

# 新型锶配位聚合物的合成和晶体结构

左从玉

(安徽理工大学材料科学与工程学院,安徽 淮南 232001)

**摘 要:**用一种柔性三酸  $N,N',N''$ -三(羧基甲基)-1,3,5-苯基三甲酰胺( $H_3$ TCMBT)与硝酸锶反应,得到了一个结构新颖的配位聚合物 $[Sr_2(HTCMBT)_2(H_2O)_7]_n$ ,并用元素分析、傅里叶变换红外光谱以及单晶 X 射线衍射对其进行了表征.该晶体属单斜晶系, $Cc$  空间群,晶胞参数  $a=1.325\ 70(16)$  nm, $b=2.374\ 9(3)$  nm, $c=1.353\ 26(16)$  nm, $\alpha=\gamma=90.00^\circ$ , $\beta=104.781(2)^\circ$ , $V=4.119\ 7(9)$  nm<sup>3</sup>, $Z=4$ , $R_1=0.043\ 2$ , $wR_2=0.109\ 6$ .配合物中的 Sr(II)采取了单帽四方反棱柱的九配位构型和单帽八面体的七配位构型,并通过羧基氧的桥连形成二核簇;配体则以二聚体形式出现.以二核簇和二聚体为结点,晶体可简化为一种较为罕见的单结点 4-连接三维网络,其拓扑结构属于 **neb** 型,施莱夫利(Schläfli) 符号为  $\{6^6\}$ .

**关键词:**配位聚合物;柔性配体;二聚体;拓扑结构

**中图分类号:**O611.2

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2012.11.005

## 0 引 言

自 1893 年 Werner 创立配位化学以来,有关配合物的研究已经成为无机化学中的活跃领域<sup>[1-4]</sup>.配位聚合物是配位化学的一个研究方向,它是一种由金属离子结点和多齿有机连接体构成的配合物<sup>[5]</sup>,因其迷人的拓扑结构<sup>[6]</sup>和有趣的性质<sup>[7]</sup>而一直受到人们的关注.其中,选用的配体多为刚性,因为它为产物的结构带来更多的可预测性,但与此同时,因配体构型的变化受到阻碍,产物结构的多样性也自然受到限制.与刚性配体相比,柔性配体在与金属离子配位时更容易调整其构型和配位模式以适应不同离子的几何需求,从而得到更为丰富的结构和优异的性能<sup>[8]</sup>.

用柔性配体构建功能性配位聚合物,笔者对此曾经做过一定的工作.例如,将功能性基团酰胺基—CONH—引入到芳香三酸中则得到一种  $N,N',N''$ -三(羧基甲基)-1,3,5-苯基三甲酰胺( $N,N',N''$ -tris(carboxymethyl)-1,3,5-benzenetricarboxamide,以下简称:  $H_3$ TCMBT)的柔性配体,并用  $H_3$ TCMBT 与过渡金属盐、稀土金属盐以及碱土金属中的钙盐反应,得到一系列配位聚合物<sup>[9-11]</sup>.笔者在此基础上,进一步研究该配体与更大的碱土金属锶离子反应,得到了一种结构复杂并且新颖的三维配位聚合物 $[Sr_2(HTCMBT)_2(H_2O)_7]_n$ ,并对其结构进行了表征.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

$H_3$ TCMBT 是由均苯三甲酰氯和甘氨酸反应得到的<sup>[12]</sup>,其他试剂均为市售分析纯.元素分析在 vario EL II 元素分析仪上进行;红外光谱用 KBr 压片法在 VECTOR22 型傅立叶红外光谱仪上测试;单晶 X 射线衍射在 Bruker Smart APEX II CCD 型单晶 X 射线衍射仪上测试.

### 1.2 配合物的合成

将 0.1 mmol  $H_3$ TCMBT (0.380 g)和 0.1 mmol  $CaCl_2$  (0.011 g)溶解于 10 mL  $H_2O$  与  $CH_3OH$  体积比为 1:1 的混合液中,取 2 mL 吡啶,缓慢挥发而扩散至母液中,室温静置,约两周后得到无色块状晶体,将晶体过滤后水洗,在空气中干燥.产率:0.034 g,64%(基于  $H_3$ TCMBT 计算). $C_{30}H_{40}N_6O_{25}Sr_2$  (1 059.92):元素分析的理论值(%):C 34.00, H 3.80, N 7.93;实验值(%):C 33.87, H 3.82, N 7.85.主要红外光谱数据( $cm^{-1}$ ):3 447(s),3 395(s),3 345(m),2 924(w),1 718(m),1 669(s),1 592(s),1 550(s),1 428(m),1 397(m),1 291(m),813(w),737(w),671(w).

### 1.3 晶体结构测定

取尺寸为 0.23 mm×0.28 mm×0.21 mm 的晶体置于 Bruker Smart APEX II CCD 型单晶 X

收稿日期:2012-10-26

作者简介:左从玉(1972-),男,安徽庐江人,讲师,博士.研究方向:配位化学和无机功能材料.

