

[Pb₆(H₂O)₂(cit)₄]·3H₂O 和 Pb(tar)(H₂O)₂ 两种柔性酸和铅的配位聚合物的水热合成与表征

石晶¹, 徐家宁¹, 张萍¹, 范勇¹, 王莉¹, 毕明辉², 马奎蓉¹, 宋天佑²

(1. 吉林大学化学学院, 2. 无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130012)

摘要 在水热条件下, 合成了2个含柔性配体柠檬酸和酒石酸的二价铅配位聚合物[Pb₆(H₂O)₂(cit)₄]·3H₂O(**1**) (H₃cit = citric acid) 及 Pb(tar)(H₂O)₂(**2**) (tar = tartaric acid). 用红外光谱、差热-热重、元素分析、粉末 X 射线衍射及单晶 X 射线衍射等手段对化合物进行了表征. 化合物 **1** 属三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, $a = 0.97053(19)$ nm, $b = 0.9764(2)$ nm, $c = 1.0955(2)$ nm, $\alpha = 109.016(3)^\circ$, $\beta = 98.380(3)^\circ$, $\gamma = 92.136(3)^\circ$, $V = 0.9671(3)$ nm³, $Z = 2$, $R_1 = 0.0420$, $wR_2 = 0.1049$, $GOF = 1.064$. 在化合物 **1** 的不对称结构单元中, 有3个铅离子以及2个柠檬酸阴离子和2个游离的水分子. 铅离子分别以4, 5, 7配位与柠檬酸配合形成了中性的三维骨架结构. 化合物 **2** 属于正交晶系, $Pbca$ 空间群, $a = 1.39739(6)$ nm, $b = 0.64922(2)$ nm, $c = 1.80354(10)$ nm, $V = 1.63620(13)$ nm³, $Z = 8$, $R_1 = 0.0283$, $wR_2 = 0.0649$, $GOF = 1.014$. 在化合物 **2** 的不对称结构单元中, 有1个铅离子、1个酒石酸分子和1个水分子, 六配位的铅和酒石酸形成了一维外消旋的无限长链, 链与链之间通过氢键连接成一个三维超分子结构. 在化合物 **1** 和 **2** 中, 两种配体均出现了 α 羟基和 α 羧基螯合的配位模式, 铅的 6s 孤电子对均显示了立体化学活性, 使配位键分布于半球区域.

关键词 水热合成; 晶体结构; 柠檬酸铅; 酒石酸铅

中图分类号 O614.43

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)09-1617-05

铅的配位聚合物作为一种新型的微孔材料, 以其丰富的结构和在离子交换和光学等领域中的应用前景^[1-3]而引起了人们的关注. 一方面, 铅的原子半径较大, 可以形成较高的配位数^[4-6]. 另一方面, 二价铅的 6s 轨道上有一对惰性电子, 它对成键电子对的排斥经常使铅离子周围的配位键分布在半球形的区域内(hemidirected)^[7], 使配位数相对较低^[8,9]. 这两个方面的共同影响, 使铅在与不同的配体配位时, 形成的配合物几何构型多变, 结构丰富, 配位数从2~10都有研究报道.

柠檬酸与酒石酸是无毒可溶和有生物活性的有机酸, 也是优良的配位剂, 在溶液中可作为络合剂和掩蔽剂^[10-14]. 在近期报道的铅-柠檬酸化合物中, 晶体[Pb(C₆H₆O₇)]·H₂O为二维层状结构, 并由氢键连接成三维的超分子^[15]. 而带结晶水的酒石酸和铅的一维配位聚合物晶体结构尚无报道. 研究柠檬酸、酒石酸和铅的配位化学, 不仅可以丰富铅的配位聚合物晶体结构, 为研究其配位规律积累材料, 而且对于治理铅的污染与其毒性的研究也有一定意义.

本文报道了配位聚合物[Pb₆(H₂O)₂(cit)₄]·3H₂O及Pb(tar)(H₂O)₂的水热合成方法及晶体结构, 并用红外光谱、差热-热重、CHN元素分析和粉末X射线等技术对晶体进行了表征.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Pb(NO₃)₂, H₃cit(柠檬酸), Tar(酒石酸), MM(三聚氰胺), en(乙二胺)均为分析纯, 实验用水为去离子水.

