

配位錯合物 $\{[\text{Pr}(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{NO}_3\}_\infty$

合成與結構分析

Synthesis and Crystal Structure of $\{[\text{Pr}(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{NO}_3\}_\infty$ Complex

沈福銘 ^{*1}Fwu-Ming Shen 駱詩富 ²Shie-Fu Lush
元培科技大學生物技術系 元培科技大學通識教育中心

¹Department of Biotechnology, Yuanpei University

²General Education Center, Yuanpei University

(Received, May 2, 2010 Revised, July 14, 2010; Accepted, July 30, 2010)

摘要: 利用水熱合成反應, 得到配位錯合物 $\{[\text{Pr}(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{NO}_3\}_\infty$ (**1**), 經 X-Ray 晶體繞射方法測定結果顯示, 錯合物 **1** 屬三方晶系(**trigonal**), 空間群為 $R\bar{3}m$ (no. 160), $a = 10.6137(9)$ Å, $c = 4.0770(7)$ Å, $V = 397.75(8)$ Å³, $Z = 3$, $D_c = 3.795$ g/cm³, $S = 1.294$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$, $F(000) = 447$, $R1 = 0.0204$ & $wR2 = 0.0529$ 。晶體結構顯示錯合物 **1** 含有 H_2O 的橋鍵($\mu_2\text{-}\eta^1$)配位基, 每個 Pr(III) 離子配位九個 H_2O 分子, 形成三帽三角菱柱結構, 六個對稱 H_2O 配位基在三角菱柱頂點, 而其餘三個 H_2O 離子則位在菱柱長方形外, Pr(III) 離子位於中心。由於分子間氫鍵作用力($\text{O-H}\cdots\text{O}$), 此晶體自組裝成三維(**3-D**)無限延伸的立體結構。

關鍵詞: 水熱反應、氫鍵、自組裝、錯金屬

Abstract: The title complex $\{[\text{Pr}(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{NO}_3\}_\infty$ (**1**) has been synthesized via hydrothermal reaction and be characterized by X-ray diffraction. The crystal belongs to trigonal,

*Corresponding author



space group $R\bar{3}m$ (no. 160), $a = 10.6137(9)$ Å, $c = 4.0770(7)$ Å, $V = 397.75(8)$ Å³, $Z = 3$, $D_c = 3.795$ g/cm³, $S = 1.294$, λ (MoK α) = 0.71073, $F(000) = 447$, $R1 = 0.0204$ & $wR2 = 0.0529$. The crystal structure shows that **Pr (III)** ion is coordinated with six H₂O molecules bridges ($\mu_2\text{-}\eta^1$) and three H₂O molecules, forming a tricapped trigonal-prismatic geometry. The six symmetry-equivalent prismatic H₂O ligands define the vertices of the trigonal prism. The three capping H₂O ligands are positioned outside the rectangular faces of the prism. The **Pr (III)** ion is in the center. The three-dimensional (**3-D**) crystal structure is stabilized by hydrogen-bonding interaction.

Key words: Hydrothermal Reaction, Hydrogen bonding, Self-assembly, Praseodymium

壹、前 言

近年來設計和組裝具有一維、二維及三維空間的配位高分子聚合物已成為超分子化學、晶體工程學和分子材料化學中熱門的研究領域¹⁻³。在金屬配位化合物的結構及其功能研究中，利用分子間非共價鍵的弱相互作用力，分子(內)間氫鍵(Intra & Intermolecular hydrogen bonding)作用力、凡德瓦力(Van der Waal)及靜電吸引力(Electrostatic interaction)或 π - π 堆積(π - π Stacking)，堆疊而成多維空間的聚合物，扮演關鍵性的角色^{4,5}。分子間(內)氫鍵的相互作用，可使配位化合物單分子之間相互連結，進而降低了分子體系的能量，穩定了晶格體系結構，堆疊而成多維超分子化合物。氫鍵是超分子自組裝和自組裝過程中傳遞化學信息的重要相互作用單元，亦是構築配位高分子聚合物的重要途徑^{6,7}，具有方向性、可預見性及可再現性，在超分子晶體合成策略極為重要。

