



对羧基苯氧乙酸-稀土系列配位聚合物的合成、结构及性质

陈智, 崔萍, 张扬, 赵斌*

南开大学化学系, 天津 300071

* 联系人, E-mail: zhaobin@nankai.edu.cn

2009-02-26 收稿, 2009-06-24 接受

南开大学“国家大学生创新性实验计划”、天津市自然科学基金(批准号: 07JCYBJC02000)、教育部全国优秀博士学位论文作者专项基金(批准号: 200732)和新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-07-0463)资助项目

摘要 采用水热合成法合成了 4 例新颖的稀土配位聚合物: $[\text{Ln}(\text{PBDC})(\text{HPBDC})(\text{H}_2\text{O})_3]$ (H_2PBDC = 对羧基苯氧乙酸; $\text{Ln} = \text{La}$ (1), Pr (2), Nd (3)) 和 $[\text{La}_2(\text{PBDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ (4). 化合物 1~3 属同构, 呈现一维链状结构, 而化合物 4 呈现出复杂的三维结构. 其中, 化合物 4 是受化合物 1 的结构特点启发而设计合成的. 在其他条件相同的情况下, 加入有机碱 2,2'-联吡啶使化合物 1 中羧基上的质子进一步脱去. 这种微小的改变致使化合物 1 的结构发生了巨大变化, 由一维链状结构转变为三维结构配位聚合物 4. 同时, 还报道了这些化合物的紫外-可见光谱、热重和磁性等性质.

关键词

稀土
配位聚合物
晶体工程
水热合成
磁性

众所周知, 晶体工程在材料科学和生物蛋白质结构确定等方面起到越来越重要的作用. 晶体工程的目的是通过构效关系来设计, 并可控合成合适的分子模块, 通过自组装来构筑具有所需性能的超分子结构晶体产物^[1,2]. 配位聚合物作为晶体工程研究的一个重要对象, 不但具有丰富的拓扑结构, 而且在光、电、磁性、催化材料等方面展现了广阔的应用前景, 所以配位聚合物的设计合成已成为当今的热点研究领域之一^[3-6]. 而稀土元素由于有特殊的电子构型使其在光、电、磁等方面有许多独特的性质, 被誉为新材料的宝库^[7,8]. 因此, 稀土配位聚合物的构筑已吸引了众多学者的关注^[9-11]. 在设计和合成配位聚合物的过程中, 有机配体的选择是关键. 其中有机多羧酸作为配体已经被广泛用于构筑一维、二维和三维配位聚合物, 如邻苯二甲酸^[12]、均苯三酸^[13]、吡啶二羧酸等. 本文选用对羧基苯氧乙酸作为构筑稀土配位聚合物的配体基于如下理由: (1) 根据软硬酸碱理论, 稀土离子亲氧能力强, 故该配体的配原子全

设计成氧原子; (2) 苯环上的两个取代基分别在 1, 4 位, 易使产物形成配位聚合物结构而非簇合物结构; (3) 苯环具有刚性, 而取代基氧乙酸具有柔性, 使得其与稀土离子的配位模式可以多样化; (4) 配体中有两个羧酸基团, 其质子的脱去在理论上可分步进行, 为研究 pH 值对结构的调控提供了基础; (5) 更重要的是, 据我们所知, 其相关的配位聚合物研究很少^[14,15], 而稀土配位聚合物的探索更是未见报道. 基于我们前期的工作^[16-22], 本文采用水热合成法, 合成了 4 个新颖的稀土配位聚合物: $[\text{Ln}(\text{PBDC})(\text{HPBDC})(\text{H}_2\text{O})_3]$ (H_2PBDC = 对羧基苯氧乙酸; $\text{Ln} = \text{La}$ (1), Pr (2), Nd (3)) 和 $[\text{La}_2(\text{PBDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ (4). 化合物 1~3 属同构, 呈现一维链状结构, 而化合物 4 呈现出复杂的三维结构. 其中, 化合物 4 的合成思想源于化合物 1 的结构特点: 化合物 1 中配体有一个质子未脱去, 促使我们想通过加入有机碱 2,2'-联吡啶, 使质子进一步脱去, 并研究对结构的影响. 实验结果表明, 2,2'-联吡啶的加入, 实现了上述设想. 质子的脱去使结构发生了巨

引用格式: 陈智, 崔萍, 张扬, 等. 对羧基苯氧乙酸-稀土系列配位聚合物的合成、结构及性质. 科学通报, 2009, 54: 2454~2460

Chen Z, Cui P, Zhang Y, et al. Synthesis, structure and property of serial p-carboxylphenoxycetate-lanthanide coordination polymers. Chinese Sci Bull, 2009, 54, doi: 10.1007/s11434-009-0597-1

大变化,由一维链状的配位聚合物 **1** 转变为复杂三维结构的配位聚合物 **4**. 另外,本文还报道了这些化合物的紫外-可见光谱、热重和磁性等性质.