收稿日期: 2006-12-22.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 50573030)资助.

联系人简介: 张萍, 女, 博士, 教授, 从事无机化学研究. E-mail: zhangping@jlu.edu.cn;

宋天佑, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 从事无机化学研究. E-mail: tysong@mail.jlu.edu.cn

Perkin-Elmer 2400LS 型元素分析仪; Rigaku R-AXIS RAPID IP X 射线单晶衍射仪, 钼靶, $\lambda = 0.071073$ nm; Shimadzu XRD-6000 型 X 射线粉末衍射仪, 铜靶, $\lambda = 0.15418$ nm; Nicolet Impact-410 红外光谱仪, KBr 压片法, 波数范围为 $4000 \sim 400$ cm^{-1} ; Perkin-Elmer TG-7 热重分析仪, 空气流, 升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 温度范围 $20 \sim 800$ $^{\circ}\text{C}$.

1.2 化合物 1 和 2 的水热合成

将 0.085 g H_3cit , 0.05 g MM, 0.05 mL en 及 0.086 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 加入到 10 mL 水中, 搅拌均匀后将其置于容积为 23 mL 的内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中, 放入 100 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中, 在自生压力下反应 5 d 后逐渐冷却到室温. 经过滤及去离子水洗涤后于室温下干燥, 得到无色菱形块状晶体 1. 在相似条件下, 将 0.45 g Tar, 0.05 g phen 及 0.33 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 加入到 10 mL 水中, 搅拌后置于反应釜中, 放入 120 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中反应 3 d 后取出, 逐渐冷却到室温. 经过滤及去离子水洗涤后于室温下干燥, 得到无色条状晶体 2.

1.3 化合物 1 和 2 的晶体结构测定

在 20 $^{\circ}\text{C}$ 下, 选取尺寸为 0.24 mm \times 0.19 mm \times 0.16 mm 的晶体 1 和 0.29 mm \times 0.20 mm \times 0.19 mm 的晶体 2, 在 Rigaku R-AXIS RAPID IP X 射线单晶衍射仪上, 使用 Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0.071073$ nm) 射线收取衍射数据. 衍射强度数据经 LP 因子和经验吸收校正. 全部非氢原子均采用直接法获得, 非氢原子坐标和各向异性温度因子均采用全矩阵最小二乘法修正. 结构在 PC 机上以 Bruker AXS Windows NT SHELXTL 软件包(5.10 版)进行计算.

结果表明, 化合物 1 属三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, $a = 0.97053(19)$ nm, $b = 0.9764(2)$ nm, $c = 1.0955(2)$ nm, $\alpha = 109.016(3)^{\circ}$, $\beta = 98.380(3)^{\circ}$, $\gamma = 92.136(3)^{\circ}$, $V = 0.9671(3)$ nm^3 , $Z = 2$, 最后一致性因子 [$I > 2\sigma(I)$], $R_1 = 0.0420$, $wR_2 = 0.1049$, $\text{GOF} = 1.064$. 化合物 2 属正交晶系, $Pbca$ 空间群, $a = 1.39739(6)$ nm, $b = 0.64922(2)$ nm, $c = 1.80354(10)$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90.00^{\circ}$, $V = 1.63620(13)$ nm^3 , $Z = 8$, 最后一致性因子 [$I > 2\sigma(I)$], $R_1 = 0.0283$, $wR_2 = 0.0649$, $\text{GOF} = 1.014$.

2 结果与讨论

2.1 化合物的组成分析

化合物 1 的 C, H, N 元素分析实测值(% , 计算值): C 13.77(13.82), H 1.72(1.26). 化合物 2 的元素分析实测值(% , 计算值): C 11.57(12.28), H 1.86(2.06). 实测值与计算值较接近. 另外, 化合物 1 和 2 的实测 XRD 谱与拟合谱吻合较好, 说明物相纯净(见图 1).

