

一维链状配位聚合物 $[M(H_2bpb)(H_2O)_4](SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ [M = Zn(II), Cu(II)] 的合成及晶体结构表征

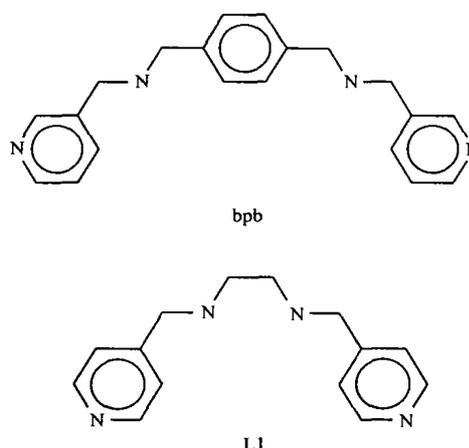
朱惠芳 李玲 樊健 赵伟 孙为银*

(南京大学配位化学研究所, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

设计并合成了一个含吡啶基团的柔性配体: N, N'-Bis(3-pyridylmethyl)-1, 4-benzenedimethylamine (bpb)。通过 bpb 与硫酸锌及硫酸铜反应得到了两个新型具有一维链状结构的配位聚合物: $[M(H_2bpb)(H_2O)_4](SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ [M = Zn(II) 1, Cu(II) 2]。X-射线晶体结构测定表明, 这两个化合物均属三斜晶系, 并具有相同的空间群 $P\bar{1}$, 晶体学参数分别为配合物 1: $a = 11.8055(12) \text{ \AA}$, $b = 11.8778(12) \text{ \AA}$, $c = 12.1840(13) \text{ \AA}$, $\alpha = 80.763(2)^\circ$, $\beta = 71.982(2)^\circ$, $\gamma = 80.913(2)^\circ$; 配合物 2: $a = 11.7403(19) \text{ \AA}$, $b = 11.890(2) \text{ \AA}$, $c = 12.254(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 71.339(3)^\circ$, $\beta = 81.936(4)^\circ$, $\gamma = 80.917(4)^\circ$ 。

关键词: 铜(II)配合物 锌(II)配合物 配位聚合物 晶体结构
分类号: O614.121 O614.24·1

近年来, 超分子化学一直处在现代化学研究的前沿。控制超分子化合物的结构是超分子化学研究的主要目标之一^[1,2]。因而, 构筑超分子的关键在于运用适当的金属离子和有机桥连配体^[3]。最近已经广泛研究了从一维(1D)到三维(3D)的无限结构。这些结构很多是由金属离子与以吡啶或吡啶酮为配位基团的配体组成^[4-6]。例如 1, 4-二(4-吡啶基-亚甲基)-2, 3, 5, 6-四氟苯(L)和 $Cd(NO_3)_2$ 反应生成了化学计量式为 ML_2 的一维链状结构^[6]。我们曾经探索过四齿配体 1, 6-二(4'-吡啶基)-2, 5-二氮杂己烷(L1)与金属离子的组装反应^[7]。结果显示 L1 与不同的金属盐生成了一维链状或二维网状结构的化合物, 且有机配体的刚性对化合物的结构有很大影响。为了进一步研究有机配体对超分子化合物形成的影响, 我们用 1, 4-苯二甲烯基取代 L1 中的乙烯基, 设计合成了新型配体 bpb。该配体和硫酸锌、硫酸铜反应生成了两个结构相似的一维链状配合物: $[M(H_2bpb)(H_2O)_4](SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ [M = Zn(II) 1, Cu(II) 2]。



1 实验部分

配体 (bpb) 由对苯二甲醛与 3-胺甲基吡啶缩合再经硼氢化钠还原得到, 元素分析、核磁共振结果与化学式吻合。化学试剂均是直接购得, 使用前未经处理。

1.1 $[Zn(H_2bpb)(H_2O)_4](SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (1) 的合成
将 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (28.8mg, 0.1mmol) 的甲醇溶液和 bpb (31.8mg, 0.1mmol) 的甲醇溶液混合搅拌,

收稿日期: 2002-09-04。收修改稿日期: 2002-09-19。

国家自然科学基金资助项目 (No. 29971015)。

* 通讯联系人。E-mail: sunwy@netra.nju.edu.cn

第一作者: 朱惠芳, 女, 26 岁, 博士研究生; 研究方向: 配位化学。

有大量沉淀生成,离心分离出沉淀。用适量水(15mL左右)溶解,过滤(有少量不溶于水的物质存在),挥发。十几天后即可得到适合 X-射线单晶衍射的无色晶体,收率为 35%。

