京永光明厂
元素分析仪 (CHNS-0)	FlashEA 1112	美国 Thermo Electron
磁学测量系统	MOMS XL-7	美国 Quantum Design
单晶衍射仪	Bruker ApexII	德国 Bruker

3. 3 化合物的制备

将 0.25 mmol Ln₂O₃、0.5 mmol CuO、1.0 mmol H₂Idad、20 ml H₂O 及 1 mol/L 氢氧化钠溶液数滴使得其 pH=5.6-5.9 置于 25 ml 的聚四氟乙烯内胆的反应釜中, 放入带有程序控温装置的烘箱中, 在 60 分钟内将炉温从室温升至 140°C, 恒温 72 小时, 再在 24 小时内将温度缓慢降至室温。

3.3.1 配合物 $[\{Sm_2Cu_3(Idad)_6\} \cdot 8H_2O]_n$ (4)

从反应釜中得到大量浅蓝绿色块状晶体, 产率约为 78%。化学式为 C₂₄H₄₆N₆O₃₂Cu₃Sm₂。元素分析(%) (括号内为计算值): C, 20.21 (20.25); N, 5.94 (5.91); H, 3.29 (3.23)。

3.3.2 配合物 $[\{\text{Gd}_2\text{Cu}_3(\text{Idad})_6\} \cdot 8\text{H}_2\text{O}]_n$ (5)

过滤、自然蒸发，一周后得到浅蓝色晶体，产率约为 36%。化学式为 $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{N}_6\text{O}_{32}\text{Cu}_3\text{Gd}_2$ 。元素分析(%) (括号内为计算值): C, 20.08 (20.00); N, 4.94 (5.00); H, 2.95 (3.00)。

3. 4 晶体结构的测定

本章所涉及到的二个配位聚合物 4, 5 的单晶衍射点数据都是在 Bruker ApexII CCD 面探测仪上收集。先挑选合适大小的单晶，用 AB 胶固定在玻璃丝上，然后置于衍射仪上。在室温(293K)的温度下， $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71073\text{\AA}$ ，用石墨单色器，以 ω - 2θ 的变速扫描收集数据。数据的处理使用 SAINT⁺程序包^[81]，吸收校正使用 SADABS 程序包^[82]。空间群根据系统的消光规律确定，并由精修结果验证。所有的晶体结构的解析均使用 SHELX97 程序包^[83]来完成，由直接法或重原子法解出，然后用差值傅立叶法求出全部氢原子坐标，有机氢原子坐标由理论计算加入，无机氢原子从差值傅立叶图中找出，用最小二乘法对结构进行精修。

表中 $R_1 = \Sigma || F_o | - | F_c | / \Sigma | F_o |$ ， $wR_2 = [\Sigma [w (F_o^2 - F_c^2)]_2 / \Sigma w (F_o^2)_2]^{1/2}$ ， $w = 1 / [\sigma^2(F_o)^2 + (0.1(\max(0, F_o^2) + 2F_c^2) / 3)^2]$ 。

三个配位聚合物 4, 5 的各自的晶体学数据列在表 3-1 之中，所选择的键长和键角列在表 3-2 中。

表 3-1. Crystallographic data and data collection parameters for complex 4

Complex	4
Molecular formula	C ₂₄ H ₄₆ N ₆ O ₃₂ Cu ₃ Sm ₂
Molecular weight	1421.99
Color and habit	deep
Crystal system	Trigonal
Space group	<i>P</i> $\bar{3}c1$
<i>a</i> (Å)	13.377(1)
<i>b</i> (Å)	13.377(1)
<i>c</i> (Å)	14.462(2)
β (°)	120.00
<i>V</i> (Å ³)	2241.2(4)
<i>Z</i>	2
ρ (cald.) (mg m ⁻³)	1.855
μ (mm ⁻¹)	4.087
<i>F</i> (000)	1398
Crystal size (mm)	0.30 × 0.25 × 0.18
θ range for data collection (°)	1.76 to 27.53
<i>h</i> / <i>k</i> / <i>l</i> (max, min)	-27, 25/-22, 17/-17, 19
Reflections collected	8126
Independent reflections	1731 [<i>R</i> (int) = 0.0378]
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data/restraints/parameters	1731/4/113
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.091
Final <i>R</i> 1 ^a , <i>wR</i> 2 ^b indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0274, 0.0784
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 indices (all data)	0.0442, 0.0918
Largest diff. Peak and hole (e Å ⁻³)	0.891/-0.957

$$^a R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$$

$$^b wR = [\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}, w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0415P)^2 + 9.8485P]$$