射线衍射仪上,在 153 K 下以石墨单色化的 Mo K $\alpha$ 射线( $\lambda = 0.071\ 073\ \text{nm}$ )为衍射源,在  $1.8^\circ < \theta < 26.0^\circ$  范围内共收集了 11 186 个衍射点,7 174 个独立衍射点( $R_{\text{int}} = 0.028\ 6$ ). 收集的数据用 SAINT 程序还原,用 SADABS 程序作吸收校正,以可观测的独立衍射点(6 563 个)在 Bruker SHELXTL 程序包上采用直接法进行结构解析,并基于  $F^2$  用全矩阵最小二乘法进行精修<sup>[13]</sup>. 对所有非氢原子作了各向异性精修,氢原子通过理论加氢获得. 有关晶体参数和结构精修的基本信息列于表 1 中.

表 1 配合物  $[\text{Sr}_2(\text{HTCMBT})_2(\text{H}_2\text{O})_7]_n$  的晶体学数据和结构精修信息

Table 1 Crystallographic data and structure refinement information for  $[\text{Sr}_2(\text{HTCMBT})_2(\text{H}_2\text{O})_7]_n$

经验式	$\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_{25}\text{Sr}_2$
分子量	1 059.92
晶系	单斜
空间群	Cc
$a/\text{nm}$	1.325 70(16)
$b/\text{nm}$	2.374 9(3)
$c/\text{nm}$	1.353 26(16)
$\alpha/^\circ$	90.00
$\beta/^\circ$	104.781(2)
$\gamma/^\circ$	90.00
$V/\text{nm}^3$	4.119 7(9)
$Z$	4
吸收系数/ $\text{mm}^{-1}$	2.690
$F(000)$	2 152
$\theta$ 范围/ $^\circ$	1.81~26.00
衍射指标范围 ( $h, k, l$ )	$-16 \leq h \leq 16,$ $-23 \leq k \leq 29,$ $-16 \leq l \leq 16$
总衍射点数	11 186
独立衍射点数	7 174 ( $R_{\text{int}} = 0.028\ 6$ )
数据/限制/参数	7 174 / 2 / 568
GOOF	1.002
$R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.043 2, 0.109 6
$R_1, wR_2 [\text{all data}]$	0.047 2, 0.110 9

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成与红外光谱表征

配合物  $[\text{Sr}_2(\text{HTCMBT})_2(\text{H}_2\text{O})_7]_n$  是通过吡啶的缓慢挥发进入反应体系而得到的,由于吡啶的碱性较弱,加上是在室温下的反应,羧酸配体的三个羧基并没有完全脱质子,但这种缓慢的反应有利于单晶体的形成. 该配合物的红外光谱中在  $1\ 718\ \text{cm}^{-1}$  处出现一个中等强度的吸收峰,这归因于未脱质子的羧基中  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动,因为脱质子的羧基此振动将降到  $1\ 615\ \text{cm}^{-1}$  以下.  $935\ \text{cm}^{-1}$  处的弱峰可指认为羧基中的  $\text{O}-\text{H}$  弯曲振动. 这些峰的存在均说明配体中还有未完全脱质子的羧基,这与单晶衍射的结果一致.  $1\ 669\ \text{cm}^{-1}$  处的强吸收峰可指认为酰胺基团中  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动. 酰胺基团中的  $\text{C}-\text{N}$  伸缩振动则出现在  $1\ 291\ \text{cm}^{-1}$  处. 在高频区,  $2\ 924\ \text{cm}^{-1}$  处的弱吸收是配体中亚甲基不对称伸缩振动的结果,  $3\ 447\ \text{cm}^{-1}$  处的强吸收可能是配位水分子中  $\text{O}-\text{H}$  伸缩振动造成的.

### 2.2 配合物的晶体结构

配合物  $[\text{Sr}_2(\text{HTCMBT})_2(\text{H}_2\text{O})_7]_n$  结晶于单斜晶系,空间群为 Cc. 其不对称单元中包含一个 Sr1、一个 Sr2、两个 HTCMBT 配体以及七个配位水(图 1). 为描述方便,将原子编号小的配体命名为 L1,另一个配体则为 L2. Sr1 为九配位的变形单帽四方反棱柱构型,来自 L1 的两个螯合羧基氧( $\text{O}2, \text{O}3$ )、一个桥连羧基氧( $\text{O}6$ )及一个配位水分子( $\text{O}1\text{W}$ )构成四棱柱的一个底,来自 L2 的一个螯合-桥连羧基氧( $\text{O}12$ )与三个配位水分子( $\text{O}2\text{W}, \text{O}3\text{W}, \text{O}4\text{W}$ )构成另一个底,剩余的一个羧基氧( $\text{O}11$ )加盖于后者,形成单帽. Sr1—O 的键长范围为  $0.250\ 1(4) \sim 0.272\ 8(4)\ \text{nm}$ . Sr2 为七配位的变形单帽八面体,来自于 L2 的单齿羧基氧( $\text{O}17$ )和三个配位水分子( $\text{O}5\text{W}, \text{O}6\text{W}, \text{O}7\text{W}$ )构成赤道平面,  $\text{O}12$  和来自于 L1 的一个酰胺基团中的氧( $\text{O}4$ )占据轴向位置,  $\text{O}6$  位于由  $\text{O}5\text{W}, \text{O}6\text{W}$  和  $\text{O}12$  构成的三角面之上,形成单帽如图 2(a). Sr2—O 的键长范围为  $0.247\ 0(4) \sim 0.272\ 3(4)\ \text{nm}$ . Sr1 和 Sr2 通过两个羧基氧( $\text{O}6, \text{O}12$ )的桥连而形成一种二核簇,每个二核簇与三个 L1 和两个 L2 相连如图 2(b). 与 Sr1 和 Sr2 相关的键长和键角分别列于表 2 和表 3.