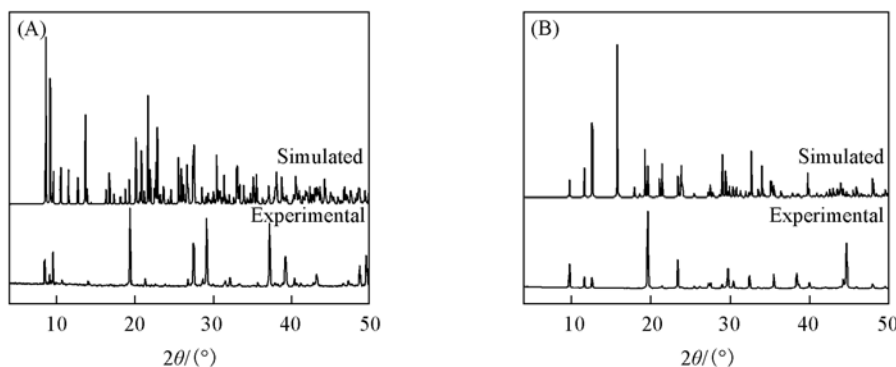


Fig. 1 Simulated and experimental power X-ray diffraction patterns for compounds 1(A) and 2(B)

2.2 化合物 1 和 2 的晶体结构描述

化合物 1 是一个中性的无限三维骨架结构, 在化合物 1 的不对称结构单元中, 有 3 个铅离子及 2 个柠檬酸分子和 2 个游离的水分子. 如图 2 所示, Pb1, Pb2, Pb3 分别为 7, 4 和 5 配位, 铅的键长在 $0.2383 \sim 0.2754$ nm 之间, Pb1 与周围不同的 4 个柠檬酸分子配位, 来自同一个柠檬酸分子上的 α 羧基和 α 羟基氧原子 O5, O7 与 Pb1 螯合配位, 键长分别为 0.2645 和 0.2389 nm, 并和 C3, C6 共同形成五元环. 另外 Pb1 和这个柠檬酸分子 β 羧基上的氧原子 O1 也形成了键长为 0.2639 nm 的配位键, 共同

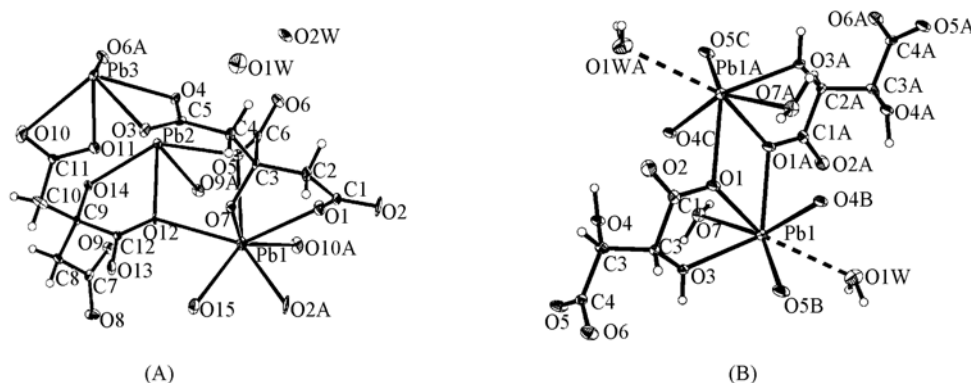


Fig. 2 Structures of compounds 1(A) and 2(B) (showing 30% thermal ellipsoids)

构成 $\text{Pb1}-\text{O1}-\text{C1}-\text{C2}-\text{C3}-\text{O7}$ 六元环. 这种配位方式是柠檬酸的 α 羧基和 α 羟基常见的配位方式^[16,17], 形成的共边五、六元环有助于骨架结构的稳定. Pb1 其它的 3 个配位点被相邻 3 个柠檬酸上的 2 个 β 羧基氧 (O2A , O10A) 和 1 个 α 羧基氧 (O12) 占据. Pb2 为四配位, 与其相连接的 4 个氧原子分别来自 3 个柠檬酸分子. O12 , O14 来自同一个柠檬酸分子的 α 羧基和 α 羟基, 它们与 Pb2 螯合配位, 形成五元环. Pb2 和另外两个柠檬酸上的 α 羧基氧 O5 和 β 羧基氧 O9A 成键, 键长分别为 0.2625 和 0.2499 nm. Pb3 为五配位, 被来自 2 个柠檬酸的 β 羧基整合, 另外的一个配位点被第三个柠檬酸分子的 α 羧基氧 O6A 所占据. 在化合物 1 中, $\text{Pb1} \cdots \text{Pb2}$, $\text{Pb2} \cdots \text{Pb3}$ 距离分别为 0.4064 和 0.4224 nm, 都有弱的铅-铅作用. 铅和柠檬酸在 bc 面上形成无限延伸的层, 这些平行的层又由相邻的 $\text{Pb1}-\text{O2}$ 键相连接, 形成三维的中性骨架结构(如图 3).

