

研究简报

一维链状铜配位聚合物 $[\text{Cu}(m\text{-BDOA})(\text{bipy})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ 的合成与晶体结构

刘继伟 霍丽华 高山* 赵辉 朱志彪 赵经贵

(黑龙江大学化学化工学院, 哈尔滨 150080)

关键词: 配位聚合物 晶体结构 合成
分类号: O614.121

配位聚合物是由两种或两种以上的分子依靠配位键组装成的复杂的、有组织的分子聚集体, 由于其具有明确有序的一维或多维微观结构以及优异独特的宏观特性, 在催化、光学、材料、信息存储等领域具有广泛潜在的应用前景^[1-3]。近年来, 由有机芳香羧酸分子建筑块与金属构筑的配位聚合物受到了化学家们的青睐, 且研究主要集中在如对苯二甲酸, 均苯三酸等刚性多齿芳香羧酸配体及其与联吡啶等氮杂环形成的混配体^[4-11]。苯二氧乙酸是一类柔性多齿的芳香羧酸, 具有可塑性强和空间构型多变等特点, 从而为构筑配位聚合物体系提供了丰富多彩的识别和组装方式。迄今为止, 对 3-位取代的苯二氧乙酸金属配合物的晶体结构研究尚未见报导, 仅见有邻苯二氧乙酸金属配合物的晶体结构研究^[12]。本文报导一个新的具有一维链状结构的铜配位聚合物 $[\text{Cu}(m\text{-BDOA})(\text{bipy})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ ($m\text{-BDOA}^{2-}$ 为间苯二氧乙酸根阴离子), 通过元素分析、IR 和单晶 X 射线衍射分析对该配合物进行了表征。

1 实验部分

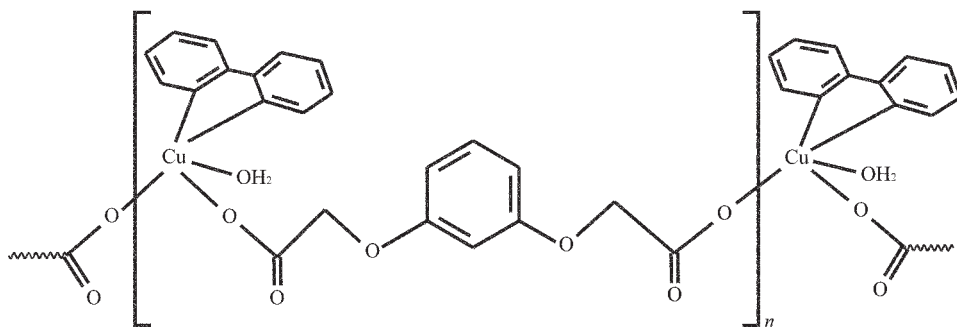
1.1 仪器与试剂

元素分析是在意大利 CARLO ERBA 1106 型元素分析仪上进行。红外光谱是在德国 BRUKER 公司的 EQUINOX 55 型红外光谱仪上记录。晶体结构是在日本理学公司的 RIGAKU RAXIS-RAPID 型单晶 X 射线衍射仪上测定。

间苯二氧乙酸是由间苯二酚和氯乙酸反应制备的, 其它试剂均为市售分析纯试剂。

1.2 配合物的合成

将 20 mmol 间苯二氧乙酸溶于水溶液中, 然后将等物质的量的醋酸铜和 2,2'-二联吡啶以及 40 mmol 的 NaOH 依次慢慢加入到上述溶液中。室温搅拌 30 min 后, 过滤。滤液在室温下放置, 约 7 d 后, 淡蓝色片状晶体从溶液中长出。化学式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}_2\text{Cu}$, 元素分析值 (括号内为计算值, %): C 51.51(52.00); H 3.87(3.92); N 6.00(6.06)。



