₩ 研究简报

间苯二甲酸连接的氢键导致的二维锌配位 聚合物的合成及晶体结构

李 彬 孙跃飞 苟少华* 姚景才**

(南京大学配位化学重点实验室,南京 210093) Suchada Chantrapromma Hoong-Kun Fun

(圣马来西亚大学物理系, Penang 11800 马来西亚)

 关键词:
 锌(II)配合物
 氢键
 晶体结构
 二维配位聚合物

 分类号:
 0614.24*1

由于配位聚合物在催化材料,磁性材料和光学材料等领域内具有广泛的应用价值,近年来 人们已经合成了不少多维配位聚合物,并对其进行了结构鉴定和性质研究^[1-5]。配位聚合物一 般都是通过体系内的配位键,氢键,和金属-金属间相互作用等作用力形成^[6,7]。在大多数的体 系中,一般采用含氮基团,如4,4-联吡啶^[8],2,4,6-三(4-吡啶基)-1,3,5-三嗪^[9],1,4-二咪唑 丁烷^[10]等作为桥连配体合成具有各种不同拓扑结构的无限伸展体系。同时,利用含氧基团作 为桥基合成各类配位聚合物也是一个重要的途径,一般为多酸体系,如1,3,5-三苯甲酸^[11],马 来酸等^[12]。我们通过分子自组装作用,合成了一例由间苯二甲酸作桥基通过氢键导致的金属 锌的二维配位聚合物,通过单晶 X-射线衍射,研究了它的结构。

1 实验部分

1.1 配位聚合物的合成

在室温下混合 Zn(ClO₄)₂·6H₂O(0.372g, 1mmol)、间苯二甲酸二钠 (0.210g, 1mmol)和咪 唑 (0.136g, 2mmol)于 30mL 的甲醇/水 (2:1) 混合溶剂中, 搅拌 24 小时后过滤, 收集白色沉 淀。置于空气中干燥, 产率为 75%。滤液在室温下放置约 5 天, 析出白色棱柱形单晶。用该单 晶在 Foss Heraeus CHN-O-RAPID 元素分析仪 (德国) 上做元素分析测定, 实验值为: C, 55.35%; H, 5.03%; N, 14.42%。按分子式 [Zn(1, 3-BDC) (Im)₂] · 2CH₃OH 计算值为: C, 55.53%; H, 5.14%; N, 14.39%。

1.2 晶体结构测定

选取尺寸大小为 0. 26mm × 0. 12mm × 0. 08mm 的由滤液析出的白色棱柱形单晶置于 Bruker SMART 1K CCD 衍射仪上,用石墨单色化 Mo $K\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.71073$ Å) 在 1. 94° < θ <

收稿日期 2001-06-28。收修改稿日期: 2001-09-10。

* 通讯联系人。

**洛阳师范学院化学系,河南洛阳471022。

第一作者 :李彬,男,25岁,硕士;研究方向:配位聚合物。

国家自然科学基金资助项目 (No. 29871016)。

28. 35°范围内以 ω 扫描方式收集数据。于 293. 2K 下收集到总的衍射点数为 12731, 其中 $I > 2 \sigma(I)$ 的独立衍射点 4460 个 ($R_{int} = 0.1092$)。所收集的数据用 SAINT 程序还原并用 SADABS 程序做经验吸收校正。所有计算均在 IBM586/PC 机上用 SHELIXTL-97 程序包上进行。晶体结构用直接法解出, 对非氢原子坐标和各向异性温度因子进行最小二乘法精修。

2 结果与讨论

标题配位聚合物的晶体属单斜晶系,空间群 *C*2/*c*, *a* = 23.1836(2) Å, *b* = 10.1905(1) Å, *c* = 17.0118(2) Å, *β* = 115.099(1)°, *V* = 3639.58(6) Å³, *D* = 1.499g · cm⁻³, *Z* = 8, *F*₀₀₀ = 1688, μ (Mo *K* α) = 1.384mm⁻¹, *R*₁ = 0.0715, w*R*₂ = 0.1645。在一个不对称单位中含有一个金属原子, 一个间苯二甲酸桥基配体和两个咪唑分子。非氢原子的坐标及热参数、键长及键角分别列于表 1 和表 2。