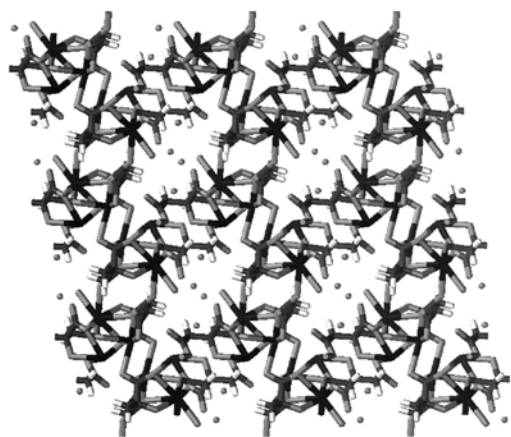


Fig. 3 Packing diagram of compound 1 viewing along b axis

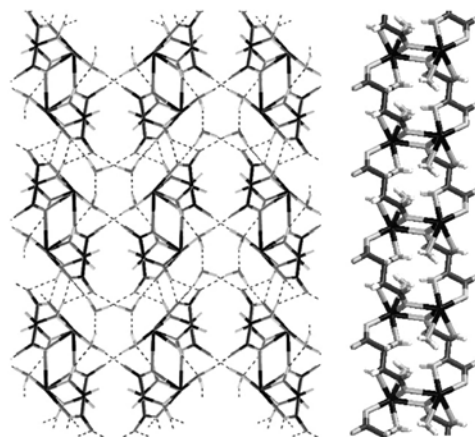


Fig. 4 Packing diagram of compound 2 viewing along b axis and the ladder-like chain

如图 2 所示, 在化合物 2 中每个铅都为六配位, 被 2 个酒石酸分子上 α 羟基和 α 羧基共同整合, 另外两个配位点被第三个酒石酸分子的桥联羧基氧 O1 和一个端基的配位水 O7 所占据, $\text{Pb}-\text{O}$ 键长在 0.2395 ~ 0.2667 nm 之间. O4 和 O5 , O1 和 O3 都和铅整合成五元环. 所不同的是, O1 除了和 O3 共同与 Pb1 螯合以外, 还作为桥联原子把相邻的 Pb1 , Pb1A 连接起来, 形成 $\text{Pb1}-\text{O1A}-\text{Pb1A}-\text{O1}$ 四元环, 成为梯形双链(如图 2 和图 4). 与一维的单链相比^[8,18,19], 铅的配位聚合物双链结构^[20,21] 尚不多见. 在化合物 2 中, 两个铅之间的最短距离 $\text{Pb1} \cdots \text{Pb1A}$ 为 0.4271 nm, 有弱的金属-金属相互作用. 在沿 b 方向上伸展的链之间, 存在游离的水分子(如图 4). 这些水分子和链上配位的水分子及羧基上的氧形成了丰富的氢键, 使结构扩展为三维, 并使该化合物更加稳定.

铅化合物的一个重要特点就是 $6s$ 电子对具有立体化学活性. 由于它的存在, 使得配位键分布于一个半球(hemidirected), 而另一个半球出现空位. 如图 5 所示, 在化合物 1 和 2 中全部的铅都呈现这种配位几何形态.

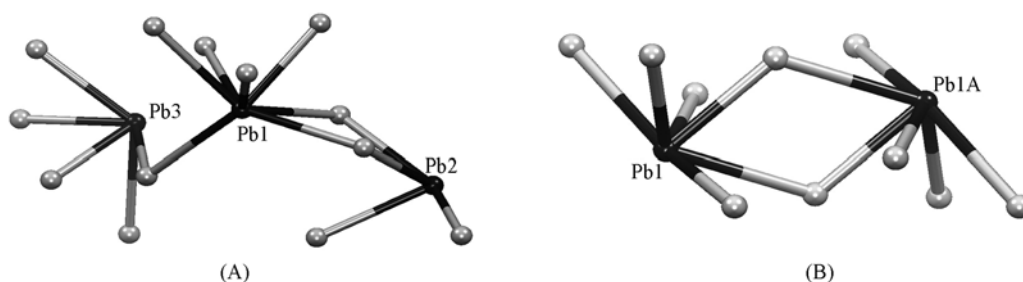


Fig. 5 Hemidirected coordination mode of compounds 1(A) and 2(B)