1.2 [Cu(H₂bpb)(H₂O)₄](SO₄)₂·6H₂O (2)的合成

该配合物由分层法制得。将 CuSO₄·5H₂O(50.0 mg, 0.2mmol)的水溶液(6mL)放在底层,再在上面小心的放置溶有配体 bpb(63.6mg, 0.2mol)的乙醇溶液(6mL),几星期后就可以得到适合 X-射线单晶衍射的蓝色晶体,收率约 40%。

2 结果与讨论

配合物 1 和 2 的 X-射线单晶衍射数据是在 Smart Apex CCD 上于 298K 收集,由直接法解得结构。晶胞参数、化合物的数据收集和修正列于表 1,

表 1 配合物 1 和 2 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic Data of Complexes 1 and 2

crystal data	1	2
empirical formula	C ₂₀ H ₄₄ N ₄ O ₁₈ S ₂ Zn	C ₂₀ H ₄₄ CuN ₄ O ₁₈ S ₂
crystal system	triclinic	triclinic
space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> /Å	11.8055(12)	11.7403(19)
<i>b</i> /Å	11.8778(12)	11.890(2)
<i>c</i> /Å	12.1840(13)	12.254(2)
α /°	80.763(2)	71.339(3)
β /°	71.982(2)	81.936(4)
γ /°	80.913(2)	80.917(4)
<i>Z</i>	2	2
<i>D</i> /(g·cm ⁻³)	1.538	1.577
<i>R</i>	0.0688	0.0523
<i>R</i> _w	0.2021	0.1518

部分键长和键角列于表 2。相同的空间群和相似的晶胞参数预示着结构的相近。X-射线单晶衍射表明:两个配合物的结构差别不大,骨架基本一样,都是波浪型的一维无限链状结构。

CCDC: 192998(1), 192999(2)。

配合物的晶体结构见图 1。在配合物中,锌离子和铜离子的配位环境类似,都是轻微扭曲的八面体构型,它们的配位模式是 N₂O₄。每个金属离子都同两个配体上的吡啶氮原子及四个水分子中的氧原子配位,两个吡啶环处于八面体的轴向位置。Zn1-N2, Zn2-N1, Cu1-N2, Cu2-N1 的键长分别是 2.147(3) Å,

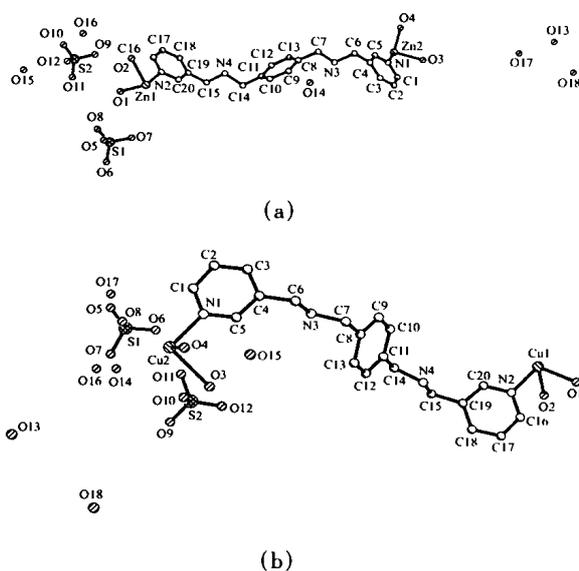


图 1 配合物 1(a)和 2(b)的晶体结构

Fig. 1 Crystal structure of 1 (a) and 2 (b), hydrogen atoms were omitted for clarity

表 2 配合物 1 和 2 的部分键长和键角

Table 2 Selected Bond Lengths(Å) and Bond Angles(°) for Complexes 1 and 2*

1							
Zn1-O2	2.093(3)	Zn1-O1	2.144(4)	Zn1-N2	2.147(3)	Zn2-O4	2.070(4)
Zn2-O3	2.133(3)	Zn2-N1	2.173(4)				
O2-Zn1-O1	89.23(18)	O2'-Zn1-O1	90.77(18)	O2-Zn1-N2	90.03(14)	O2-Zn1-N2'	89.97(14)
O1-Zn1-N2'	91.09(13)	O1-Zn1-N2	88.91(13)	O4-Zn2-O3	90.28(17)	O4"-Zn2-O3	89.72(17)
O4-Zn2-N1	90.63(16)	O3-Zn2-N1	89.19(14)	O4-Zn2-N1 ⁱⁱ	89.37(16)	O3-Zn2-N1 ⁱⁱ	90.81(14)
2							
Cu1-N2	2.013(4)	Cu1-O1	2.217(6)	Cu1-O2	2.118(7)	Cu2-O3	2.388(5)
Cu2-N1	2.038(4)	Cu2-O4	1.984(4)				
N2-Cu1-O2	88.48(18)	N2-Cu1-O2 ⁱⁱⁱ	91.52(18)	N2"-Cu1-O1	89.89(19)	N2-Cu1-O1	90.11(19)
O2"-Cu1-O1	88.6(2)	O1-Cu1-O2	91.4(2)	O4-Cu2-N1	91.43(18)	O4"-Cu2-N1	88.57(18)
O3-Cu2-O4	88.9(2)	O4"-Cu2-O3	91.1(2)	N1-Cu2-O3	91.51(17)	N1"-Cu2-O3	88.49(17)