表 3-2 Selected bond lengths (Å) and bond angles (°) of complex 4

Bond distances		Bond angles	
Cu(1)-O(1)	2.411(3)	N(1)-Cu(1)-O(1)	73.18(14)
Cu(1)-O(3)	1.954(3)	N(1)-Cu(1)-O(1F)	106.82(14)
Cu(1)-N(1)	2.015(4)	N(1)-Cu(1)-O(3)	94.43(15)
Sm(1)-O(1)	2.388(3)	N(1)-Cu(1)-O(3F)	85.57(15)
Sm(1)-O(2)	2.707(4)	O(1)-Cu(1)-O(3)	90.67(14)
Sm(1)-O(4)	2.331(3)	O(1F)-Cu(1)-O(3)	89.33(14)
		O(1A)-Sm(1)-O(2A)	68.59(12)
		O(1A)-Sm(1)-O(4C)	81.96(13)
		O(2A)-Sm(1)-O(4C)	79.56(12)
		O(1)-Sm(1)-O(4D)	81.96(13)
		O(1B)-Sm(1)-O(4E)	84.96(13)
		O(2)-Sm(1)-O(1B)	124.82(12)
		O(2)-Sm(1)-O(4E)	152.06(13)
		O(4C)-Sm(1)-O(4D)	82.83(15)
		O(1)-Sm(1)-O(2B)	68.59(12)
		O(2B)-Sm(1)-O(4D)	79.56(12)
		O(1)-Sm(1)-O(1A)	80.96(13)
		O(2A)-Sm(1)-O(2B)	115.43(5)

表 3-3. Hydrogen bond distances (Å) and angles (°) for complexes 1

Complex	Hydrogen bond	Distance	Angle	Symmetry Code
4	N1-H1...O2	2.936	151.61	x-y, x-1, -z
	O5-H5a...O3	3.150	162.35	-x+2, -y-1, -z
	O5-H5a...O4	3.238	149.28	x, x-y-2,z-1/2
	O6-H6b...O5	3.213	129.97	

3. 5 结果与讨论

3. 5. 1 配合物晶体结构的描述

3. 5. 2. 1 $[\{\text{Sm}_2\text{Cu}_3(\text{Idad})_6\} \cdot 8\text{H}_2\text{O}]_n$ (4) 的结构

配合物 $[\{\text{Sm}_2\text{Cu}_3(\text{Idad})_6\} \cdot 8\text{H}_2\text{O}]_n$ (4) 的结构属于 Trigonal 晶系, 空间群为 $P\bar{3}c1$ 。晶体结构表明: 基于次级构筑单元 Sm_2Cu_3 (secondary building unit, SBU) (图 3-1 和图 3-2), 经过桥联配体 Idad^{2-} 的连接, 化合物 4 呈现出具有一维纳米通道的三维开放式结构 (图 3-5)。如图 3-2 所示, 次级构造单元的骨架由两个

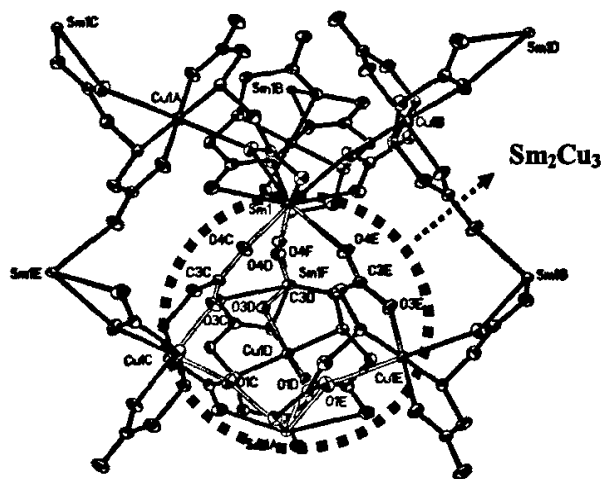


图 3-1 配合物 4 中的次级构筑单元(SBU)