在化合物 **1** 和 **2** 中, 部分氧原子和铅的距离在 0.2760 ~ 0.3100 nm 之间, 在这个范围内通常认为氧和铅形成了弱的配位键. 如在化合物 **1** 中, Pb2 与其周围 O11, O1W, O8, O4 的距离分别为 0.2765, 0.2888, 0.2907 和 0.2918 nm, Pb3 与其周围 O1 和 O8 的距离分别为 0.2778 和 0.2882 nm. 在化合物 **2** 中, 游离的水与铅的距离 O1W—Pb1 也仅为 0.3066 nm (如图 2). 弱的配位键通常认为和孤电子对处于同一方向, 是孤电子对的存在及其立体化学活性的反映.

2.3 化合物 **1** 和 **2** 的热重及红外光谱分析

化合物 **1** 在 280 °C 之前共失重 2.74% (理论值为 2.58%), 对应于结晶水的失去. 280 ~ 444 °C 共失重 33.6% (理论值为 33.3%), 归属为柠檬酸和部分配位水的失去. 最后剩余的质量分数为原来的 63.6% (理论值为 64.1%), 判断分解产物为 PbO.

化合物 **2** 在 143 °C 时开始分解, 至 442 °C 衡重, 最终分解产物也为 PbO.

在化合物 **1** 和 **2** 中, 1690 ~ 1730 cm^{-1} 范围内都没有吸收峰, 说明这两个化合物的羧基都已经完全去质子化. 化合物 **1** 中 1566 及 1398 cm^{-1} 处的强吸收峰可归属为羧基的不对称及对称伸缩振动^[22], 而 1138 cm^{-1} 处的弱峰是由 α 羟基伸缩振动引起的^[23]. 在化合物 **2** 的红外光谱中, 1576 ($\nu_{\text{as, COO}^-}$), 1417 ($\nu_{\text{s, COO}^-}$), 1132 cm^{-1} (ν_{OH}) 处也出现了相应的特征峰.

参 考 文 献

- [1] Hamilton B. H., Kelly K. A., Ziegler C. J., *et al.*. *Inorg. Chem.* [J], 2004, **43**: 50—56
- [2] Meng X. R., Song Y. L., Hou H. W., *et al.*. *Inorg. Chem.* [J], 2003, **42**: 1306—1315
- [3] Fan S. R., Zhu L. G.. *Inorg. Chem.* [J], 2006, **45**: 7935—7942
- [4] Morsali A., Mahjoub A.. *Polyhedron* [J], 2004, **23**: 2427—2436
- [5] Morsali A., Mahjoub A.. *Z. Anorg. Allg. Chem.* [J], 2005, **631**: 1759—1760
- [6] Nordell K. J., Schultz K. N., Higgins K. A., *et al.*. *Polyhedron* [J], 2004, **23**: 2161—2167
- [7] Liat S. L., Jenny P. G., Charles W. B.. *Inorg. Chem.* [J], 1998, **37**: 1853—1867
- [8] Alvarado R. J., Rosenberg J. M., Kavallieratos K., *et al.*. *Inorg. Chem.* [J], 2005, **44**: 7951—7959
- [9] Li X. J., Cao R., Sun Y. Q.. *Eur. J. Inorg. Chem.* [J], 2005, (2): 321—329
- [10] Tsaramyrsi M., Kaliva M., Salifoglou A., *et al.*. *Inorg. Chem.* [J], 2001, **40**: 5772—5779
- [11] Collins J. M., Uppal R., Valentine A. M., *et al.*. *Inorg. Chem.* [J], 2005, **44**: 3431—3440
- [12] Hou S. Y., Zhou Z. H., Lin T. R., *et al.*. *Eur. J. Inorg. Chem.* [J], 2006, (8): 1670—1677
- [13] Wu C. D., Lu C. Z., Lu S. F., *et al.*. *Dalton. Trans.* [J], 2003, **21**: 3192—3198
- [14] WANG Jun(王君), LIU Zhen-Rong(刘振荣), ZHANG Xiang-Dong(张向东), *et al.*. *Chinese J. Struct. Chem. (结构化学)* [J], 2003, **22**: 454—458
- [15] Kourgiantakis M., Matzapetakis M., Salifoglou A., *et al.*. *Inorg. Chim. Acta* [J], 2000, **297**: 134—138
- [16] Zhang G. Q., Yang G. Q., Ma J. S.. *Cryst. Growth Des.* [J], 2006, **6**: 375—381
- [17] Xie F. T., Duan L. M., Xu J. Q., *et al.*. *Inorg. Chem. Commun.* [J], 2005, **8**: 274—277
- [18] Zhua L. H., Yea B. H., Chen X. M., *et al.*. *Z. Anorg. Allg. Chem.* [J], 2004, **630**: 952—955
- [19] Kavallieratos K., Rosenberg J. M., Bryan J. C.. *Inorg. Chem.* [J], 2005, **44**: 2573—2575
- [20] Fan J., Shu M. H., Sun W. Y., *et al.*. *New J. Chem.* [J], 2003, **27**: 1307—1309
- [21] Shi Y. J., Chen X. T., You X. Z., *et al.*. *Polyhedron* [J], 2003, **22**: 917—923
- [22] LI Dong-Mei(李冬梅), LI Ya-Feng(李亚丰), XU Ji-Qing(徐吉庆), *et al.*. *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 2004, **25**(2): 230—232