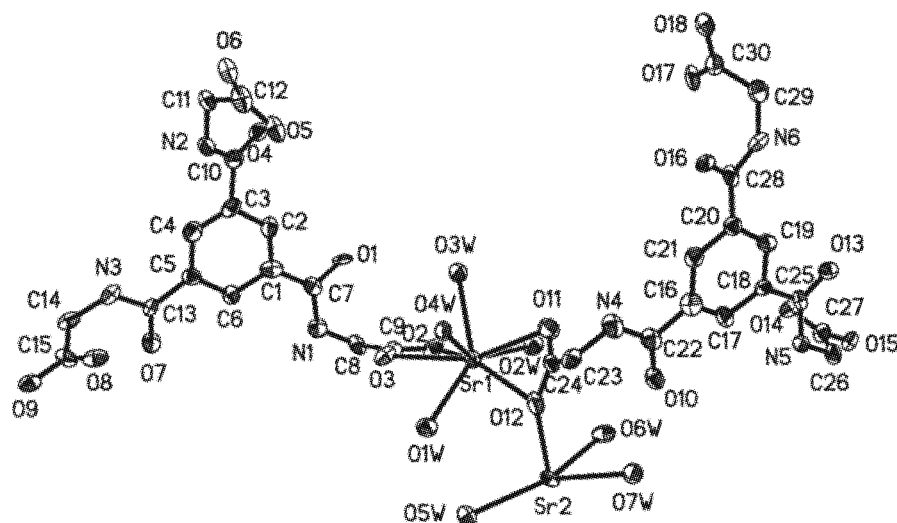


图 1  $[\text{Sr}_2(\text{HTCMBT})_2(\text{H}_2\text{O})_7]_n$  的不对称单元椭球图(椭球率为 50%, 氢原子已省略)

Fig. 1 ORTEP drawing (thermal ellipsoids set at the 50% probability) of asymmetric unit in  $[\text{Sr}_2(\text{HTCMBT})_2(\text{H}_2\text{O})_7]_n$  (Hydrogen atoms are omitted for clarity)

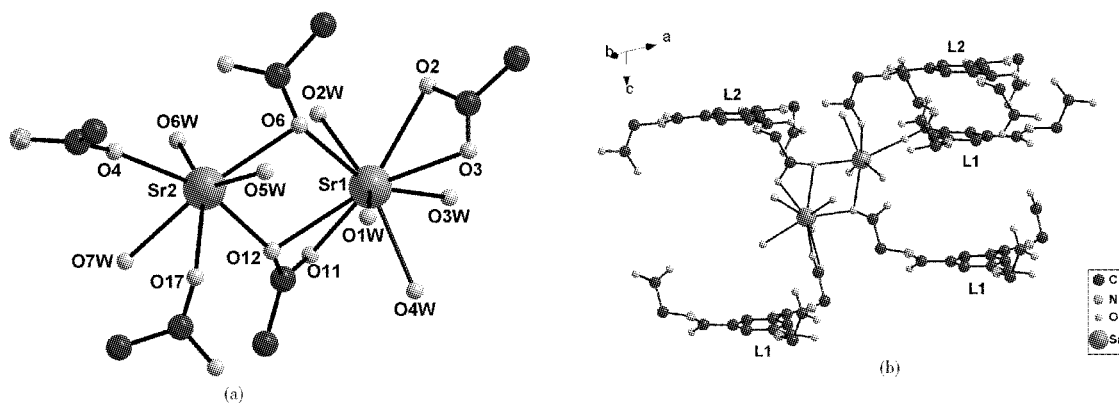


图 2  $[\text{Sr}_2(\text{HTCMBT})_2(\text{H}_2\text{O})_7]_n$  中(a)金属离子的配位构型和(b)二核金属簇与配体的连接(氢原子已略去)

Fig. 2 (a) Coordination configuration of Sr(II) ions and (b) the link between dinuclear cluster and ligands in  $[\text{Sr}_2(\text{HTCMBT})_2(\text{H}_2\text{O})_7]_n$  (Hydrogen atoms are omitted for clarity)