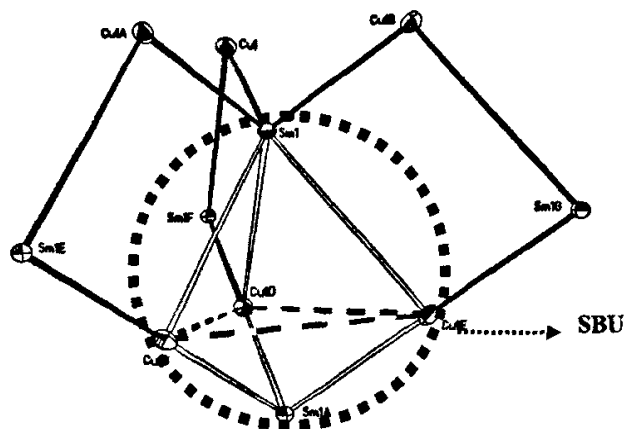


图 3-2 配合物 4 中基于金属原子 Sm_2Cu_3 骨架的次级构筑单元(SBU)

稀土 Sm^{3+} 离子和三个 Cu^{2+} 离子组成的具有 C_3 轴的三角双锥结构，而两个 Sm^{3+} 离子刚好处在两个锥顶上，三个 Cu^{2+} 离子刚好组成了三角双锥的三角平面。 $\text{Sm1}\cdots\text{Cu1}$ ， $\text{Sm1a}\cdots\text{Cu1}$ 之间的距离分别是 6.166(4) 和 4.559(3) Å。

每个 Sm^{3+} 离子和周围的六个 Idad^{2-} 配体提供的九个氧原子配位(平均 Sm-O 2.481(4) Å)，配位数是 9，呈现三帽三棱柱状配位几何。其中六个羧基氧原子： O1 ， O1a ， O1b 和 O4 ， O4a ， O4b 构成三棱柱，剩余的三个羧基氧原子作为三棱柱的三个帽（如图 3-3 所示）。

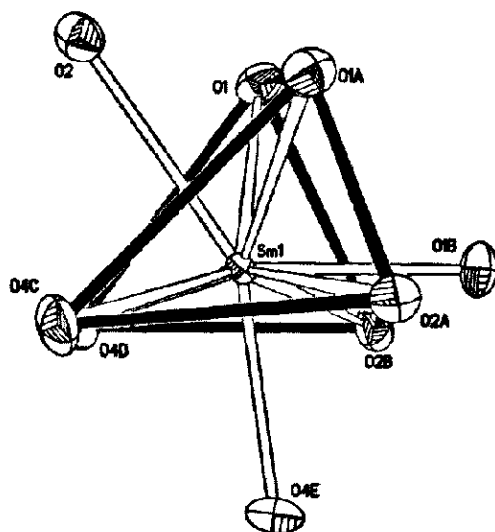


图 3-3 Sm^{3+} 离子的三帽三棱柱状配位几何

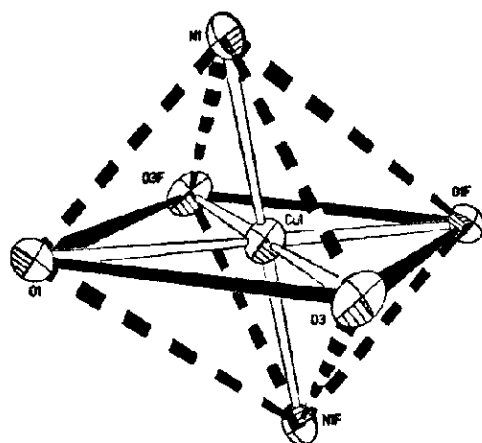


图 3-4 Cu^{2+} 离子的畸变八面体配位几何

而每个 Cu^{2+} 离子分别和两个配体的四个羧基氧原子、两个氮原子配位,键长为 Cu1-O1 2.411(5) Å, Cu1-O3 1.954(3)Å, Cu1-N1 2.015(4) Å。键角 O1-Cu1-O3 和 O1-Cu1-N1 分别是 $89.3(2)^\circ$, $90.7(1)^\circ$ 和 $73.3(1)^\circ$, $106.7(1)^\circ$,这样6配位的 Cu^{2+} 离子就呈现两个轴向的键加长的畸变正八面体配位几何,这可能是姜泰勒效应所致(图3-4)。