a: Symmetry code: (i) $2-x, -2-y, 4-z$; (ii) $1-x, 1-y, 3-z$; (iii) $4-x, 2-y, -z$; (iv) $1-x, -1-y, 1-z$.

2.173(4) Å, 2.013(4) Å, 2.038(5) Å。Cu-N 键的键长略大于 [Cu(L1-2H)](AcOH)₂·(C₂H₅)₂O·H₂O^[7] 3 中相应的 Cu-N 键长 [2.008(4) Å]。在配合物 3 中, 铜离子与四个氮原子配位, 是平面四边形配位模式。每个配体 L1 与三个金属离子配位, 乙二胺上的氮原子也参与了配位, 从而形成了一个二维平面结构。在本文所报道的配合物中, 金属离子只与两个吡啶氮原子配位, 是八面体配位模式, 吡啶氮原子处在八面体的轴向位置, 配体 bpb 呈“Z”型, 且只与两个金属离子配位, 这就形成了一维链状结构。N2-Zn1-N2A, N1-Zn2-N1A, N2-Cu1-N2A, N1-Cu2-N1A 的键角均为 180°。且配位于每个金属离子上的两个氮原子所对应的吡啶环是共面的。有趣的是配体 bpb 的中间两个氮原子没有与金属离子配位, 而是发生了质子化。N-Zn-O 键角的范围是从 88.91(13)° 到 91.09(13)°, N-Cu-O 键角的范围是从 88.48(18)° 到 91.52(18)°。配体上的两个吡啶基团位于中心苯环的两侧呈反式构型, 两个吡啶环之间的二面角分别是 5.3°(配合物 1)和 7.7°(配合物 2), 接近于平行。苯环和两个吡啶环之间的二面角也均不相等, 分别为 71.6°(吡啶环为 C1-C2-C3-C4-C5-N1)和 66.4°(吡啶环为 C16-C17-C18-C19-C20-N2)(配合物 1)与 70.9°(吡啶环为 C1-C2-C3-C4-C5-N1)和 63.2°(吡啶环为 C16-C17-C18-C19-C20-N2)(配合物 2)。

配合物的链状结构通过硫酸根离子与配位水分子之间形成的氢键连接起来, 形成了一个二维网状结构(图 2)。层与层之间又通过未参与配位的水分子与配位水分子及硫酸根之间形成的氢键连接起来, 形成了一个三维结构。除了上面所述的氢键外, 还存在很多其它氢键作用, 如: 未参与配位的水分子之间形成的氢键, 硫酸根和质子化的氮之间形成的氢键, 未参与配位的水分子和质子化的氮之间形成的氢键等。同时, 如图 3 所示, 邻近链的吡啶环之间还存在着面对面 (face-to-face) π - π 相互作用(配合物 1 中, 最近的面面之间的垂直距离为 3.44 Å, 中心之间的距离为 3.92 Å; 配合物 2 中, 最近的面面之间的垂直距离为 3.51 Å, 中心之间的距离为 4.03 Å)。

配体 bpb 与其它金属离子的组装反应目前正在研究之中。

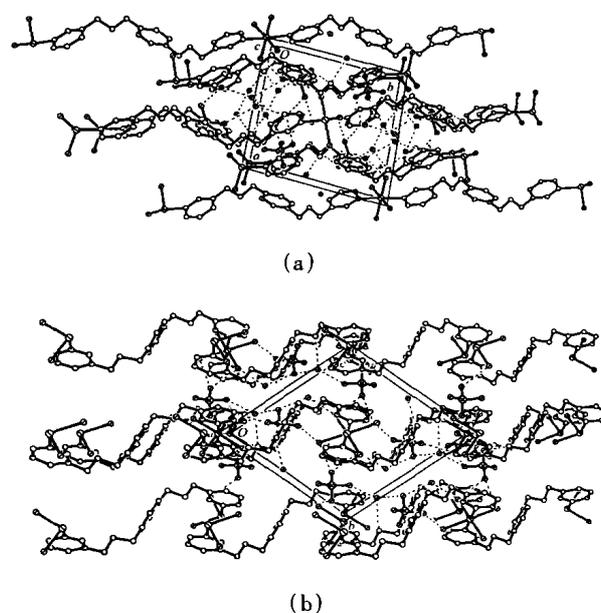


图 2 配合物 1(a)和 2(b)的氢键图
Fig. 2 Three-dimensional structures of 1 (a) and 2 (b) linked by hydrogen bonds indicated by dashed lines