表 2 配合物  $[\text{Sr}_2(\text{HTCMBT})_2(\text{H}_2\text{O})_7]_n$  的主要键长

Table 2 Selected bond distances of  $[\text{Sr}_2(\text{HTCMBT})_2(\text{H}_2\text{O})_7]_n$

键	键长/nm	键	键长/nm
Sr1—O1W	0.265 8(4)	Sr2—O5W	0.263 1(4)
Sr1—O2	0.267 2(4)	Sr2—O6W	0.258 8(4)
Sr1—O2W	0.272 7(4)	Sr2—O7W	0.272 2(4)
Sr1—O3	0.268 8(4)	Sr2—O12	0.247 1(4)
Sr1—O3W	0.260 7(4)	Sr2—O17_b	0.264 4(4)
Sr1—O4W	0.261 6(4)	Sr2—O5_e	0.289 1(4)
Sr1—O11	0.265 6(4)	Sr2—O6_e	0.264 1(4)
Sr1—O12	0.272 4(4)	Sr2—O4_g	0.252 4(4)
Sr1—O6_e	0.250 0(4)		

注:  $b = 1 + x, y, z; e = 1/2 + x, -1/2 + y, z; g = 1/2 + x, 3/2 - y, -1/2 + z$ . 下同.

晶体中, L1 和 L2 均采用 *cis, cis, cis* 构型, 其中 L1 中的羧基通过螯合方式连接一个 Sr1, 以单齿桥连模式( $\mu_2-\eta^2:\eta^0$ )连接一个 Sr1 和 Sr2, 还有一个羧基氧与 Sr2 连接; L2 的羧基则通过螯合一桥连( $\mu_2-\eta^2:\eta^1$ )方式连接一个 Sr1 和 Sr2, 以单齿模式连接一个 Sr2. 两者未脱质子的羧基均未参与配位(图 3).

有趣的是, 晶体中的 L1 和 L2 均将支链向对方伸展, 每对配体间形成了六个氢键, 见图 4(a), 有关氢键的参数见表 4. 此外, 两者间的苯环相互平行, 且距离只有 0.348 7 nm, 可见它们之间又存在着较强的  $\pi-\pi$  相互作用, 于是可以将这样的二聚体看成一种有机构筑单元<sup>[14-15]</sup>. 晶体中每个这样的单元连接了四个锶离子二核簇, 见图 4(b). 若将二核簇看成一种无机构筑单元, 这种单元也是

表 3 配合物 $[\text{Sr}_2(\text{HTCMBT})_2(\text{H}_2\text{O})_7]_n$ 的主要键角  
Table 3 Selected bond angles of  $[\text{Sr}_2(\text{HTCMBT})_2(\text{H}_2\text{O})_7]_n$

键角	度数/(°)	键角	度数/(°)	键角	度数/(°)
O1W—Sr1—O2	106.18(12)	O3—Sr1—O4W	84.11(12)	O4_g—Sr2—O6W	93.59(12)
O1W—Sr1—O2W	141.33(12)	O3—Sr1—O11	153.90(12)	O7W—Sr2—O12	80.97(12)
O1W—Sr1—O3	70.25(12)	O3—Sr1—O12	142.98(12)	O7W—Sr2—O17_b	74.74(12)
O1W—Sr1—O3W	133.19(12)	O3—Sr1—O6_e	98.34(12)	O5_e—Sr2—O7W	133.63(11)
O1W—Sr1—O4W	69.21(12)	O3W—Sr1—O4W	75.02(12)	O6_e—Sr2—O7W	145.21(12)
O1W—Sr1—O11	115.63(12)	O3W—Sr1—O11	82.05(12)	O4_g—Sr2—O7W	81.36(12)
O1W—Sr1—O12	72.97(12)	O3W—Sr1—O12	128.50(12)	O12—Sr2—O17_b	86.22(13)
O1W—Sr1—O6_e	69.30(12)	O3W—Sr1—O6_e	149.88(13)	O5_e—Sr2—O12	115.77(12)
O2—Sr1—O2W	69.69(11)	O4W—Sr1—O11	75.42(13)	O6_e—Sr2—O12	73.93(13)
O2—Sr1—O3	48.78(11)	O4W—Sr1—O12	79.19(13)	O4_g—Sr2—O12	161.61(13)
O2—Sr1—O3W	73.29(12)	O5W—Sr2—O6W	142.53(12)	O5_e—Sr2—O17_b	144.17(12)
O2—Sr1—O4W	127.58(11)	O5W—Sr2—O7W	142.49(12)	O6_e—Sr2—O17_b	125.99(12)
O2—Sr1—O11	137.78(12)	O5W—Sr2—O12	101.11(12)	O4_g—Sr2—O17_b	84.25(12)
O2—Sr1—O12	151.92(11)	O5W—Sr2—O17_b	68.09(12)	O5_e—Sr2—O6_e	46.71(11)
O2—Sr1—O6_e	81.36(12)	O5_e—Sr2—O5W	79.60(12)	O4_g—Sr2—O5_e	80.50(12)
O2W—Sr1—O3	118.40(12)	O5W—Sr2—O6_e	67.44(12)	O4_g—Sr2—O6_e	124.26(12)
O2W—Sr1—O3W	83.84(12)	O4_g—Sr2—O5W	89.87(12)	O4W—Sr1—O6_e	134.69(13)
O2W—Sr1—O4W	144.87(12)	O6W—Sr2—O7W	74.73(12)	O11—Sr1—O12	48.36(12)
O2W—Sr1—O11	74.11(12)	O6W—Sr2—O12	86.66(13)	O6_e—Sr1—O11	107.54(13)
O2W—Sr1—O12	93.18(12)	O6W—Sr2—O17_b	149.37(12)	O6_e—Sr1—O12	72.03(12)
O2W—Sr1—O6_e	72.11(12)	O5_e—Sr2—O6W	64.30(12)		
O3—Sr1—O3W	77.09(12)	O6_e—Sr2—O6W	80.06(12)		