对于每个三角双锥 Sm_2Cu_3 基本单元的六条边是由三条长边 Sm1-O4-C3-O3-Cu1 (平均 Sm-Cu 距离为6.166(6)Å)和三条短边 Sm1-O1-Cu1 (平均 Sm-Cu 距离为4.559(3)Å),这样三角双锥 Sm_2Cu_3 基本单元通过配体 Idad^{2-} 的连接,产生出一个具有 C_3 对称的簇 $[\text{Sm}_2\text{Cu}_3(\text{Idad})_6]$,同时这个簇也可以看作为一个大的构筑基元。由图3-2所示,我们也可以明显地看出,在三角双锥 Sm_2Cu_3 基本单元的周围,共享着它的六条边、颠倒着有六个同样的三角双锥 Sm_2Cu_3 基本单元,即相邻两个三角双锥 Sm_2Cu_3 基本单元颠倒着共享一个矩形边。换句话说,每个三角双锥 Sm_2Cu_3 基本单元通过六个矩形框架,连接着周围的六个同样的基本单元。这样的连接方式沿着三维空间被进一步扩展开来形成了一个相互平行的且交叉式的、由12金属(6个 Sm^{3+} 和6个 Cu^{2+})构筑而成的1D通道式的三维开放式框架结构(图

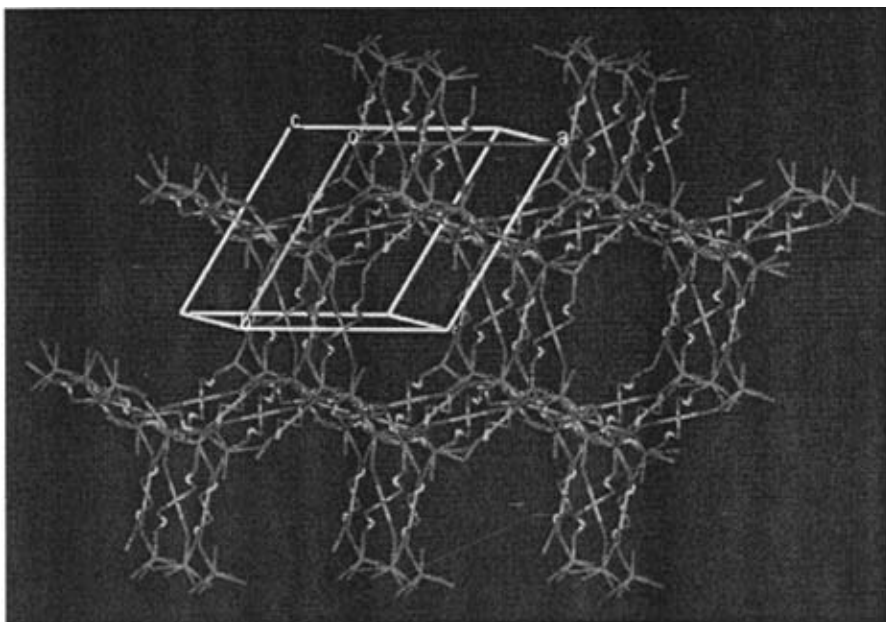


图3-5 具有一维通道的三维开放式框架结构

3-5)。通道中所容纳的水分子和骨架上的氧原子通过氢键而稳定(有关的氢键信息见表3-3)。显然每个通道被周围的六个通道所包围,形成了具有紧密堆积的蜂巢状的格子。1D通道截面的12元金属环的直径约为9.48 Å,如果考虑到原子的范德华半径,正六边形12元金属环的直径约为7.5 Å,按照Yaghi et al所采用的计算方法配合物4的晶体中,空腔体积占整个空间体积约为10.2%。但是当键连的水分子被出去后,空腔体积增加到整个体积的27.2%,这表明有序的、具有微孔结构且包含Ln-Cu杂核的有机-金属配位聚合物可以通过自组装而得到。进一步研究发现,六角形12元金属环1D通道的壁包含4元金属骨架窗口(如图3-2和3-5),从而导致了具有交叉通道的、包含Ln-Cu杂核三维有机框架结构。

通过以上的分析我们可以清楚地看到,配合物4中六角形通道是由沿着轴向方向的六个无限交替、具有C₃对称性且通过SBU_s连接的、同样的通道首尾倒置排列起来的,进而构筑成开放的、3D框架结构。这个结构的成功构筑不仅向我们展示了SBU_s的形状和对称性可以诱导具有特定功能的结构的形成,更重要的是给我们提供了一种通过柔性有机配体来构筑具有1D线性六角形纳米通道的3D开放式结构的组装策略。同时配合物4也为我们进一步研究和设计包含3d-4f杂核金属的微孔材料和超分子构筑提供重要的范例。