[23] Strathmann T. J., Satish C. B.. *Geochim Cosmochim. Acta.* [J], 2004, **68**: 3441—3458

Hydrothermal Synthesis and Characterization of Two Coordination Polymers of Flexible Acid and Lead:

$[\text{Pb}_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cit})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Pb}(\text{tar})(\text{H}_2\text{O})_2$

SHI Jing¹, XU Jia-Ning¹, ZHANG Ping^{1*}, FAN Yong¹, WANG Li¹,
BI Ming-Hui², MA Kui-Rong¹, SONG Tian-You^{2*}

(1. *College of Chemistry*, 2. *State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry*,
Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract Two coordination polymers $[\text{Pb}_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cit})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**1**) (H_3cit = citric acid) and $\text{Pb}(\text{tar})(\text{H}_2\text{O})_2$ (**2**) (tar = tartaric acid) were synthesized under hydrothermal conditions and characterized *via* IR, TG-DTA, C, H, N elemental analysis, XRD and single crystal X-ray diffraction analysis. There are three Pb, two cit ligand and two free water molecules in the asymmetry unit in complex **1**. The Pb ions in complex **1** coordinate to cit anions with the coordination number of 4, 5, 7 to form a neutral 3D framework. Complex **1** crystallizes in the triclinic system, space group $P\bar{1}$ with $a = 0.97053(19)$ nm, $b = 0.9764(2)$ nm, $c = 1.0955(2)$ nm, $\alpha = 109.016(3)^\circ$, $\beta = 98.380(3)^\circ$, $\gamma = 92.136(3)^\circ$, $V = 0.9671(3)$ nm³, $Z = 2$, $R_1 = 0.0420$, $wR_2 = 0.01049$, GOF = 1.064. In the asymmetry unit of complex **2**, there are a six-coordinated Pb, a tar ligand and a water molecule. Complex **2** has a structure of extended racemic ladder-like chain, these chains are assembled by complicated H-bonds to 3D supramolecular structure. It crystallizes in the orthorhombic system, space group $Pbac$ with $a = 1.39739(6)$ nm, $b = 0.64922(2)$ nm, $c = 1.80354(10)$ nm, $V = 1.63620(13)$ nm³, $Z = 8$, $R_1 = 0.0283$, $wR_2 = 0.0649$, GOF = 1.014. In both complexes **1** and **2**, the α hydroxyl and α carboxyl adopt a chelate mode, and the 6s lone pair of electrons of Pb has a stereochemistry activity resulting the distribution of the bonds in a hemisphere.

Keywords Hydrothermal synthesis; Crystal structure; Lead citrate; Lead tartrate

(Ed.: M, G)