在過去幾十年中，對於配位高分子研究常利用多羧酸配位基與第一列過渡金屬配位，但是較少使用稀土金屬離子的相關報導^{8,9}。因為稀土金屬離子 (**f-block**) 比過渡金屬離子 (**d-block**) 具有較高配位數，通常為8~10配位^{10,11}。稀土有機金屬網狀結構，當配位基及配位水分子移除時，不會破壞原來的骨幹，該類未飽和性的孔洞材料的稀土金屬配位錯合物，因其在外界誘導下存在分子內配體間電子轉移效應和電荷轉移過程而顯示出特殊的光、電及磁學等功能。如：分子吸附(Molecular-sorption)、形狀選擇催化(Shape-selective catalysis)、磁性材料(Magnetic materials)、離子交換(Ion exchange)、導電性(Conducting)、非線性光學(Nonlinear optics)、微電子(Microelectronic)及超導體(Superconductors)等能力^{12,13}。本研究利用水熱合成反應，得到一個鐳(III)-水分子的配位高分子錯合物 $\{[\text{Pr}(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{NO}_3\}_\infty$ (**1**)，錯合物 **1** 經 **X-ray** 單晶繞射分析，顯示結構中含有水分子的橋鍵配位基($\mu_2\text{-}\eta^1$)，每個 **Pr(III)** 配位九個H₂O分子，形成三帽三角菱柱結構(tricapped trigonal-prismatic, **TCTP**)，六個對稱H₂O分子配位基在三角菱柱頂點，而其餘三個H₂O分子則位在菱柱長方形外，以及三個未配位硝酸根離子，**Pr** 原子位於中心。錯合物 **1** 為九配位聚合物，由於分子間的氫鍵作用力，自組裝成 **3-D** 的無限延伸立體結構。



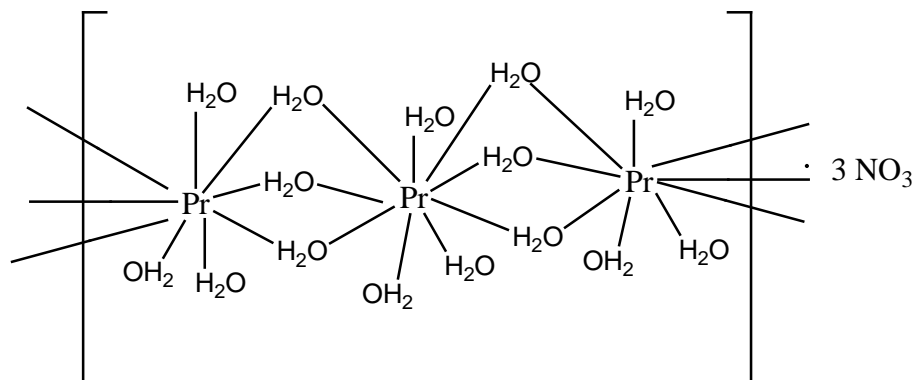
貳、研究方法

一、化合物 1 的合成

取 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.0867 克, 0.20 毫莫耳), 放入鐵氟龍杯中, 加入 10 mL HCOOH 水溶液($\text{H}_2\text{O} : \text{HCOOH} = 7 : 3(\text{v/v})$), 室溫攪拌 15 分鐘, 將其鎖入高壓反應鋼瓶, 加熱至 150°C 持溫 72 小時, 再以 $0.5^\circ\text{C}/\text{小時}$ 降至 100°C , 然後自然降溫至室溫。得到透明淡綠色晶體, $\text{Pr}(\text{H}_8\text{O}_9) \cdot 3\text{NO}_3$, $\text{Mr} = 489.08$, 產率(35.6 %,以錯金屬為準)。

二、X-射線晶體結構測定

選取 $0.18 \text{ mm} \times 0.16 \text{ mm} \times 0.08 \text{ mm}$ 的單晶, 在 Kappa CCD X-Ray 單晶繞射儀上, 用石墨單色器單色光 $\text{Mo K}\alpha$ 輻射($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), 在 100 K 收集繞射數據, 在 $2.037^\circ \leq \theta \leq 25.35^\circ$ 的範圍內收集到 94 個反射數據, 其中繞射數據 94 個, 可觀察繞射數據 $[I > 2\sigma(I)]$ 94 個, 強度數據經 LP 因子校正和經驗吸收校正, 非氫原子座標由直接法解出, 氫原子置於計算的位置, 經由全矩陣最小二乘法轉化, 最終偏差因子 $R_{\text{int}} = 0.0181$, $wR(F^2) = 0.05092$, 所有計算均採用 SHELXTL 程式¹⁴, 晶體結構分析顯示, 該晶體為三方晶系(trigonal), 空間群為 $R\bar{3}m$ (no. 160), 晶體參數如表一所示。