收稿日期:2003-11-10。收修改稿日期:2004-03-25。

国家自然科学基金(No.20101003)、黑龙江省自然科学基金(No.B0007)、省海外学人重点基金和校杰出青年基金资助项目。

* 通讯联系人。E-mail:shangao67@yahoo.com

第一作者:刘继伟,女,27岁,硕士研究生;研究方向:功能配合物的结构化学。

1.3 晶体结构测定

取大小为 0.26 mm × 0.15 mm × 0.05 mm 的单晶样品粘在玻璃丝上,采用 RIGAKU RAXIS-RAPID 型单晶 X 射线衍射仪,于室温下收集衍射数据。辐射源为钼靶($\text{MoK}\alpha=0.071\ 073\ \text{nm}$),经石墨单色器单色化。以 ω 扫描方式在 $3.15^\circ \leq \theta \leq 27.47^\circ$ 范围内共收集 17 535 个衍射点,其中独立衍射点 2 470 个 ($R_{\text{int}}=0.099\ 8$), $I > 2\sigma(I)$ 的可观测点为 2 314 个。全部衍射数据经 L_p 因子和经验吸收校正。采用直接法,并经数轮差值 Fourier 合成,找到全部非氢原子。 H_2O 上的氢原子由差值 Fourier 合成法得到,其它氢原子坐标采用几何加氢法得到。结构就全部非氢原子进行全矩阵最小二乘法修正,并采用各向异性热参数。所有计算工作均采用 SHELXL 97 程序完成。

配合物晶体属正交晶系, Pna_2_1 空间群,晶胞参数 $a=1.606\ 9(3)\ \text{nm}$, $b=1.685\ 9(3)\ \text{nm}$, $c=0.699\ 7(1)\ \text{nm}$, $V=1.895\ 5(7)\ \text{nm}^3$, $Z=4$, $M_r=461.90$, $D_c=1.619\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu=1.200\ \text{mm}^{-1}$, $F(000)=948$, $R=0.038\ 1$, $wR=0.038\ 6$, $\text{GOF}=0.831$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.000$, 最后的残峰为 $\Delta\rho_{\text{max}}=486\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 和 $\Delta\rho_{\text{min}}=-528\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。

CCDC:219813。

2 结果与讨论

2.1 IR 光谱

用 KBr 压片法测定了标题配合物的红外光谱 ($400\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$)。3 431 cm^{-1} 处出现了宽且强的 O-H 振动峰,表明在配合物中有水分子存在。1 632 cm^{-1} 和 1 399 cm^{-1} 处的强红外吸收峰分别指认为羧基反对称和对称伸缩振动峰,且 $\Delta\nu(\text{CO}_2^-)$ 大于 200 cm^{-1} ,

表明间苯二氧乙酸与铜原子为单齿配位。1 178 cm^{-1} 和 1 063 cm^{-1} 处的振动可分别归属为苯基烷基醚 C-O-C 反对称和对称伸缩振动峰^[12]。这些 IR 分析结果与单晶结构测定的结果一致。

2.2 晶体结构描述

部分键长和键角数据列于表 1, 分子结构如图 1。从图 1 中可见, m -BDOA²⁻ 配体与铜原子为单齿配位,2,2'-bipy 与铜原子为双齿螯合配位。每个铜原子与两个不同 m -BDOA²⁻ 配体中的氧乙酸羧基氧 O(2)和 O(7A)原子、2,2'-bipy 配体中的两个 N(1)和 N(2)原子以及一个配位水分子 O(1)原子键合,且构成五配位扭曲的四角锥构型,其中水分子 O(1)原子占据四角锥的顶点,Cu(1)-O(1)键长为 0.227 2(4) nm。锥底平面中的 Cu(1)-O(2)和 Cu(1)-O(7A)的键长分别为 0.195 7(3) nm 和 0.194 1(3) nm,Cu(1)-N(1)和 Cu(1)-N(2)的键长基本相等。 m -BDOA²⁻ 配体中的苯环与 2,2'-bipy 配体的共轭平面的二面角为 69.8°。C(10)-C(9)-