3.5.2.2 $[(Gd_2Cu_3(Idad)_6) \cdot 8H_2O]_n$ (5)的结构

配合物5,我们按照和配合物4同样的方法合成得到,X-射线衍射证实其晶胞参数同文献[73]中所报道的配合物Gd-Cu完全一样,X-射线单晶衍射数据就没有收集。这样通过X-射线衍射就确定了组成,为后面磁性测试与分析提供了用的信息。

3.5.3 配合物5的磁学表征

在一系列类似的Ln(III)-Cu(II)配合物中,Gd^{III}有一个⁸S_{7/2}大的自旋基态,并且没有第一级角动量矩。同时考虑到配合物5的结构同配合物4的相似性,所以我们选用Gd(III)-Cu(II)配合物5来测试此类配合物的磁学性能,尽管配合物5的结构在文献[73]中已有报道,但磁学性能没有测试表征。

温度在2-300K范围内,外场为1T情况下,配合物5的变温磁化率被测。图3-6所示的为配合物5的 χ_M-T 、 $\chi_M T-T$ 和 $1/\chi_M-T$ 图。从图3-6可知,配合物5的 $\chi_M T$ 值从300K到15K基本上保持在一个常数,平均值为17.3 emu·K/mol,然后在15K以下突然上升。室温下,配合物5的 $\chi_M T$ 值为17.25 emu·K/mol稍稍高于理论计算值16.87

emu·K/mol(两个Gd(III)和三个Cu(II))。所观察的磁化率数据遵守居里-外斯定律(Curie-Weiss Law) $\chi_M = C/(T - \theta)$, 其外斯常数 $\theta = 0.5245\text{K}$, $C = 17.3628\text{emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$, 这表明配合物1有弱的铁磁性行为。

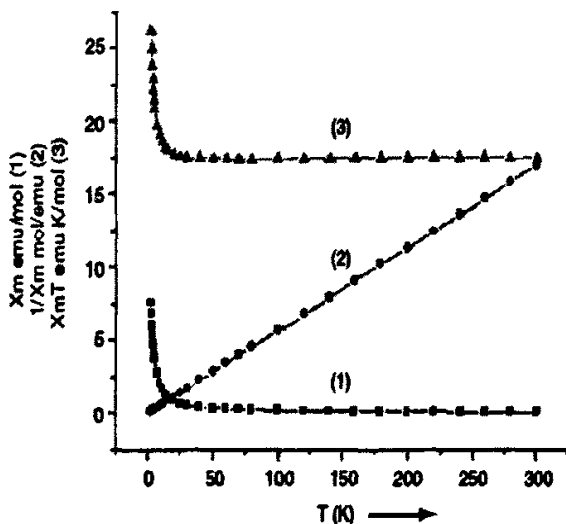


图3-6 配合物5在1T的 χ_M-T (1)、 $1/\chi_M-T$ (2)和 $\chi_M T-T$ (3)图

在2.0K时, 配合物5的磁化强度(M)和随外加磁场(H)变化关系曲线被测, 显示在图3-7中。

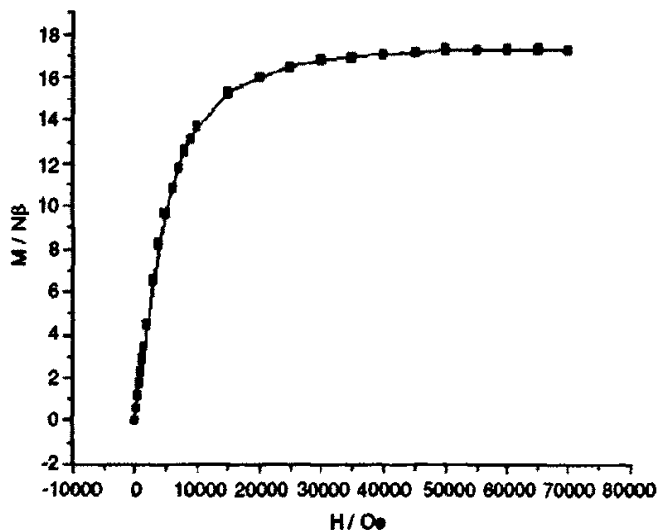


图3-7 配合物5在2K温度下的M-H图

从图3-7可看出, 2.0K温度下基态($S = 17/2$)是主要布居, 此时磁化强度 M 很好地遵从布里渊函数(the Brillouin function), 表明了Cu(II)和Gd(III)之间存在一种铁磁性作用, 类似的报道在以前的文献中也见到^[91-93]。