1 实验

() 试剂和仪器. 稀土氢氧化物、对羧基苯氧乙酸、2,2'-联吡啶均为分析纯产品. 化合物的单晶 X 射线衍射数据在 SCX mini X 射线单晶面衍射仪上收集,红外光谱在 Bruker Tensor 27 型光谱仪上测量,紫外-可见光谱在 Jasco V-570 型紫外-可见分光光度计上测量. 元素分析在 Perkin-Elmer 240 型仪器上进行. 热重分析在 NETZSCH TG 209 型仪器上进行. 变温磁化率测量使用的是 SQUID MPMS XL-7 型仪器.

() 化合物的合成. 化合物 $[\text{La}(\text{PBDC})(\text{HPBDC})(\text{H}_2\text{O})_3]$ (**1**) 的合成: 将 0.2 mmol H_2PBDC (38.4 mg), 0.1 mmol $\text{La}(\text{OH})_3$ (19.0 mg) 和 10 mL 水加入 20 mL 水热反应釜中, 120 °C 下恒温 2 d, 均匀降温 2 d, 得无色长条状晶体, 用水洗涤过滤, 产率 53% (以 La 计). 元素分析理论值(%): C, 37.13; H, 3.29. 实验值(%): C, 37.52; H, 3.46.

化合物 $[\text{Pr}(\text{PBDC})(\text{HPBDC})(\text{H}_2\text{O})_3]$ (**2**) 的合成: 将 0.2 mmol H_2PBDC (38.4 mg), 0.1 mmol $\text{Pr}(\text{OH})_3$ (19.2 mg) 和 10 mL 水加入 20 mL 水热反应釜中, 120 °C 下恒温 2 d, 均匀降温 2 d, 得浅绿色长条状晶体, 用水洗涤过滤, 产率 28% (以 Pr 计). 元素分析理论值(%): C, 37.00; H, 3.27. 实验值(%): C, 37.21; H, 3.39.

化合物 $[\text{Nd}(\text{PBDC})(\text{HPBDC})(\text{H}_2\text{O})_3]$ (**3**) 的合成: 将 0.2 mmol H_2PBDC (19.2 mg), 0.1 mmol $\text{Nd}(\text{OH})_3$ (19.5 mg) 和 10 mL 水加入 20 mL 水热反应釜中, 120 °C 下恒温 2 d, 均匀降温 2 d, 得浅紫色长条状晶体, 用水洗涤过滤, 产率 34% (以 Nd 计). 元素分析理论值(%): C, 36.79; H, 3.26. 实验值(%): C, 36.52; H, 3.17.

化合物 $[\text{La}_2(\text{PBDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**4**) 的合成: 将 0.2 mmol H_2PBDC (38.4 mg), 0.1 mmol $\text{La}(\text{OH})_3$ (19.0 mg), 0.3 mmol 2,2'-联吡啶 (46.8 mg) 和 10 mL 水加入 20 mL 水热反应釜中, 120 °C 下恒温 2 d, 均匀降温 2 d, 得无色块状晶体, 用水洗涤过滤, 产率 39% (以 La 计). 元素分析理论值(%): C, 35.09; H, 1.96. 实验值(%): C, 35.37; H, 2.21.

() 晶体结构的测定. 选取合适的化合物 **1~4**

表 1 化合物 1~4 的晶体学数据

化合物	1	2	3	4
分子式	$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_{13}\text{La}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_{13}\text{Pr}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_{13}\text{Nd}$	$\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}_{19}\text{La}_2$
分子量	582.24	584.24	587.57	924.23
温度/K	293(2)	293(2)	293(2)	293(2) K
波长/nm	0.071075	0.071075	0.071075	0.071075
晶系	三斜	三斜	三斜	单斜
空间群	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
<i>a</i> /nm	0.92918(8)	0.92246(18)	0.9178(2)	2.3948(2)
<i>b</i> /nm	0.93693(8)	0.93031(19)	0.9239(2)	1.20182(10)
<i>c</i> /nm	1.30913(12)	1.3020(3)	1.2892(3)	1.04168(9)
$\alpha/^\circ$	95.132(2)	95.30(3)	95.460(6)	90
$\beta/^\circ$	107.951(2)	107.89(3)	107.330(6)	98.015(3)
$\gamma/^\circ$	111.295(2)	111.53(3)	111.272(6)	90
<i>V</i> /nm ³	0.98377(15)	0.9622(4)	0.9467(4)	2.3102(6)
<i>Z</i>	2	2	2	4
<i>F</i> (000)	576	580	582	1784
密度($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.966	2.017	2.061	2.068
θ 范围/ $^\circ$	3.22 to 27.48	2.42 to 27.88	3.27 to 27.48	3.02 to 27.92
GOF 值	1.114	1.014	1.142	1.091
数据/限制/参数	4474/0/289	4519/9/308	4340/9/289	5128/36/434
收集数据/独立衍射	10100/4474	7428/4519	9873/4340	23800/5128
μ/mm^{-1}	2.245	2.607	2.818	2.929
最终 <i>R</i> ₁ 值 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0346	0.0355	0.0214	0.1102
<i>wR</i> ₂ 值 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0637	0.0819	0.0476	0.2616
<i>R</i> ₁ 值(所有数据)	0.0442	0.0413	0.0233	0.1149
<i>wR</i> ₂ 值(所有数据)	0.0661	0.0855	0.0516	0.2662

的单晶, 用 SCX mini X 射线单晶衍射仪, 在室温下, 采用经石墨单色器单色化的 Mo K α 射线($\lambda = 0.71075$ Å)作入射光源收取单晶数据. 非氢原子用直接法解出, 并对其坐标及其各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正. 氢原子的位置由理论加氢得到, 并使用固定的各向异性热参数加入结构精修. 所有的计算使用 SHELXS-97 和 SHELXL-97 程序包进行. 晶体学数据见表 1, 部分键长见表 2.