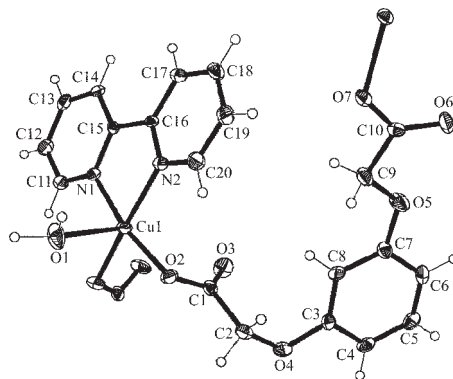


图 1 配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the complex

表 1 标题配合物的主要键长和键角

Table 1 Selected Bond Lengths (nm) and Angles ($^\circ$) of the Title Complex

| | | | | | |
|-------------------|------------|--------------------|------------|--------------------|------------|
| Cu(1)-O(7)#1 | 0.194 1(3) | O(2)-C(1) | 0.127 3(6) | Cu(1)-O(2) | 0.195 7(3) |
| O(4)-C(3) | 0.138 7(6) | Cu(1)-N(1) | 0.202 2(3) | O(4)-C(2) | 0.140 0(8) |
| Cu(1)-N(2) | 0.202 4(3) | O(5)-C(7) | 0.137 2(6) | Cu(1)-O(1) | 0.227 2(4) |
| O(5)-C(9) | 0.139 4(8) | O(3)-C(1) | 0.122 8(5) | O(6)-C(10) | 0.122 0(6) |
| O(7)-C(10) | 0.128 9(6) | C(1)-C(2) | 0.151 8(7) | O(1)⋯O(3)#3 | 0.279 4(5) |
| O(1)⋯O(6)#4 | 0.292 5(5) | | | | |
| O(7)#1-Cu(1)-N(1) | 95.4(1) | O(2)-Cu(1)-N(1) | 169.2(2) | O(7)#1-Cu(1)-N(2) | 171.4(2) |
| O(2)-Cu(1)-N(2) | 92.8(1) | N(1)-Cu(1)-N(2) | 80.2(1) | O(7)#1-Cu(1)-O(1) | 89.3(1) |
| N(1)-Cu(1)-O(1) | 98.8(2) | O(2)-Cu(1)-O(1) | 90.4(1) | N(2)-Cu(1)-O(1) | 98.6(2) |
| C(3)-O(4)-C(2) | 118.7(4) | O(1)⋯H(21A)⋯O(3)#2 | 143.7 | O(1)⋯(H21B)⋯O(6)#3 | 143(4) |

Symmetry codes: #1: $x-1/2, -y+1/2, z$; #2: $x, y, z+1$; #3: $x-1/2, -y+1/2, z+1$.

O(5)-C(7)的扭曲角(163.4°)比 C(1)-C(2)-O(4)-C(3)的扭曲角(-82.0°)大,说明两个氧乙酸基团的空间取向明显不同,也进一步证实了 *m*-BDOA²⁻配体比苯二甲酸的柔性好。

配合物由氢键连接的层状结构如图 2 所示,每个顺式间苯二氧乙酸桥联两个铜原子,Cu···Cu 原子之间的距离为 0.8773 nm,从而沿 *a* 方向形成了一维配位链状结构。配位水分子上的氢原子与相邻分子中的羧基未配位的氧原子之间存在着分子间氢键(O(1)···H(21A)···O(3)#2)和(O(1)···H(21B)···O(6)#3),其键长和键角分别为 0.279 4(5) nm、143.7°和 0.292 5(5) nm、143(4)°,使一维配位链通过这些氢键作用,在 *ac* 平面内构筑成氢键超分子二维层状结构,Cu···Cu 原子之间的距离为 0.6416 nm。在一维