3.5.4 配合物4的热稳定性分析

配合物4的结晶性样品的热重分析(Thermogravimetric analyses (TGA))曲线显示出两步放热峰。首先在22.7和120.5°C间失重11.543%, 对应于失去8个溶剂水分子(理论计算10.14%), 主要失重发生在308°C和500°C间, 共失重44.181%, 相应于整个配合物4的框架结构被破坏了。

同时我们也用配合物4的晶体在120°C左右失去溶剂水分子后, 再放在室温下的空气中放置两天后, 对比前后的元素分析和XRD图, 我们发现配合物4的开放式框架结构未变, 脱去的溶剂水分子部分又可以被吸附回去, 只是数量减少了一些而已。这就表明在配合物4中, 客体水分子不仅可以从3D框架的1D通道中逃逸出去, 还可以根据需要再回去, 而不影响整个配合物的框架结构。

3. 6 参考文献

- [84] Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. , Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage, *Science* 2002, 295, 469-472.
- [85] Seo, J. S.; Whang, D.; Lee, H.; Jun, S. I.; Oh, J.; Jeon, Y. J.; Kim, K. *Nature* 2000, 404, 982.
- [86] Forster, P. M.; Eckert, J.; Chang, J. S.; Park, S. E.; Fe'rey, G.; Cheetham, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 1309.
- [87] Aoyagi, M.; Biradha, K.; Fujita, M. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 7457.
- [88] J.-P. Zhang, Y.-Y. Lin, W.-X. Zhang, X.-M. Chen, Temperature- or Guest-Induced Drastic Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformations of a Nanoporous Coordination Polymer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 14162-14163.
- [89] S. Shimomura, R. Matsuda, T. Tsujino, T. Kawamura, S. Kitagawa, TCNQ Dianion-Based Coordination Polymer Whose Open Framework Shows Charge-Transfer Type Guest Inclusion, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 16416-16417.
- [90] S. Hasegawa, S. Horike, R. Matsuda, S. Furukawa, K. Mochizuki, Y. Kinoshita, S. Kitagawa, Three-Dimensional Porous Coordination Polymer Functionalized with Amide Groups Based on Tridentate Ligand: Selective Sorption and Catalysis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 2607-2614.
- [91] M. Manseki, Y. Kitakami, M. Sakamoto, H. Sakiyama, Y. Nishida, A. Matsumoto, Y. Sadaoka, Y. Nishida, M. Sakai, Y. Fukuda, M. Ohba, H. Okawa, *J. Coord. Chem.*, 1999, 48, 1-20.
- [92] Pierre Bergerat, Olivier Kahn, Maurice Guillot , Very high field magnetization and zero-field splitting within the excited state of a copper(II)-nickel(II) binuclear compound, *Inorg. Chem.*; 1991; 30(9); 1965-1966
- [93] O. Guillou, O. Kahn, R.L. Oushoorn, K. Boubekur, P. Batail, One- and

two-dimensional rare earth-copper molecular materials, *Inorg. Chim. Acta*,
1992, 198-200, 119-131.

第 4 章 论文工作总结

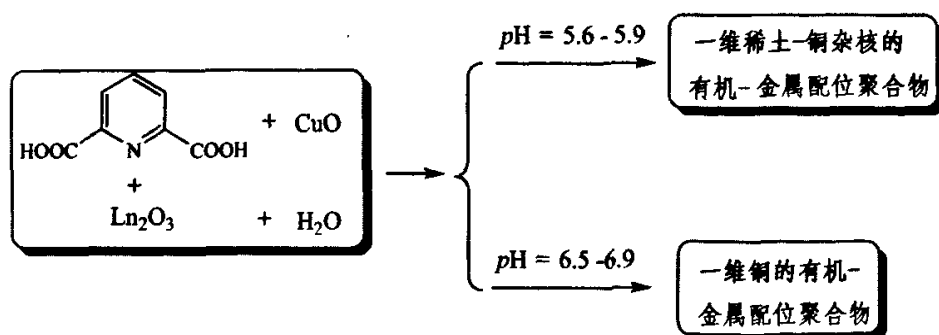
本论文在水热条件下合成、表征了 5 个稀土-铜羧基杂核配合物，并对其中的四个配合物进行了晶体结构分析和两个配合物的磁性进行研究。