(1)

參、結果與討論

將 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加甲酸水溶液反應得到錯合物 1。本研究我們嘗試合成含甲酸與稀土金屬之配位高分子錯合物, 然而卻僅得到含水分子之稀土高分子錯合物。當製備錯合物 1 時, 曾經嘗試不加 HCOOH 或改加 HCOONa 進行反應, 均無法得到很完美的晶體產物, 因此我們放棄研究其反應過程。我們無法在本研究中詳細說明其反應機構, 因為水熱合成反應系統是相當複雜¹⁵。錯合物 1 晶體在空氣中很穩定, 而且不溶於水及一般的有機溶劑, 如: 丙酮、乙醇、1,2-二氯乙烷、THF、 CH_3CN 及 DMF。



錯合物 $\{[\text{Pr}(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{NO}_3\}_\infty$ (**1**) 晶體數據，如表1所示。依據價鍵理論 (Bond Valence Sum, BVS) 計算¹⁶，錯合物 **1** 中錯金屬的氧化數平均值為 **3.128**，我們推算錯的氧化態為 **+3** ($[\text{Xe}]4f^2 5d^0 6s^0$)。錯合物 **1** 是以錯(III)離子為配位中心，配位九個水分子 (如圖1)；其中六個 H_2O 分子與三個錯金屬產生橋鍵鍵結($\mu_2\text{-}\eta^1$ -配位形態)，形成典型的三帽三角菱柱結構^{10,11,17}，六個對稱 H_2O 配位基在三角菱柱頂點($\text{H}_2\text{O}_{\text{pris}2}$)，而其餘三個 H_2O 分子則位在菱柱長方形外($\text{H}_2\text{O}_{\text{cap}3}$)以及三個未配位 NO_3^- 離子(O1)，Pr 原子位於中心(如圖2)，與 $\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_9^{+3}$ 的結構相似^{18,19}，鈾的氧化態亦為**+3** ($[\text{Rn}]5f^5 6d^0 7s^0$)。其中金屬與水分子鍵長分別為： $\text{Pr1-OH}_{2\text{cap}3}=2.461(13)$ Å, $2.461(13)$ Å (-y, x-y,z), $2.461(9)$ Å(-x+y,-x,z)，比 $\text{Pu1-OH}_{2\text{cap}}=2.619$ Å略短，因為 Pr^{+3} 使用 **4f** 及 **5d** 軌域與水分子配位，而 Pu^{+3} 使用 **5f** 及 **6d** 軌域與水分子配位。 $\text{Pr1-OH}_{2\text{pris}2}=2.554(12)$ Å，卻比 $\text{Pu1-OH}_{2\text{pris}}=2.540$ Å略長，因 Pr^{+3} 的離子半徑比 Pu^{+3} 小。 $\text{Pr1-OH}_2\text{-Pr1}$ 鍵角為 $105.02(43)^\circ$ ； $\text{H}_2\text{O2-Pr1-OH}_2=138.53(95)^\circ$ (表2)。其中金屬 Pr^{3+} 與 Pr^{3+} 利用配位水分子上的O相互連結，兩金屬(Pr1-Pr1)(x,y,-1+z)間的距離為**4.077** Å，沒有金屬鍵的存在(如圖1)。由晶體堆疊圖3可看出，錯合物 **1** 發現配位水分子的H原子與硝酸根O原子間，產生很多分子間的(O-H...O)強氫鍵作用力。H...A 距離為1.178-1.616Å，D...A 距離為1.997-2.436 Å，以及鍵角為 165.59 - 173.64° (表3)，而這些氫鍵作用力屬正常範圍²⁰。錯合物 **1** 經由配位水分子及硝酸根間氫鍵作用力(O-H...O) (如圖3)，自行組裝成三維空間 (**3-D**) 無限延伸的立體結構(如圖4)。

肆、結 論

本研究利用水熱合成反應，得到一個新的含錯(III)-水的高分子聚合物，經 X-Ray 結構分析，顯示錯合物 **1** 含有六個水分子的橋鍵($\mu_2\text{-}\eta^1$)配位基，及三個配位水分子，經由水熱反應產生新的配位錯合物 **1**，錯合物 **1** 經由分子間氫鍵作用力形成 **3-D** 的立體結構。