表 2 化合物 1~4 的主要键长(nm)^{a)}

化合物 1			
La(1)—O(10)#1	0.2429(2)	La(1)—O(1)#2	0.2709(2)
La(1)—O(6)	0.2473(3)	La(1)—O(13)	0.2594(3)
La(1)—O(7)	0.2534(2)	La(1)—O(2)#2	0.2609(2)
La(1)—O(12)	0.2549(3)	La(1)—O(1)	0.2564(2)
La(1)—O(11)	0.2552(2)		
化合物 2			
Pr(1)—O(10)#1	0.2397(3)	Pr(1)—O(1)#2	0.2537(3)
Pr(1)—O(6)	0.2431(3)	Pr(1)—O(13)	0.2551(3)
Pr(1)—O(7)	0.2497(3)	Pr(1)—O(2)	0.2557(3)
Pr(1)—O(12)	0.2510(3)	Pr(1)—O(1)	0.2664(3)
Pr(1)—O(11)	0.2519(3)		
化合物 3			
Nd(1)—O(10)#1	0.2361(2)	Nd(1)—O(1)#2	0.26377(19)
Nd(1)—O(6)	0.2408(2)	Nd(1)—O(13)	0.2524(2)
Nd(1)—O(7)	0.2462(2)	Nd(1)—O(2)#2	0.25240(19)
Nd(1)—O(12)	0.2487(2)	Nd(1)—O(1)	0.24955(18)
Nd(1)—O(11)	0.2489(2)		
化合物 4			
La(1)—O(2)#1	0.2350(19)	La(2)—O(13)#3	0.2427(15)
La(1)—O(6)#2	0.2416(18)	La(2)—O(14)	0.2438(17)
La(1)—O(1)	0.2447(15)	La(2)—O(11)#5	0.2476(16)
La(1)—O(8)	0.2476(16)	La(2)—O(3)#6	0.2490(18)
La(1)—O(16)#3	0.2521(17)	La(2)—O(4)#7	0.2515(15)
La(1)—O(7)	0.2540(17)	La(2)—O(10)	0.2545(16)
La(1)—O(15)#4	0.2579(16)	La(2)—O(12)	0.2605(19)
La(1)—O(5)	0.2611(17)	La(2)—O(9)	0.2618(19)

a) 对于化合物 1~3 的对称操作为: #1 $x, y, z+1$; #2 $-x+1, -y+2, -z+1$. 对于化合物 4 的对称操作为: #1 $x, -y+3/2, z+1/2$; #2 $x, -y+3/2, z-1/2$; #3 $-x, -y+2, -z$; #4 $x+1, -y+3/2, z+1/2$; #5 $-x, y+1/2, -z+1/2$; #6 $x-1, -y+3/2, z+1/2$; #7 $-x+1, y+1/2, -z+1/2$

2 结果与讨论

2.1 化合物 1~3 的晶体结构描述

单晶衍射分析表明, 化合物 1~3 同构, 都属于三斜晶系, P-1 空间群. 故结构描述以化合物 1 为例, 在分子结构(见图 1)中有一个 La³⁺, 两个对羧基苯氧乙酸, 3 个配位水分子. 两对螯合羧基的 4 个氧原子(O1, O2, O6, O7)、另两个单齿配位羧基的两个氧原子(O1A, O10B)和 3 个配位水的氧原子(O11, O12, O13)

构成了 La³⁺ 的三帽三棱柱的九配位环境, 如图 2 所示. 其中 O1, O7 和 O11 则分别位于三棱柱侧面的外部. 通过 O1 和 O1A 两个羧基氧的桥联作用, La1 和 La1A 构成了双核单元, 两金属离子之间距离为 0.43930(3) nm. 配体有两种不同的配位模式, 一种为其氧乙酸端的羧基三齿配位两个 La³⁺, 而苯环上羧基没有脱去质子, 未参与配位. 另一种配位模式为氧乙酸端的羧基单齿配位到一个 La³⁺, 苯环上羧基为双齿螯合一个 La³⁺. 通过两种不同配位模式的配体的桥联作用把双核 La³⁺ 单元沿着 c 轴构筑成一维链的结构(见图 3). 一维链间通过氢键作用被进一步连接成三维网络结构(见图 4 和表 3), 这些氢键类型包括: 未去质子的羧基氧原子和去质子的羧基氧原子之间的氢键 O(5)---H(5)---O(9); 配位水和羧基氧原子之间的氢键 O(11)---H(11A)---O(2), O(11)---H(11B)---O(9), O(12)---H(12A)---O(5), O(12)---H(12B)---O(2), O(13)---H(13A)---O(4), O(13)---H(13B)---O(4); 配位水和醚氧之间的氢键 O(11)---H(11B)---O(8), O(12)---H(12B)---O(3). 如表 2 所示, 在化合物 1~3 中, La—O 之间的键长处于 0.2430(2)~0.2710(2) nm 之间, Pr—O 之间的键长在 0.2397(3)~0.2664(3) nm 之间, Nd—O 之间的键长在 0.2361(2)~0.26377(19) nm 之间, 与文献中类似化合物的 Ln—O 键长基本接近^[22~24]. 从以上数据可以看出, 随着稀土原子序数的增加, Ln—O 的键长逐渐变短, 体现了镧系收缩效应.