通过研究我们发现：

1) 在本论文所涉及的反应条件下，含氮二元羧酸配体的刚、柔性可能是影响最终稀土-铜杂核配合物维数的主要因素。

本论文工作中涉及到两个配体：2,6-吡啶二甲酸(H_2pydc)和亚胺乙二酸(H_2ldad)，前者为刚性配体，后者为柔性配体。一般来说，刚性配体通过一定的组装容易得到具有较大内径的孔道或通道结构的框架结构，而柔性配体不能或得到的孔道(通道)的内径常常较小。文献上报道的刚性配体 2,6-吡啶二甲酸(H_2pydc)在水热条件和稀土 Ln^{3+} 离子及非 Cu^{2+} 离子组装得到具有一维纳米级孔洞或通道的三维开放式框架结构。然而我们在 $140^\circ C$ 左右的水热反应条件下，利用刚性 2,6-吡啶二甲酸(H_2pydc)和稀土及铜的氧化物组装只得到了一维链状有机-金属配位聚合物。而在完全同样的条件下，柔性配体亚胺乙二酸和稀土及铜的氧化物组装得到的却是具有一维通道的三维开放式框架结构。显然在此条件下，柔性配体更有利于这种具有一维通道的三维开放式框架结构的形成。

2) 进一步研究发现，通过 2,6-吡啶二甲酸和稀土离子、铜离子自组装来构筑稀土-铜杂核配合物，受反应的 pH 值和温度的影响较大。



论文中所报告的一维稀土-铜杂核配合物是水热反应条件下，通过调节溶液 pH 值为 5.6-5.9 的情况下，组装得到的。文献上报道的利用同样的配体在水热反应条件下和稀土、非铜的其它过渡金属离子组装反应可得到具有一维通道的三维开放式框架结构，因此我们尝试通过改变 pH 值，使之升高到 6.5-6.9，而其他条件不变的情况下，进行水热反应组装，然而遗憾的是我们仅仅得到了一维铜的有机-金属配位聚合物（图 4-1）。

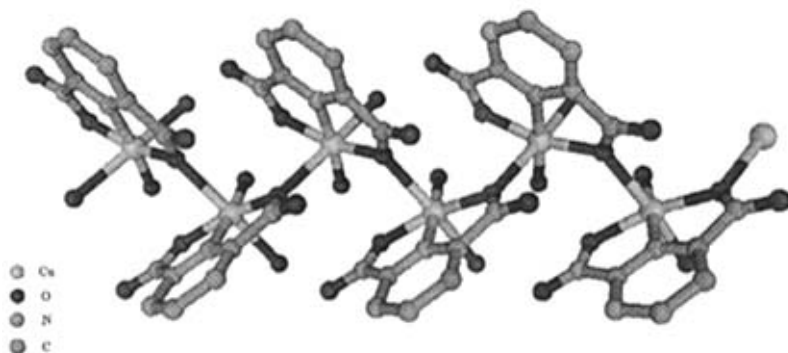
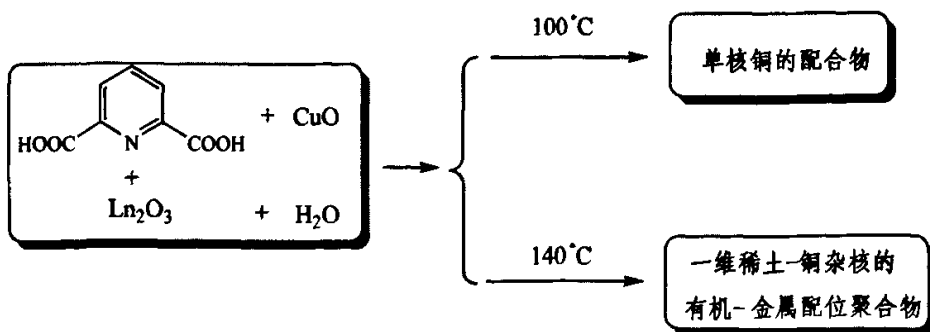


图 4-1 含 2,6-吡啶二甲酸配体的 1D 铜的配位聚合物

当其他反应条件不变，仅仅改变反应温度时，我们发现对水热条件下 2, 6-吡啶二甲酸和稀土离子、铜离子组装反应的最终产物的影响也是很大的。100°C 只能得到简单的、文献上已经报道的单核铜的配合物(图 4-2)，只有在 140°C 左右才能得到一维稀土-铜杂核有机-金属配位聚合物。更高的反应温度由于我们的反应釜的承受能力不够，所以我们没有尝试。