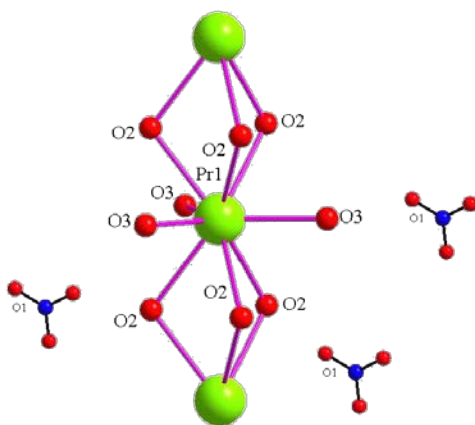


圖1 錯合物 **1** 分子結構圖 (其中氫原子已忽略)



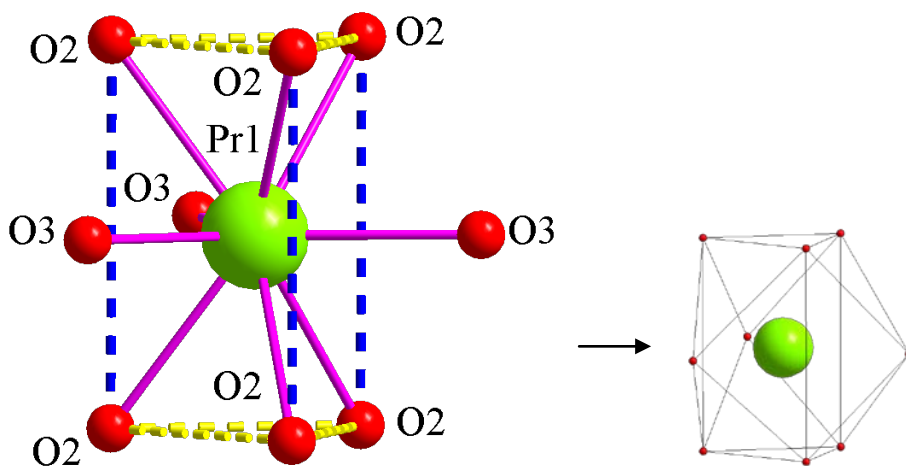


圖2 錯合物 1 形成三帽三角菱柱結構(其中氫原子已忽略)