2.2 化合物 4 的晶体结构描述

化合物 4 属于单斜晶系, P2₁/c 空间群. 在分子结构(见图 5)中有两个晶体学独立的 La³⁺, 3 个对羧基苯

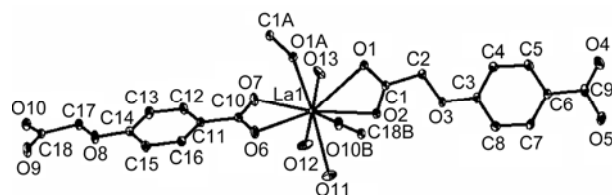
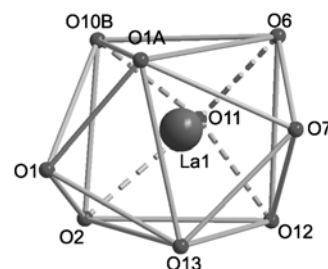


图 1 化合物 1 的分子结构图

图 2 化合物 1 中 La³⁺ 的三帽三棱柱几何构型

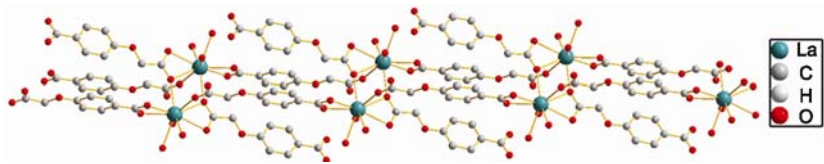


图3 化合物1的一维链结构

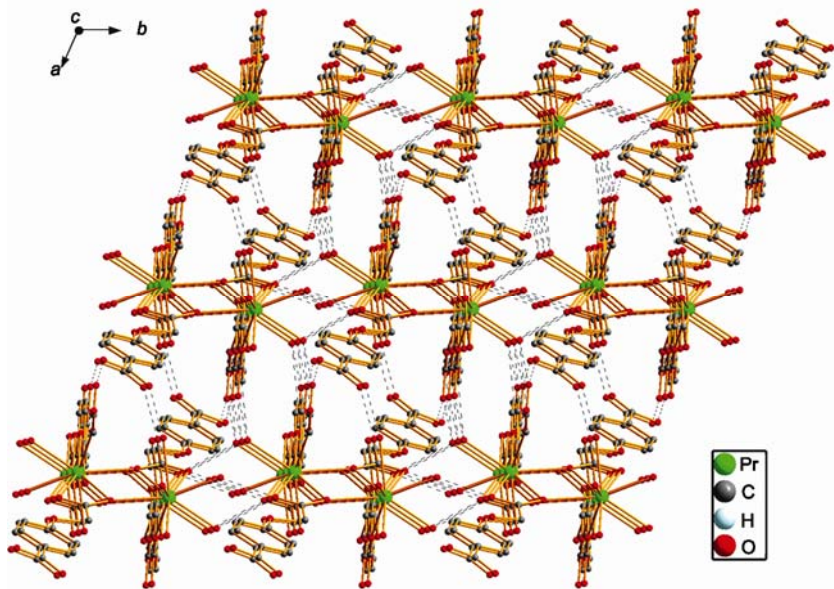


图4 化合物1中,1D链间通过氢键连接而成三维结构图

灰色虚线代表氢键

表3 化合物1的分子间氢键数据

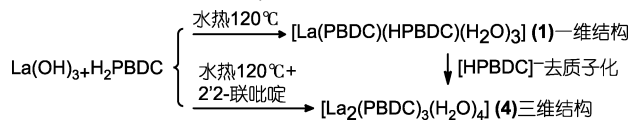
给体—H…受体	D—H /nm	H…A /nm	D…A /nm	D—H…A /(°)
O(5)—H(5)…O(9)	0.082	0.172	0.25383	174
O(11)—H(11A)…O(2)	0.085	0.204	0.28799	170
O(11)—H(11B)…O(8)	0.085	0.240	0.30014	128
O(11)—H(11B)…O(9)	0.085	0.210	0.28882	155
O(12)—H(12A)…O(5)	0.084	0.206	0.29006	175
O(12)—H(12B)…O(2)	0.085	0.210	0.28768	153
O(12)—H(12B)…O(3)	0.085	0.247	0.31487	138
O(13)—H(13A)…O(4)	0.085	0.215	0.29987	176
O(13)—H(13B)…O(4)	0.085	0.212	0.29206	158