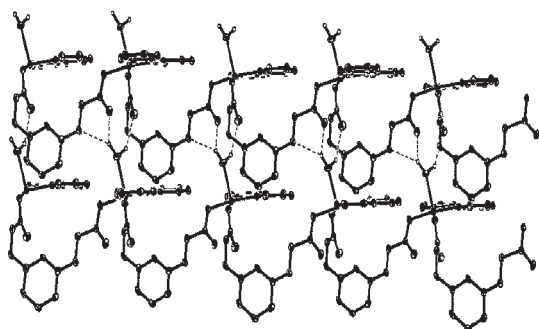


图 2 由氢键连接的层状结构

Fig.2 Layer structure linked by hydrogen bonds

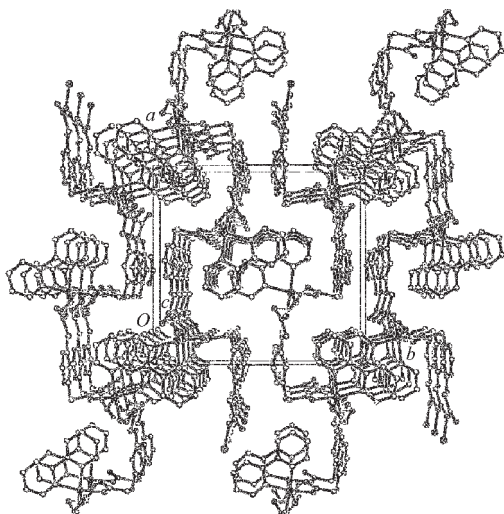


图 3 配合物沿 *c* 方向的堆积图

Fig.3 Packing diagram of the complex along *c* axis

配位链状结构中,2,2'-联吡啶配体有规律地交替排列在链的两侧,在 *bc* 平面上,一维折叠链间由于 2,2'-联吡啶共轭平面相互穿插存在 π - π 相互作用,其质心距离为 0.3849 nm(见图 3),且与相邻两个一维配位链组装出一个较大的之字形孔道,使得配合物晶体具有三维网络结构。因此,配合物的超分子自组装键型按成键的强弱可分为三个层次,即首先金属离子与羧基配位氧原子靠配位键形成一维链状结构,其次是由分子间氢键作用形成二维层状结构,最后通过分子间作用力和联吡啶环之间的 π - π 相互作用构筑成三维网络超分子结构。

参 考 文 献

- [1] Evangelos G. B., Maria K., Adonis M. J., Catherine R., Stavroula S., Aris T., Dimitris T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**,1,850.
- [2] Ji Y. B., Soon W. L. *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**,6,313.
- [3] Deschamps P., Zerrouk N., Nicolis I., Martens T., Curis E., Charlot M. F., Girerd J. J., Prange' T., Be'nazeth S., Chaumeil J. C., Tomas A. *Inorg. Chim. Acta*, **2003**,353,22.
- [4] Christopher W., Timothy C., Anita C., Simon A., Philip J., Peter A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**,23,4395.
- [5] HUANG Hui(黄 辉), ZHANG Kou-Lin(张扣林), WANG Tian-Wei(王天维), LI Yi-Zhi(李一志), YOU Xiao-Zen(游效曾) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**,19, 1137.
- [6] John C., Jeanette D., Joshua G., Donald G. V., Maged M. H., Alan G., Sherrill C. D., Clemens B., Fahrni C. *J. Inorg. Chem.*, **2003**,42,4918.
- [7] Shigeyoshi S., Takahiro K., Taisuke H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**,6,837.
- [8] Roxana F. S., Mireille P., Rafael C., Luis L., Maite I., Teofilo R., Bruce M. F. *Inorg. Chim. Acta*, **2003**,310,81.
- [9] Snehl L. J., Joe A. C., David T. R., Woollins J. D. *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**,5,853.
- [10] Renata D., Heitor A. A., Wagner B. A., Maria T. C. S., Nelson G. F. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**,5,995.
- [11] Sanjit K., Partha S. M., Michael G. B., Joan R., Nirmalendu R. C. *Inorg. Chem.*, **2003**,42,4542.
- [12] Malachy M., Michael D., Christine C., Maire C. *Polyhedron*, **1994**,13,221.

Synthesis and Crystal Structure of Coordination Polymer [Cu(*m*-BDOA)(bipy)·H₂O]_n with 1D Chain

LIU Ji-Wei HUO Li-Hua GAO Shan* ZHAO Hui ZHU Zhi-Biao ZHAO Jing-Gui

(College of Chemistry and Chemical Technology, Heilongjiang University, Harbin 150080)

A novel coordination polymer, [Cu(*m*-BDOA)(bipy)·H₂O]_n (*m*-BDOA²⁻=benzene-1,3-dioxyacetate), was synthesized and characterized by elemental analysis, IR spectra, X-ray single crystal structure analysis. Crystallographic data are as follows: orthorhombic, space group *Pna*2₁, *a*=1.606 9(3) nm, *b*=1.685 9(3) nm, *c*=0.699 7(1) nm, *V*=1.8955(7) nm³, *Z*=4, *D_c*=1.619 g·cm⁻³, *μ*=1.200 mm⁻¹, *F*(000)=948, *R*=0.038 1, *wR*=0.038 6. The copper atom is five-coordinated involving two oxygen atoms of different *m*-BDOA²⁻ ligand, two nitrogen atoms of 2,2'-bipy ligand and one coordinated water, there is a distorted square pyramidal environment. Two copper atoms are bridged by *m*-BDOA²⁻ ligand, forming a one-dimensional chain along *a* axis. The adjacent distance of Cu···Cu atoms is 0.877 3 nm. The crystal network was formed by the intermolecular hydrogen bond and *π*-packing interactions.

Keywords: coordination polymer crystal structure synthesis