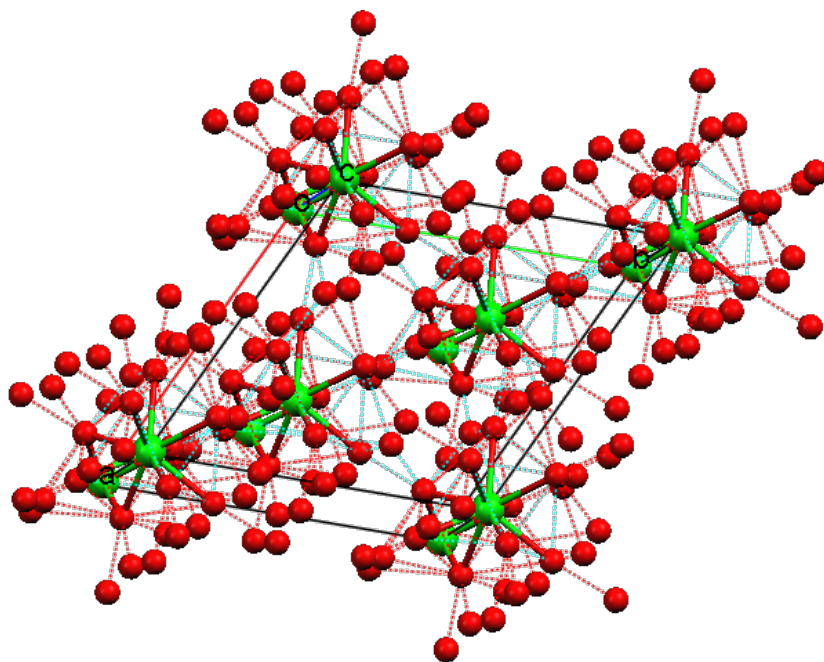


圖3 錯合物 1 的分子間氫鍵作用力結構圖



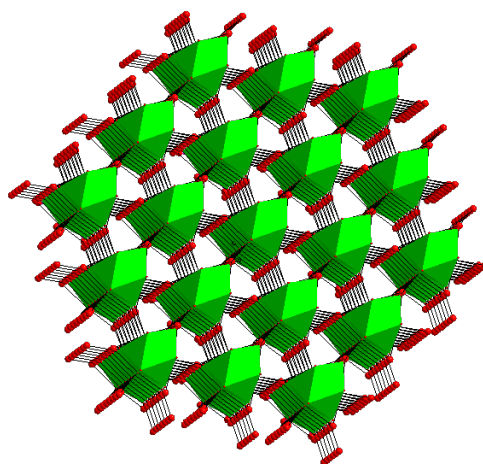


圖 4 錯合物 **1** 因氫鍵作用力形成無限延伸的 **3-D** 立體結構

表 1 晶體數據

$\text{Pr}(\text{H}_{18}\text{O}_9)\cdot 3\text{NO}_3$	$Z = 3$
$M_r = 489.08$	$D_x = 3.795 \text{ Mg m}^{-3}$
Trigonal R 3 m' (no. 160)	Mo $K\alpha$ radiation
$a = 10.6137(9) \text{ \AA}$	Cell parameters from 0
$b = 10.6137(9) \text{ \AA}$	reflections
$c = 4.0770(7) \text{ \AA}$	$\theta = 2.037\text{-}25.35^{\circ}$
$\alpha = 90.00(0)^{\circ}$	$\mu = 9.205 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 90.00(0)^{\circ}$	$T = 100(2) \text{ K}$
$\gamma = 120.00(0)^{\circ}$	green
$V = 397.75(8) \text{ \AA}^3$	$0.18 \times 0.16 \times 0.08 \text{ mm}^3$
Data collection	
Kappa CCD area-detector	94 independent reflections
Diffraction meter	94 reflections with $I > 2\sigma(I)$
ψ and ω scans	$R_{\text{int}} = 0.0181$
Absorption correction: multi-scan	$\theta_{\text{max}} = 24.87^{\circ}$
(SADABS; Sheldrick, 1995)	$h = -10 \rightarrow 0$



T _{min} = 0.208, T _{max} = 0.479	k = 0 → 12
94 measured reflections	l = 0 → 4
Refinement	
Refinement on F ²	H-atom parameters not refined
R[F ² > 2σ(F ²)] = 0.0204	w = 1/[σ ² (F _o ²) + 0.0423P ² + 0.0000P]
wR(F ²) = 0.05092	where P = (F _o ² + 2F _c ²)/3
S = 1.294	(Δ/σ) _{max} = 0.000
94 reflections	Δρ _{max} = 0.915 e Å ⁻³
23 parameters	Δρ _{min} = -1.504 e Å ⁻³

表 2 selected geometric parameters (°, Å)

O2—Pr1	2.554(12)	O2—O2HA ⁱ	0.820(8)
O3—Pr1	2.461(13)	O2—O2HB ⁱⁱ	0.819(12)
O1—O3 ^{iv}	1.997(20)	O3—O3HA ⁱⁱⁱ	0.819(6)
O1—O2 ^v	2.436(14)	O3—O3HB	0.820(3)
Pr1—Pr1	4.0770(7)		
O2—Pr1—O2	138.53(95)	Pr1—O2—Pr1	105.02(43)
O3—Pr1—O2	126.47(40)	Pr1—O3—Pr1	88.8(3)

Symmetry codes: (i) x, y, -1+z; (ii) -y, x-y, z; (iii) -x+y, -x, z; (iv) -0.33333-x+y, 0.33333-x, -0.66667+z;
(v) -0.33333+x, 0.33333+y, 0.33333+z

表 3 Hydrogen-bonding geometry (Å, °)

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O2H2A---O1 ⁱ	0.820(8)	1.616(8)	2.436(14)	173.64(62)
O3H3A---O1 ⁱⁱ	0.819(6)	1.178(9)	1.997(20)	165.59(52)
O2H2A---O2 ⁱⁱⁱ	0.860(9)	1.374(8)	2.234(12)	165.62(61)