氧乙酸, 4个配位水分子. 对于La1, 来自4个不同苯羧基的4个氧原子(O1, O2A, O6B, O8)、两个氧乙酸端的羧基的两个氧原子(O15C, O16D)和两个配位水的氧原子(O5和O7)构成了La³⁺的双帽三棱柱的八配位环境, 如图6所示. 其中O15C和O16D则分别位于棱柱侧面的外部. 对于La2, 来自两个配体PBDC的氧乙酸端的羧基的两个氧原子(O13D和O14)、另4个配体PBDC的氧乙酸端的羧基的4个氧原子(O3E, O4F, O10和O11G)和两个配位水的氧原子(O9和O12)构成了La³⁺的双帽三棱柱的八配位环境. 其中O9和

O11G则分别位于三棱柱侧面的外部. La离子通过羧基桥联分别组装成二维La1层状结构和La2层状结构(见图7(b)和(c)), 这两种不同的二维层状结构在空间交替排列, 被PBDC桥联配体沿着a轴方向连接起来, 进而形成三维结构(见图7(a)). La—O键键长在0.2350(19)~0.2618(19) nm之间, 处于正常范围^[23].

2.3 化合物1和4的比较

化合物1中的配体有一个质子未脱去, 我们设想在其他条件相同的情况下, 加入有机碱2,2'-联吡啶使质子进一步脱去, 并研究对结构的影响. 实验结果表明, 2,2'-联吡啶的加入, 实现了我们的上述设想. 化合物1中原来未配位的羧基失去了质子, 同时代替了一个配位水与La³⁺配位, 使得化合物1由一维链结构变为了三维结构. 实现了通过改变pH值对稀土配位聚合物结构的调控. 但目前我们还没有得到与4同构的Pr和Nd的产物, 尽管做了很多努力.



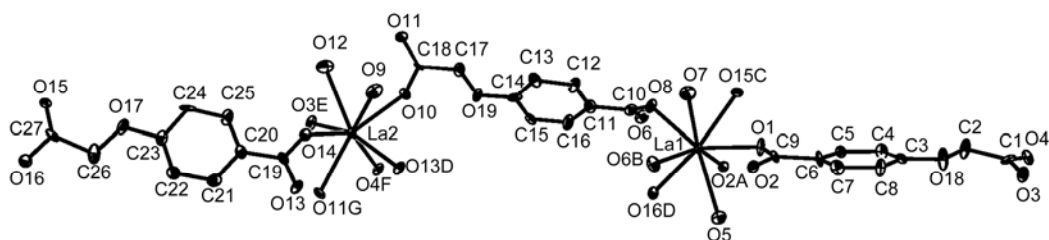


图 5 化合物 4 的分子结构图

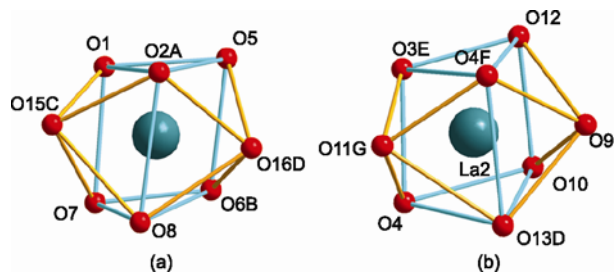


图 6 化合物 4 中(a)La1 和(b)La2 的双帽三棱柱几何构型

2.4 化合物 1~4 的红外光谱性质以及化合物 2 和 3 的紫外可见光谱性质

从表 4 可以看到, 化合物 1~4 以 KBr 压片的 IR 主要特征峰. 化合物 1~3 羧酸的非对称特征吸收出现在 1606 cm^{-1} 附近, 对称吸收出现在 1414 cm^{-1} , 未去质子的羧基为 1662 cm^{-1} . 化合物 4 的羧基对称和非对称伸缩振动与化合物 1~3 基本相似. 未脱质子的羧基吸收峰在化合物 4 中没有被观察到, 这与结构解析结果一致. 化合物 2 的固体紫外-可见光谱图(图 8)中

可观察到 5 个明显的吸收峰, 其中 288 nm 为配体的吸收峰, 其余 4 个是 Pr^{3+} 的特征跃迁峰, 其归属见表 4. 与文献报道基本一致 [25]. 化合物 3 的固体紫外-可见光谱见图 9, 其中 282 nm 的峰是配体吸收峰, 其他峰可以归属为 Nd^{3+} 的基态 $^4\text{I}_{9/2}$ 到各激发态的跃迁, 具体指派见表 4.

2.5 化合物 4 的热重性质

配位聚合物 4 的热重分析表明, 化合物在 120 以前比较稳定, 在 $120\sim150$ 之间失去 7.50% 的重量, 对应于化合物 4 失去 4 个配位水(理论计算值为 7.79%). 在 $215\sim760$ 温度区间, 化合物逐渐被分解. 最后残留的物质为原重量的 37.73% , 接近分解产物 La_2O_3 的理论计算值 35.16% .