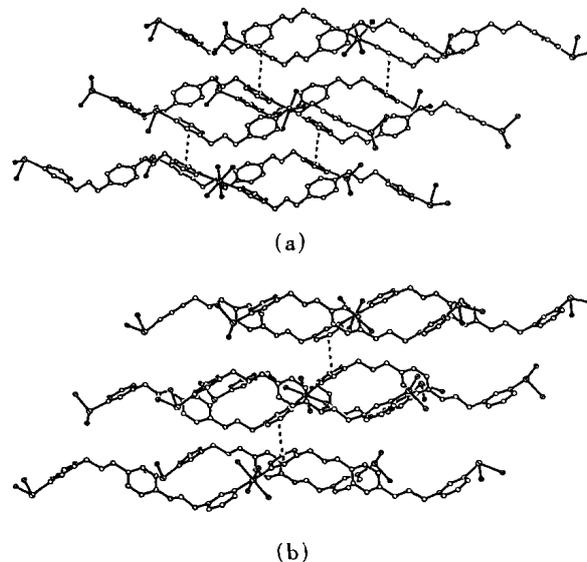


图 3 配合物 1(a)和 2(b)的堆积图
Fig. 3 Crystal packing diagram of 1 (a) and 2 (b)

参 考 文 献

- [1] (a)Munakata M., Wu L. P., Kuroda-Sowa T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1997**, *70*, 1727;
(b)Kitagawa S., Kondo M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1998**, *71*, 1739;
(c)Lehn. J.-M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1990**, *29*, 1304.

- [2] (a) Okubo T., Kitagawa S., Kondo M., Matsuzaka H., Ishii T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, **38**, 931;
 (b) Piguet C., Bernardinelli G., Williams A. F., Bocquet B. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, **34**, 582;
 (c) Fleming J. S., Mann K. L. V., Carra C. -A., Psillakis Z, E., Jeffery J. C., McCleverty Ward J. A. M. D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, **37**, 1279.
- [3] Jones C. J. *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, **7**, 289; Bonnefous C., Bellec N., Thummel R. P. *Chem. Commun.*, **1999**, 1243.
- [4] Baxter P. N. W. *In Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 9, ed. Lehn J. M., Pergamon: Oxford, **1996**, ch. 5.
- [5] Fujita M., Nagao S., Iida M., Ogata K., Ogura K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, **115**, 1574.
- [6] Kasai K., Aoyagi M., Fujita M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**, 2140.
- [7] Sun W. Y., Fei B. L., Okamura T. -A., Tang W. X., Ueyama N. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 1855.
- [8] Carlucci L., Ciani G., Gudenberg D. W. V., Proserpio D. M. *Inorg. Chem.*, **1997**, **36**, 3812.
- [9] Hernandez M. L., Barandika M. G., Urtiaga M. K., Cortes R., Lezama L., Arriortua M. I., Rojo T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1401.

Synthesis and Crystal Structure of One-Dimensional Coordination Polymers

$[M(H_2bpb)(H_2O)_4](SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ [M = Zn (II), Cu (II)]

ZHU Hui-Fang LI Ling FAN Jian ZHAO Wei SUN Wei-Yin*

(*Coordination Chemistry Institute, State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093*)

A new flexible ligand, N, N'-bis(3-pyridylmethyl)-1, 4-benzenedimethylamine (bpb) was designed and synthesized. Two coordination polymers, $[M(H_2bpb)(H_2O)_4](SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ [M = Zn (II) **1**, Cu (II) **2**], were obtained by the reactions of $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ and $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ with bpb. The two compounds were characterized by X-ray crystallography. They crystallize in triclinic with same space group $P\bar{1}$. The crystallographic data of compound **1** are: $a = 11.8055(12)$ Å, $b = 11.8778(12)$ Å, $c = 12.1840(13)$ Å, $\alpha = 80.763(2)^\circ$, $\beta = 71.982(2)^\circ$, $\gamma = 80.913(2)^\circ$ and those of complex **2** are: $a = 11.7403(19)$ Å, $b = 11.890(2)$ Å, $c = 12.254(2)$ Å, $\alpha = 71.339(3)^\circ$, $\beta = 81.936(4)^\circ$, $\gamma = 80.917(4)^\circ$. CCDC: 192998(1), 192999(2).

Keywords: copper (II) complex zinc (II) complex coordination polymers crystal structure