Symmetry codes: (i) x, y, -1+z; (ii) -y, x-y, z; (iii) -x+y, -x, z

伍、誌 謝

感謝元培科技大學對本研究的經費贊助。



參考文獻

1. Stein, A., Keller, S. W. and Mallouk, T. E., "Turning Down the Heat: Design and Mechanism in Solid-State Synthesis," *Science*, Vol. 259, 1993, pp. 1558-1564.
2. Moulton, B. and Zaworoko, M., "From Molecules to Crystal Engineering: Supramolecular Isomerism and Polymorphism in Network Solids," *Chemical Reviews*, Vol. 101, 2001, pp. 1629-1658.
3. Erxleben, A., "Structures and Properties of Zn(II) Coordination Polymers," *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 246, 2003, pp. 203-208.
4. Wang, X., Qin, C., Wang, E., Hu, C. and Xu, L., "A Novel Three-dimensional Supramolecular Network Containing One-dimensional Trapezoid Channels based on Nickel and Mixed Organic Ligands Assembly," *Journal of Molecular Structure*, Vol. 692, 2004, pp. 187-193.
5. Zhang, X. M., Tong, M. L., Gong, M. L. and Chen, X. M., "Supramolecular Organization of Polymeric Coordination Chains into a Three-Dimensional Network with Nanosized Channels that Clathrate Large Organic Molecule," *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2003, pp. 138-142.
6. Castellano, R. K. Diederich, F and Meyer, E. A., "Interactions with Aromatic Rings in Chemical and Biological Recognition," *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 42, 2003, pp. 1210-1250.
7. Huang, X. C., Lin, Y. Y. and Zhang, J. P., "Ligand-Directed Strategy for Zeolite-Type Metal-Organic Frameworks: Zinc(II) Imidazolates with Unusual Zeolitic Topologies," *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 45, 2006, pp. 1557-1559.
8. Baggio, R., Garland, M. T., Percec, M. and Vega, D., "Synthesis and X-ray Structure of the Novel Polymeric Lanthanum (III) 2,2'-Oxydiacetate $[\text{La}_2 (\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_3(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$," *Inorganic Chemistry*, Vol. 35, No. 8, 1996, pp. 2396-2399.
9. Liu, S. G., Liu, W., Zuo, J. L., Li, Y. Z. and You, X. Z. Synthesis, "Structure and Luminescent Properties of Lanthanide(III) Polymeric Complexes Constructed by Citric Acid," *Inorganic Chemistry Communications*, Vol. 8, 2005, pp. 328-330.
10. Asprey, L. B., Keenan, T. K. and Kruse, F. H., "Crystal Structures of the Trifluorides, Trichlorides, Tribromides, and Triiodides of Americium and Curium," *Inorganic Chemistry*, Vol. 4, No. 7, 1965, pp. 985-986.
11. Wells, A. F., In *Structural Inorganic Chemistry*, 5th edition, 1984.
12. James, S. L., "Metal-organic Frameworks," *Chemical Society Reviews*, Vol. 32, 2003, pp. 276-288.
13. Kitagawa, S., Kitaura, R., and Noro, S. I., "Functional Porous Coordination Polymers," *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 43, 2004, pp. 2334-2375.



14. Bruker, In *SMART and SAINT*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA., 1997.
15. Yao, Y., Cai, Q. and Kou, H., "Self-Assembly of a Novel Manganiferous Coordination Polymer with Mixed Ligands," *Chemistry Letters*, Vol. 33, No. 10, 2004, pp. 1270-1271.
16. Brown, I. D. and Altermatt, D., "Bond-valence Parameters Obtained from a Systematic Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database," *Acta Crystallographic Section B: Structural Science*, Vol. 41, 1985, pp. 244-247.
17. Wang, U., Gao, G., Zhang, Z., Zhang, X. and Wang, Y., "Syntheses and Structural Determinations of the Nine-coordinate Rare Earth Metal: $\text{Na}_4[\text{Dy}^{\text{III}}(\text{dtpa})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}[\text{Dy}^{\text{III}}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3.25\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_3[\text{Dy}^{\text{III}}(\text{nta})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$," *Journal of Coordination Chemistry*, Vol. 60, 2007, pp. 2221-2241.
18. Sonnenberg, J. L., Matonic, J. H., Neu, M. P. and Bursten, B. E., "Homoleptic Nine-coordinate An(III) and Ln(III) Complexes: Unraveling F-element Bonding," *Los Alamos National Laboratory Research Report*, 2003.
19. Shen, F. M. and Lush, S. F., "Synthesis and Crystal Structure of $[(\text{Nd}-\mu_3\text{-Cl}_9)]_\infty$," *Journal of Scientific and Technological Studies*, Vol. 44, No. 1, 2010, pp. 74-81.
20. Steiner, T., "The Hydrogen Bond in the Solid State," *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 41, 2002, pp. 48-76.