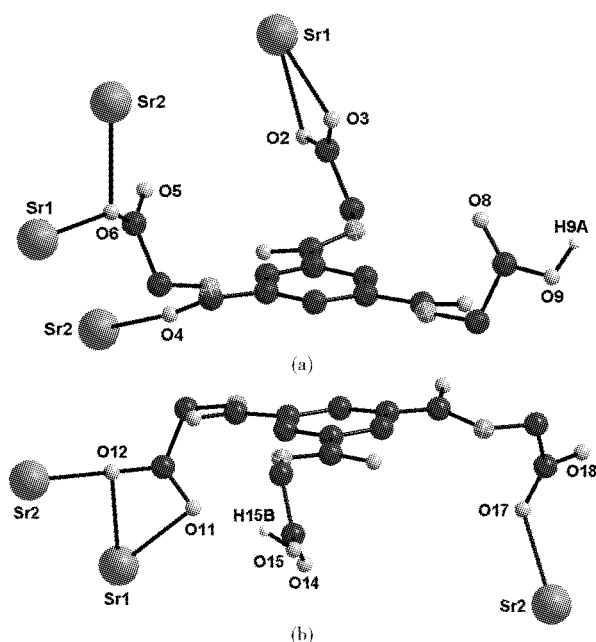


图 3  $[\text{Sr}_2(\text{HTCMBT})_2(\text{H}_2\text{O})_7]_n$  中配体 L1 和 L2 的配位模式(除了羧基氢,其他氢已省略)

Fig. 3 Coordination modes of (a) ligand L1 and L2 in  $[\text{Sr}_2(\text{HTCMBT})_2(\text{H}_2\text{O})_7]_n$

(H ydrogen atoms, except the hydrogen atoms in  $-\text{COOH}$  groups, are omitted for clarity)

连接了四个有机二聚体,见图 4(c). 如果从这两种构筑单元的角度简化晶体结构,则得到一种单结点 4-连接的三维网络,其拓扑属于 **neb** 型,施莱夫利(Schläfli) 符号为  $\{6^6\}$ ,见图 4(d). 这种拓扑不太常见,至今只有几例报道<sup>[16]</sup>. 它由一种笼型单元组成,该单元由六个六元环包围而成,这有别于金刚石结构的  $6^4$  笼子和蓝丝黛尔网络的  $6^5$  笼子.

表 4  $[\text{Sr}_2(\text{HTCMBT})_2(\text{H}_2\text{O})_7]_n$

中配体二聚体所包含的氢键参数

Table 4 Parameters of hydrogen bonds in ligand dimer of  $[\text{Sr}_2(\text{HTCMBT})_2(\text{H}_2\text{O})_7]_n$

氢键	键长/nm	键角/(°)
N1—H1A...O11	0.285 02(68)	158.791(370)
N2—H2A...O13	0.298 26(74)	128.506(359)
N3—H3A...O14	0.291 26(63)	160.157(355)
N4—H4A...O3	0.295 67(69)	151.215(352)
N5—H5A...O8	0.294 08(52)	138.292(299)
N6—H6A...O5	0.281 58(67)	156.937(340)

在配合物 $[\text{Sr}_2(\text{HTCMBT})_2(\text{H}_2\text{O})_7]_n$ 的晶体结构中,除了有机构筑单元内的  $\pi-\pi$  堆积作用外,相邻的有机单元间也有一定的作用. 如图 4(c),两个有机单元间相邻的苯环接近平行(二面角为



5.539°), 两苯环质心间距为 0.378 46 nm, 可见两者的苯环电子云有部分重叠. 晶体中, 有机单元的这种堆积沿  $c$  轴方向延伸, 形成一种“柱体”, 如图 5(a). 该“柱体”被金属二核簇包围, 二核簇沿  $ab$

面的六个方向交替与之连接; 而每个二核簇周围则分布着三个这样的“柱体”, 它们相互连接, 构成三维结构, 如图 5(b).