2.6 化合物 2 和 3 的磁性

配位聚合物 2 和 3 的变温磁化率数据在磁场 1000 Oe 下, 温度 $2\sim300\text{ K}$ 区间内收集. 从图 10 中化合物 2 的 $\chi_{\text{M}}T - T$ 的曲线可以看出, 在室温时的 $\chi_{\text{M}}T$ 值为

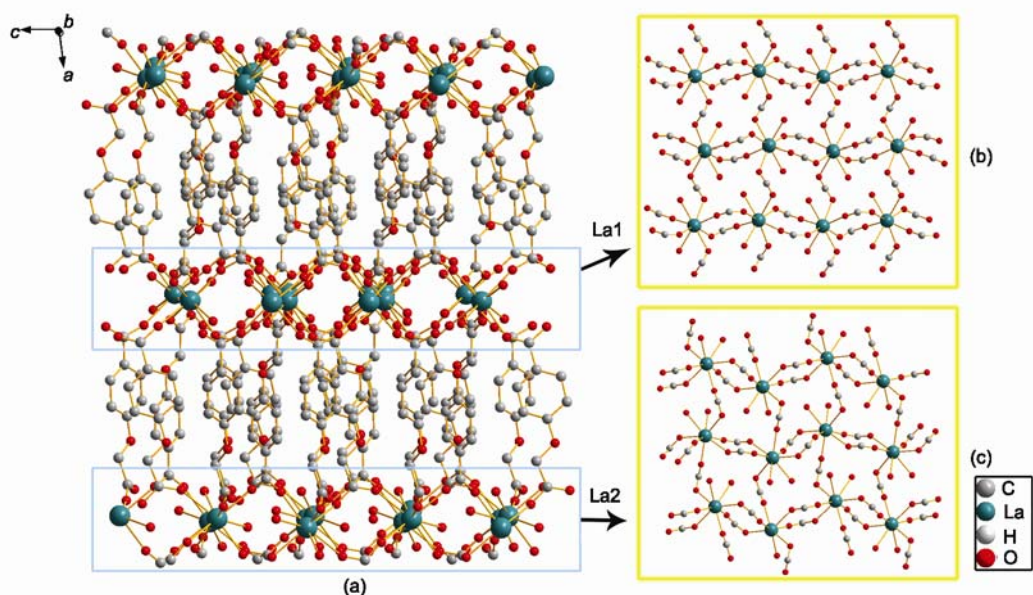


图 7 化合物 4 的三维堆积图(a)、La1 与羧基桥联形成的层状结构(b)和 La2 与羧基桥联形成的层状结构(c)