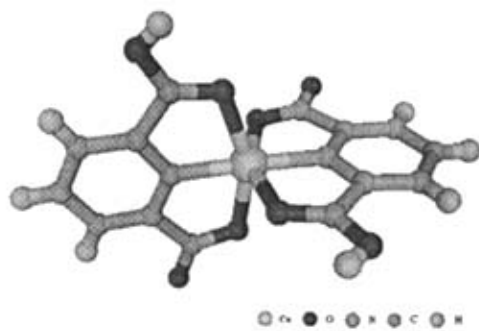


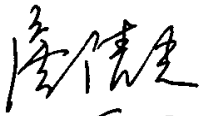
图 4-2 含 2,6-吡啶二甲酸配体的单核铜的配位物

附录 I 攻读硕士学位期间已发表或待发表的论文

1. Qing-Guang Zhan, Guo-Bi Li, Rong-Hua Zeng, He-Ping Zeng and Yue-Peng Cai*, Bis(methyl 2-pyridylmethylidenehydrazinecarbodithioato)cobalt(III) perchlorate, *Acta Cryst.* (2006). E62, m2639–m2641
2. Yue-Peng Cai*, Guo-Bi Li, Qing-Guang Zhan, Feng Sun, Jiang-Gao Zhang, Song Gao, Syntheses and characterization of the samarium(III)–copper(II) 3D coordination network constructed by iminodiacetic acid, *Journal of Solid State Chemistry*, 178 (2005) 3729–3734.
3. 蔡跃鹏,詹清光,于琼燕,刘茂胜,李国璧,苏成勇,含 2,6-吡啶二甲酸稀土-铜杂核配合物的合成与表征, 第五届全国配位化学会议暨第八届全国生物无机化学会议, P562, 2005, 11, 18-22, 广州,中山大学.
4. Xiao-Xia Wang, Feng Sun, Qing-Guang Zhan and Jian-ZhongWu, Tetraaqua-(1,10-phenanthro line-5,6-dione-N,N')manganese(II) sulfate dihydrate., *Acta Cryst-stallographica Section E*, (2006). E62, m3380 - m3382.
5. Qing-Guang Zhan, Yue-Peng Cai*, Bao-Hui Ye, Mao-Sheng Liu, Zheng-Yuan Zhou, Syntheses and Characterization of 1 D Copper(II) Complexes Containing 2,6-pyridinedicarboxylic Acid (H₂pydc), *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, submitted.

论文原创性声明内容

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

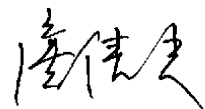
学位论文作者签名：

日期：2007年5月18日

知识产权保护声明

本人郑重声明：我所提交答辩的学位论文，是本人在导师指导下完成的成果，该成果属于中山大学化学与化学工程学院，受国家知识产权法保护。在学期间与毕业后以任何形式公开发表论文或申请专利，均需由导师作为通讯联系人，未经导师的书面许可，本人不得以任何方式，以任何其它单位作全部和局部署名公布学位论文成果。本人完全意识到本声明的法律责任由本人承担。

学位论文作者签名



日期：07年5月18日

致 谢

本论文工作是在导师叶保辉教授的悉心指导和亲切关怀下完成的。同时非常感谢华南师范大学蔡跃鹏研究员的精心指导和大力支持。三年来，二位老师渊博的知识、严谨的治学态度、崇高的敬业精神和平易近人的作风使我终身受益，永生难忘。值此论文完成之际，谨向二位恩师致以崇高的敬意和由衷的感激。

在论文完成期间，单晶衍射数据的收集得到了孙峰、曾荣华同志的帮助；在文献搜索与晶体数据库查新上得到了中山大学博士生曹曼丽、郑盛润等同学的帮助和支持，在此谨向他们表示深深的谢意。还要特别感谢蔡跃鹏研究小组的李国壁、刘茂胜、于琼燕等研究生，他们在我做论文期间给予了热心的支持和有力的帮助。

最后，我要感谢我的父母多年来对我的养育和教导之恩，感谢我的夫人周婉琦给予我极力的支持和无私的爱，他们的关怀将伴随我未来的一生，谨以此文献给他们！

詹清光

2007年5月18日