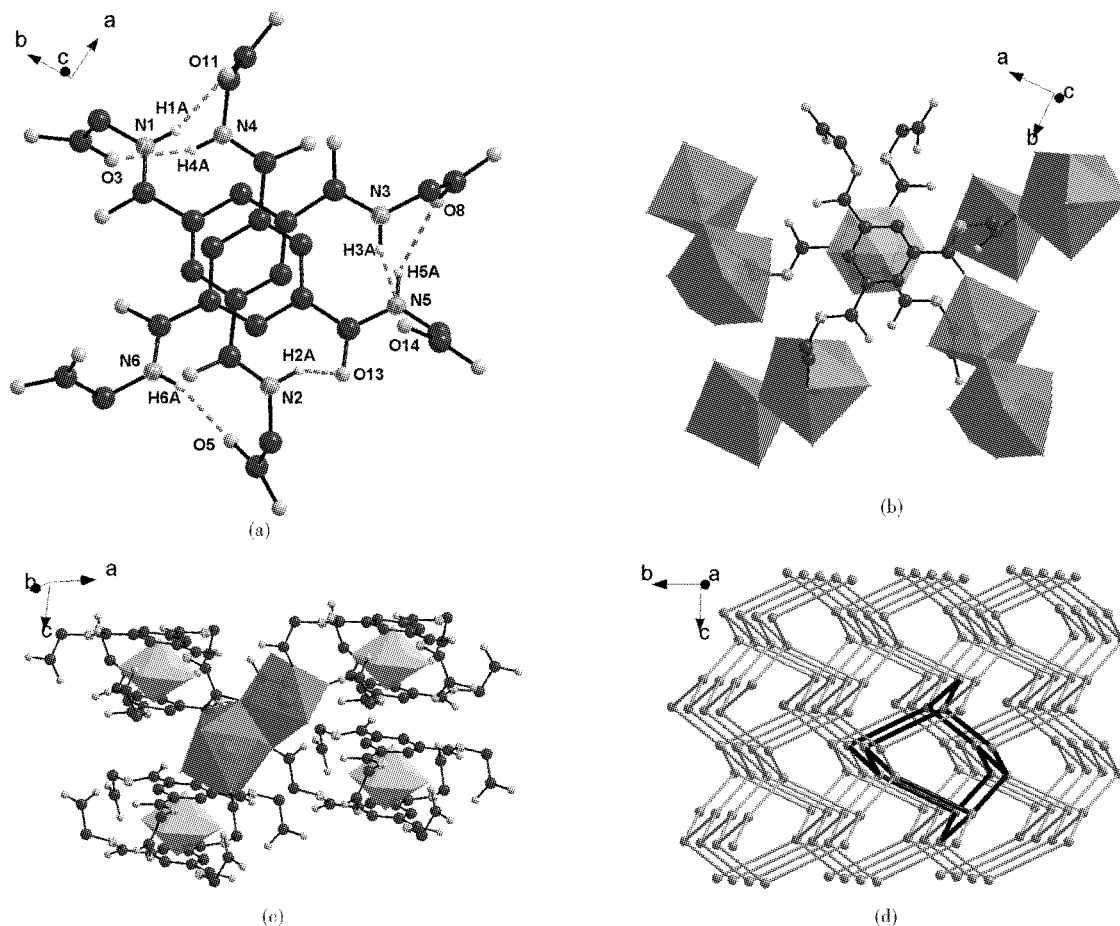


图 4  $[\text{Sr}_2(\text{HTCMBT})_2(\text{H}_2\text{O})_7]_n$  中 (a) 由配体 L1 和 L2 组成的有机二聚体中的氢键, (b) 由二聚体构成的有机构筑单元 (六角双锥) 周围的二核簇 (多面体), (c) 由二核簇构成的无机构筑单元周围的有机单元, (d)  $[\text{Sr}_2(\text{HTCMBT})_2(\text{H}_2\text{O})_7]_n$  经由两种构筑单元简化而成的拓扑结构 (图中黑色笼子为拓扑结构的基本单元)

Fig. 4 (a) Hydrogen bonds in an organic dimer which is composed of ligand L1 and L2, (b) dinuclear clusters (polyhedron) around the organic building unit from dimers (hexagonal bipyramid), (c) organic units around the inorganic building unit from dinuclear clusters in  $[\text{Sr}_2(\text{HTCMBT})_2(\text{H}_2\text{O})_7]_n$  and (d) The topology of  $[\text{Sr}_2(\text{HTCMBT})_2(\text{H}_2\text{O})_7]_n$  constructed by two kinds of simplified building units (Black cage is the basic unit of the structure)