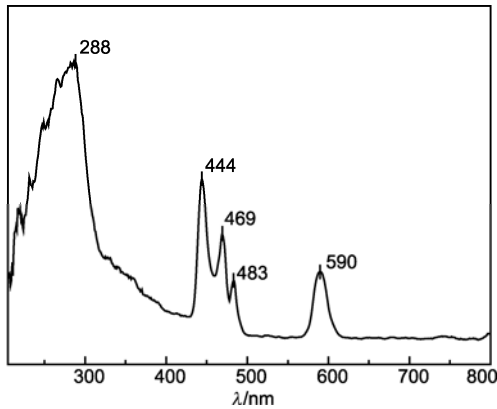


图 8 化合物 2 的紫外-可见光谱图

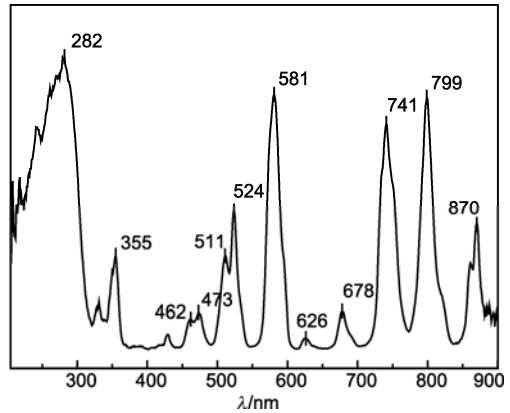


图 9 化合物 3 的紫外-可见光谱图

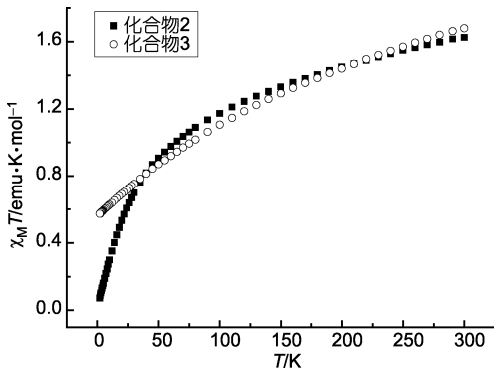


图 10 化合物 2 和 3 的变温磁化率

$1.62 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, 略高于未耦合 Pr^{3+} (基态为 $^3\text{H}_4$, ($g = 4/5$)) 的理论值 $1.60 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[26]. 室温部分 $\chi_M T$ 值可由公式 $\chi_M T = (Ng_{\text{Ln}}^2 \beta^2 / 3k) [J_{\text{Ln}}(J_{\text{Ln}} + 1)]$ 计算得出. 随着温度的降低, $\chi_M T$ 值逐渐减小, 在 50 K 时为 $0.94 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. 温度 50 K 以下, $\chi_M T$ 值迅速下降, 在 2 K 时降为 $0.075 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. 从图 10 中化合物 3 的 $\chi_M T - T$ 的曲线可以看出, 在室温时的 $\chi_M T$ 值为 $1.68 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, 略高于未耦合 Nd^{3+} (基态为 $^4\text{I}_{9/2}$, $g =$

$8/11$) 的理论值 $1.64 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. 随着温度的降低, $\chi_M T$ 值逐渐减小, 直至 2 K 时降为 $0.57 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. $\chi_M T$ 值的贡献既包括稀土离子之间的磁相互作用, 也有旋轨耦合的贡献或影响. 要具体地研究稀土之间磁耦合, 必须扣除稀土离子的旋轨耦合作用的贡献. 所以, 尽管聚合物 2 和 3 的 $\chi_M T$ 值随温度降低而减少, 但不能根据这个趋势来判断稀土离子间的磁相互作用为反铁磁耦合.

3 结论

本文采用水热合成法, 合成了 4 个新颖的稀土配位聚合物 $[\text{Ln}(\text{PBDC})(\text{HPBDC})(\text{H}_2\text{O})_3]$ (H_2PBDC = 对羧基苯氧乙酸; $\text{Ln} = \text{La}$ (1), Pr (2), Nd (3)), $[\text{La}_2(\text{PBDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ (4). 表征了化合物的红外、紫外-可见、热重和磁性等性质. 化合物 1~3 都是一维链结构, 链间通过多种类型的氢键连接而成三维网络结构. 更重要的是设计合成中由于加入有机碱 2,2'-联吡啶, 使得配体的质子进一步脱去, 实现了从配合物 1 的一维链到配合物 4 的三维结构的转变, 表明 pH 对该系列配位聚合物的合成有重要的影响.

表 4 化合物的红外及紫外光谱数据

化合物	红外光谱数据	紫外-可见光谱数据
1	3510(vs), 2917(w), 1935(w), 1662(vs), 1606(vs), 1558(s), 1509(vs), 1475(vs), 1413(vs), 1339(vs), 1245(vs), 1170(vs), 1107(m), 1062(vs), 854(s), 783(s), 722(vs), 633(m), 502(m), 456(s)	
2	3417(vs), 2919(w), 1935(w), 1662(vs), 1606(vs), 1558(s), 1509(vs), 1475(s), 1413(vs), 1339(s), 1245(vs), 1170(s), 1107(m), 1063(s), 855(s), 783(s), 723(s), 633(w), 502(w), 456(m)	$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$ (444 nm), $^3\text{P}_1$ (469 nm), $^3\text{P}_0$ (483 nm), $^1\text{D}_2$ (590 nm).
3	3418(vs), 2919(w), 1935(w), 1662(vs), 1606(vs), 1559(s), 1510(vs), 1476(s), 1414(vs), 1339(s), 1245(vs), 1170(s), 1107(m), 1063(s), 855(s), 783(s), 723(s), 633(w), 502(w), 456(m)	$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$ (870 nm), $^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$ (799 nm), $^4\text{S}_{3/2} + ^4\text{F}_{7/2}$ (741 nm), $^4\text{F}_{9/2}$ (678 nm), $^2\text{H}_{11/2}$ (626 nm), $^2\text{G}_{7/2} + ^2\text{G}_{5/2}$ (581 nm), $^2\text{K}_{13/2} + ^4\text{G}_{7/2} + ^4\text{G}_{9/2}$ (511~524 nm), $^2\text{K}_{15/2} + ^2\text{D}_{3/2} + ^2\text{G}_{9/2}$ (462~473 nm)
4	3415(vs), 1607(vs), 1559(m), 1508(vs), 1473(vs), 1411(vs), 1339(vs), 1245(vs), 1170(vs), 1107(s), 1062(m), 854(vs), 784(m), 722(m), 633(m), 456(m)	