表 1 $[Zn(1, 3-BDC)(Im)_2]_n \cdot 2 n CH_3 OH$ 的原子坐标和热参数

 Table 1
 Atomic Coordinates (×10⁴) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters (Å²×10³)

 for [Zn(1, 3-BDC)(Im)₂]_n · 2nCH₃OH

	x	у	z	U(eq)		x	У	z	U(eq)
Zn(1)	1611(1)	7922(1)	252(1)	28(1)	O(1)	1724(2)	6422(3)	-408(2)	34(1)
0(2)	1766(2)	5297(3)	726(2)	38(1)	O(3)	1667(2)	-575(3)	-460(2)	34(1)
0(4)	1363(2)	547(3)	413(2)	35(1)	N(1)	2284(2)	8132(4)	1460(3)	29(1)
N(2)	2836(2)	8872(5)	2781(3)	40(1)	N(3)	730(2)	7655(4)	203(3)	39(1)
N(4)	-98(5)	6914(10)	405(9)	166(5)	C(1)	1731(2)	4104(4)	-491(3)	22(1)
C(2)	1768(3)	4122(4)	-1277(3)	30(1)	C(3)	1763(3)	2950(5)	- 1699(4)	42(1)
C(4)	1698(3)	1771(5)	-1343(4)	35(1)	C(5)	1645(2)	1747(4)	-565(3)	25(1)
C(6)	1669(2)	2918(4)	-142(3)	23(1)	C(7)	1748(2)	5343(4)	- 10(3)	25(1)
C(8)	1549(2)	498(4)	-175(3)	27(1)	C(9)	2828(3)	7385(5)	1858(4)	39(1)
C(10)	3172(3)	7835(6)	2673(4)	46(2)	C(11)	2308(3)	9021(5)	2043(3)	33(1)
C(12)	528(4)	6686(9)	545(8)	127(5)	C(13)	-266(3)	7987(5)	-77(4)	41(1)
C(14)	227(3)	8406(6)	-153(4)	54(2)	C(15)	- 330(13)	-20(30)	-2204(11)	360(20)
0(5)	0	770(90)	- 2500	830(90)	C(16)	405(12)	6840(20)	-2104(10)	350(20)
0(6)	0	5380(40)	- 2500	440(20)					

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

```
表 2 部分键键长及键角
```

Table 2 Selected Bond Lengths (Å) and Angles (°) for $Zn(1, 3-BDC)(Im)_2]_n \cdot 2nCH_3OH$

Zn(1)-O(1)	1.978(3)	Zn(1)-O(3A)	1.991(3)	O(1)-C(7)	1.281(5)
Zn(1)-N(3)	2.027(5)	Zn(1)-N(1)	1.995(4)	O(2)-C(7)	1.234(6)
O(1)-Zn(1)-O(3A)	100.97(13)	O(1)-Zn(1)-N(1)	115, 74(16)	O(3)-Zn(1)-N(1)	108.64(15)
O(1)-Zn(1)-N(3)	104.25(17)	O(3A)-Zn(1)-N(3)	113.73(17)	N(1)-Zn(1)-N(3)	113.01(18)

配合物 [Zn(1, 3-BDC) (Im)₂]。中锌原子的配位情况如图 1 所示。锌原子采取扭曲四面体构型的配位方式。在 *c* 轴方向上每个锌分别与两个间苯二甲酸的羧基氧原子配位,同时在水平方向上与两个咪唑的氮原子形成配位键。所有的 Zn-N 与 Zn-O 键键长都在正常范围内,与其它文献报道相符^[13,14]。

值得一提的是体系中每个间苯二甲酸作为二齿桥联配体连接相邻的两个锌原子, 使之在 *c* 轴方向上延伸, 从而形成一维无限链状配位聚合物, 如图 2 所示。在此链中, 相邻的 Zn-Zn 间



- 图 1 [Zn(1, 3-BDC)(Im)₂]_n的结构单元中锌原 子的配位情况
- Fig. 1 ORTEP drawing of [Zn(1, 3-BDC)(Im)₂]_n species (solvent molecular and hydrogen atoms are omitted for clarity)