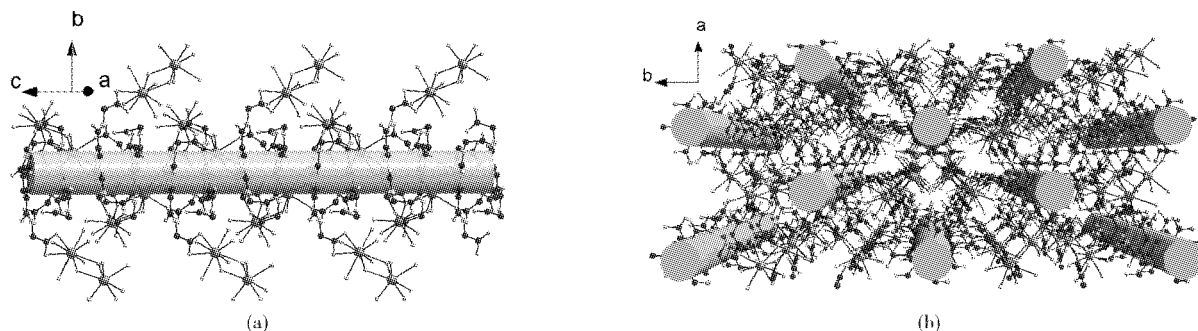


图 5 (a)  $[\text{Sr}_2(\text{HTCMBT})_2(\text{H}_2\text{O})_7]_n$  中沿  $c$  轴方向由有机二聚体堆积而成的“柱体”和 (b)  $[\text{Sr}_2(\text{HTCMBT})_2(\text{H}_2\text{O})_7]_n$  沿  $c$  轴方向的堆积透视图

Fig. 5 (a) “Column” formed by the stack of organic dimers along  $c$  axis in  $[\text{Sr}_2(\text{HTCMBT})_2(\text{H}_2\text{O})_7]_n$  and (b) perspective view of stacking structure of  $[\text{Sr}_2(\text{HTCMBT})_2(\text{H}_2\text{O})_7]_n$  along  $c$  axis

### 3 结 语

通过柔性配体  $H_3TCMBT$  与碱土金属  $Sr(II)$  离子的反应,成功得到一种结构新颖的配位聚合物  $[Sr_2(HTCMBT)_2(H_2O)_7]_n$  单晶体.研究表明,由于有机弱碱的缓慢挥发,带来羧酸配体羧基的不完全脱质子,但这种缓慢反应有利于单晶体的成长;通过向有机配体中酰胺基团的引入,配体的柔性得到增强,这体现在它与  $Sr(II)$  离子结合时配位模式的多样性以及产物结构的复杂性上,该配合物可简化为较为少见的由  $6^6$  笼子组成的 4-结点网络;同时酰胺基团的存在为配体间氢键的形成提供了条件,化合物中的  $TCMBT$  均以二聚体的形式出现,这为设计合成稳定的配位聚合物提供一定的思路.

#### 参考文献:

- [1] 洪茂椿,陈荣,梁文平. 21 世纪的无机化学[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [2] 胡学雷,肖莉,王银平,等. 杂合物  $(H_2en)[Mo_3O_{10}]$  的水热合成与晶体结构[J]. 武汉工程大学学报, 2010, 32(7): 37-42.
- [3] 栾锋平,向爱华,李庆祥. 双核铜配合物的结构和 SOD 活性及电化学性质[J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33(9): 12-15.
- [4] 尹传奇,杜小秋,冯权武. 一种新的手性单氢钆配合物的合成[J]. 武汉工程大学学报, 2009, 31(7): 4-8.
- [5] Hoskins B F, Robson R. Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the zinc cyanide and cadmium cyanide structures and the synthesis and structure of the diamond-related frameworks  $[N(CH_3)_4][Cu^I Zn^{II}(CN)_4]$  and  $Cu^I[4, 4', 4'', 4'''-tetracyanotetraphenylmethane]BF_4 \cdot xC_6H_5NO_2$ [J]. J Am Chem Soc, 1990, 112(4): 1546-1554.
- [6] Zhao D, Timmons D J, Yuan D, et al. Tuning the topology and functionality of metal-organic frameworks by ligand design [J]. Acc Chem Res, 2011, 44(2): 123-133.
- [7] Bureekaew S, Horike S, Higuchi M, et al. One-dimensional imidazole aggregate in aluminium porous coordination polymers with high proton conductivity [J]. Nature mater, 2009, 8(10): 831-836.
- [8] Dong Y B, Jiang Y Y, Li J, et al. Temperature-dependent synthesis of metal-organic frameworks based on a flexible tetradentate ligand with bidirectional coordination donors [J]. J Am Chem Soc, 2007, 129(15): 4520-4521.
- [9] Sun R, Wang S, Xing H, et al. Unprecedented  $4^26^4$  topological 2-D rare-earth coordination polymers from a flexible tripodal acid with additional amide groups [J]. Inorg Chem, 2007, 46(21): 8451-8453.
- [10] Min T, Zheng B, Bai J, et al. Topology diversity and reversible crystal-to-amorphous transformation properties of 3D cobalt coordination polymers from a series of 1D rodlike dipyriddy-containing building blocks and a flexible tripodal acid with additional amide groups [J]. CrystEngComm, 2010, 12(1): 70-72.
- [11] Zuo C, Bai J, Sun R, et al. Synthesis, structure, novel topology and reversible crystal-to-amorphous transformation of calcium coordination polymers from a flexible tripodal acid with additional amide groups [J]. Inorg Chim Acta, 2012, 383: 305-311.
- [12] Dodziuk H, Demchuk O, Koźmiński W, et al. 1 : 3 Complex between  $\beta$ -cyclodextrin and dendrimer with three branches involving four glycine and one adamantyl group [J]. Pol J Chem, 2003, 77(3): 333-340.
- [13] Sheldrick G M. SHELXTL TM ReferenceManual, version 6.10 [M]. Bruker AXS, Madison, WI, 2000.
- [14] Jessiman A S, MacNicol D D, Mallinson P R, et al. Inclusion compound design: the piedfort concept [J]. Chem Commun, 1990(22):1619-1621.
- [15] Thalladi V R, Brasselet S, Weiss H C, et al. Crystal engineering of some 2, 4, 6-triaryloxy-1, 3, 5-triazines: octupolar nonlinear materials [J]. J Am Chem Soc, 1998, 120(11): 2563-2577.
- [16] Tian Y Q, Cai C X, Ren X M, et al. The silica-like extended polymorphism of cobalt (II) imidazolate three-dimensional frameworks; X-ray single-crystal structures and magnetic properties [J]. Chem Eur J, 2003, 9(22): 5673-5685.