参考文献

- 1 Braga D, Brammer L, Champness N R. New trends in crystal engineering. *CrystEngComm*, 2005, 7: 1—19 [\[DOI\]](#)
- 2 徐筱杰, 唐有祺. 晶体工程及其在化学中的应用. *无机化学学报*, 2002, 16: 157—166
- 3 Kitagawa S, Kitaura R, Noro S. Functional porous coordination polymers. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 2334—2375 [\[DOI\]](#)
- 4 张丽, 牛淑云, 金晶, 等. 含 Mn(II) 配位超分子的晶体结构和表面光-电性能. *科学通报*, 2007, 52: 2832—2839
- 5 叶俊伟, 张萍, 叶开其. 配位聚合物[Cu(NIPH)(bpy)]的合成结构及性质. *科学通报*, 2006, 51: 650—653
- 6 Wang S N, Xing H, Li Y Z, et al. Unprecedented interweaving of single-helical and unequal double-helical chains into chiral metal-organic open frameworks with multiwalled tubular structures. *Chem Commun*, 2007, 22: 2293—2295
- 7 Iwanaga H. Development of novel rare-earth complexes and their application to emission devices. *J Photo Sci Tech*, 2008, 21: 165—172 [\[DOI\]](#)
- 8 Choppin G R, Peterman D R. Applications of lanthanide luminescence spectroscopy to solution studies of coordination chemistry. *Coord Chem Rev*, 1998, 174: 283—299 [\[DOI\]](#)
- 9 Wang S N, Sun R, Wang X S, et al. Versatile lanthanide coordination assemblies due to the synergistic effect of lanthanide contraction and flexibility of a flexible tricarboxylate ligand. *CrystEngComm*, 2007, 9: 1051—1061 [\[DOI\]](#)
- 10 Sun R, Wang S N, Xing H, et al. Unprecedented 4264 topological 2-D rare-earth coordination polymers from a flexible tripodal acid with additional amide groups. *Inorg Chem*, 2007, 46: 8451—8453 [\[DOI\]](#)
- 11 Li C J, Peng M X, Leng J D, et al. Synthesis, structure, photoluminescence and magnetic properties of new 3-D lanthanide-pyridine-2,4,6-tricarboxylate frameworks. *CrystEngComm*, 2008, 10: 1645—1652 [\[DOI\]](#)
- 12 李文先, 张瑞平, 夏海廷. 邻苯二甲酸与氯化稀土配合物的固相合成及性质研究. *稀土*, 2005, 26: 1—3
- 13 毛红艳, 王娟, 张长征. 均苯三酸与钴(II)构筑的二维网状杂化聚合物的合成及其晶体结构研究. *光谱实验室*, 2007, 24: 482—485
- 14 Cheng X N, Zhang W X, Zheng Y Z, et al. The slow magnetic relaxation observed in a mixed carboxylate/hydroxide-bridged compound $[\text{Co}_2\text{Na}(\text{4-cpa})_2(\mu_3\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ featuring magnetic Δ -chains. *Chem Commun*, 2006, 3603—3605
- 15 Gao S, Li J R, Huo L H, et al. Tetraaquabis(4-carboxyphenoxyacetato)-magnesium(II). *Acta Cryst*, 2004, 60: 100—101
- 16 Zhao B, Chen X Y, Cheng P, et al. The nanotubular zeolite-type materials as selective luminescent probes. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 15394—15395 [\[DOI\]](#)
- 17 Chen Z, Zhao B, Zhang Y, et al. Construction and characterization of several new lanthanide-organic frameworks: From 2D lattice to 2D double-layer and to porous 3D net with interweaving triple-stranded helices. *Cryst Growth & Des*, 2008, 8: 2291—2298 [\[DOI\]](#)
- 18 Zhao B, Cheng P, Chen X Y, et al. Design and synthesis of 3d-4f metal-based zeolite-type materials with 3D nanotubular structure encapsulated “water” pipe. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 3012—3013 [\[DOI\]](#)
- 19 Chen Z, Fang M, Ren P, et al. Synthesis, structure and luminescent property of two new 2D metal-organic frameworks containing lanthanide ions. *Z Anorg Allg Chem*, 2008, 634: 382—386 [\[DOI\]](#)
- 20 Zhao B, Cheng P, Dai Y, et al. A nanotubular 3D coordination polymer based on a 3D-4f heterometallic assembly. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 934—936 [\[DOI\]](#)
- 21 Chen Z, Zuo Y, Li X H, et al. Structure and luminescent property of novel 2D indium(III) and 1D cadmium(II) coordination polymers based on thiophene-2,5-dicarboxylic acid. *J Mol Struct*, 2008, 888: 360—365 [\[DOI\]](#)
- 22 Zhao B, Yi L, Dai Y, et al. Systematic investigation of the hydrothermal syntheses of Pr(III)-PDA(PDA= pyridine-2,6-dicarboxylate anion) metal-organic frameworks. *Inorg Chem*, 2005, 44: 911—920 [\[DOI\]](#)
- 23 Brodtkin J S, Foxman B M. Preparation, structure, and solid-state reactivity of lanthanum propynoates. *Chem Mater*, 1996, 8: 242—247 [\[DOI\]](#)
- 24 Dimos A, Tsaousis D, Michaelides A, et al. Microporous rare earth coordination polymers: Effect of lanthanide contraction on crystal architecture and porosity. *Chem Mater*, 2002, 14: 2616—2622 [\[DOI\]](#)
- 25 林应章, 吴瑾光, 徐光宪. 四核稀土过氧酸根络合物吸收光谱的研究. *分析测试通报*, 1988, 7: 46—49
- 26 Benelli C, Gatteschi D. Magnetism of lanthanides in molecular materials with transition-metal ions and organic radicals. *Chem Rev*, 2002, 102: 2369—2387 [\[DOI\]](#)