距为 10.191Å。沿着轴向, 位于同一侧的咪 唑平面彼此完全平行。

通过 X- 射线结构分析,我们发现两条 彼此相邻的无限配位链之间存在弱的氢键, 从而形成一个二维无限网状配位聚合物,结 构如图 3 所示。来自咪唑环上未配位氮上的 氢原子与间苯二甲酸羧基上未配位的氧原 子形成氢键。其中 N – H...O 间的距离为 2. 275Å, N – H...O 键角为 175.9°。由图 3 我 们可以看出,氢键作用使链与链之间形成空 腔,此空腔的面积大约为 40Å²,腔内包含溶 剂分子甲醇。



- 图 2 通过间苯二甲酸联接而成的一维无限链状 配位聚合物
- Fig. 2 View of the one-dimensional infinite chain $[Zn(1, 3-BDC)(Im)_2]_n$ (solvent molecular and hydrogen atoms are omitted for clarity)



- 图 3 由氢键形成的[Zn(1, 3-BDC)(Im)₂]_n 的二维无限网状结构
- Fig. 3 View of the two-dimensional net of $[Zn(1,3\text{-BDC})(\text{Im})_2]_n$

· 919 ·

第17卷

参考文献

- Robson R., Abrahams B. F., Batten S. R., Gable R. W., Hoskins B. F., Liu J. Supramolecular Architecture, American Chemical Society, Washington DC, 1992.
- [2] Stang P. J., Olenyuk B. Acc. Chem. Res., 1997, 30, 502.
- [3] Janiak C. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1997, 36, 1431.
- [4] Bowes C. L., Ozin G. A. Adv. Mater., 1996, 8, 13.
- [5] Lehn J. M. Supramolecular Chemistry-Concepts and Perspectives, VCH: Weinheim, 1995.
- [6] Desiraju G. R. Ed. The Crystal as a Supramolecular Entity, Wiley: New York, 1995.
- [7] Desiraju G. R. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1995, 34, 2311.
- [8] Robinson F., Zaworotko M. J. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1995, 2314.
- [9] Abrahams B. F., Batten S. R., Hamit H., Hoskins B. F., Robson R. Chem. Commun., 1996, 1313.
- [10] Ma J. F., Liu J. F., Xing Y., Jia H. Q., Lin Y. H. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2000, 2403.
- [11] Yaghi O. M., Li G., Li H. Nature, 1995, 378, 703.
- [12]Zhang Y., Li J., Nishiura M., Hou H., Deng W., Imamoto T. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2000, 293.
- [13] Lalioti N., Raptopoulou C. P., Terzis A., Panagiotopoulos A., Perlepes S. P., Manessi-Zoupa E. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1998, 1327.
- [14] Ellis W. W., Schmitz M., Arif A. A., Stang P. J. Inorg. Chem., 2000, 39, 2547.

A H-bond Induced Zinc 2D Coordination Polymer Linked by 1, 3-Benzenebicarboxylate

LI Bin SUN Yue-Fei GOU Shao-Hua* YAO Jing-Cai

(State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Najing University, Najing 210093)

Suchada Chantrapromma Hoong-Kun Fun

(X-ray Crystallography Unit, School of Physics, Universiti Sains Malaysia, 11800 USM, Penang, Malaysia)

A H-bond induced two-dimensional infinite coordination polymer $[Zn(1, 3-BDC) (Im)_2]_n \cdot 2nCH_3OH(1, 3-BDC = 1, 3-benzenedicarboxylate, Im = imidazole) was synthesized and crystallo$ graphically determined by X-ray diffraction. The crystal structure belongs to monoclinic system withspace group C2/c. <math>a = 23.1836(2), b = 10.1905(1), c = 17.0118(2) Å, $\beta = 115.099^\circ$, V = 3639.58(6) Å³, $D = 1.499g \cdot cm^{-3}$, Z = 8, $F_{000} = 1688$, $\mu = 1.384mm^{-1}$, $R_1 = 0.0715$, $wR_2 = 0.1645$. Each Zn (II) ion is four-coordinated with a geometry of distorted tetrahedron. Each 1, 3-BDC acts as a bridge to bond two neighboring zinc ions, leading to an infinite one-dimensional chainlike coordination polymer. Each chain was linked by hydrogen bonds with its neighbors to form a two-dimensional net.

Keywords: zinc complex hydrogen bond crystal structure two-dimensional coordination polymer