## Synthesis and crystal structure of a strontium-based coordination polymer

ZUO Cong-yu

(School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

**Abstract:** A novel coordination polymer  $[\text{Sr}_2(\text{HTCMBT})_2(\text{H}_2\text{O})_7]_n$  was prepared by the reaction of a flexible tricarboxylic acid,  $N,N',N''$ -tris(carboxymethyl)-1,3,5-benzenetricarboxamide ( $\text{H}_3\text{TCMBT}$ ), with strontium nitrate and characterized by using Fourier transform infrared spectroscopy, elemental analysis and single crystal X-ray diffraction. The crystal crystallized in the monoclinic system, space group  $Cc$  with unit cell parameters  $a=1.325\,70(16)$  nm,  $b=2.374\,9(3)$  nm,  $c=1.353\,26(16)$  nm,  $\alpha=\gamma=90.00^\circ$ ,  $\beta=104.781(2)^\circ$ ,  $V=4.119\,7(9)$  nm<sup>3</sup>,  $Z=4$ ,  $R_1=0.043\,2$ ,  $wR_2=0.109\,6$ . In the complex,  $\text{Sr}(\text{II})$  ions adopted 9-coordinated monocapped square antiprism and 7-coordinated monocapped octahedron geometry. Two types of  $\text{Sr}(\text{II})$  ions were bridged by carboxylic oxygen atoms to form a dinuclear cluster and ligands were presented as dimer. Using the cluster and the dimer as a node, respectively, a rare three-dimensional uninodal 4-connected **neb** net is obtained with Schläfli symbol of  $\{6^6\}$ .

**Key words:** coordination polymer; flexible ligand; dimer; topology

本文编辑: 苗 变



(上接第 13 页)

## Technology process investigation of superabsorbent resin by inverse suspension polymerization

TIAN Jian-jun<sup>1</sup>, MA Fei<sup>1</sup>, YU Xiang-lin<sup>2</sup>, XIA Zheng-rong<sup>1</sup>, YU Xun-min<sup>2</sup>

(1. CNOOC Energy Technology & Services-Petrochemicals Company, Huizhou 516086, China;

2. Key Laboratory of Hubei Novel Reactor & Green Chemical Technology, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** To solve the problem of low repeatability and absorbing rate in the inverse suspension polymerization, the poly(acrylic acid-acrylamide) superabsorbent copolymer was synthesized through inverse suspension polymerization, using cyclohexane as the continuous phase, span80 as the suspension stabilizer,  $N,N$ -methylene bis-acrylamide and persulfate as the cross-linking agent and the initiator, respectively. The effects of cross-linking agent, dispersing agent, the agitation speed and reaction temperature on the water absorbency and particle size of super absorbent resin were studied. The results show that the maximum absorbency of sodium acrylate-acrylamide copolymer reaches 584 g/g and 148 g/g in distilled water and in NaCl (0.9%) aqueous solution respectively when the concentrations of crosslinker is 0.105% of the monomer's, the concentrations of dispersant is 6 % of the monomer's, the neutralization degree is 70%, the ratio of oil and water is 2.0 : 1, the reaction temperature is 70—74 °C, and the particle size of the resin is 0.1 mm.

**Key words:** resin; grain diameter; kinetics

本文编辑: 张 瑞