

一维链状的 3-羧基苯氧乙酸铜配位聚合物 [Cu(3-cpoa)(phen)(H₂O)]_n 的合成与晶体结构

高山 谷长生 赵辉 霍丽华* 赵经贵

(黑龙江大学化学化工学院, 哈尔滨 150080)

关键词: 铜(II)配位聚合物 合成 晶体结构

分类号: O614.121

近年来, 由有机芳香多羧酸与金属离子构筑的一维链状、层状或网状结构的配位聚合物是超分子化学和晶体工程等领域的研究热点^[1,2], 这类配位聚合物已在催化、光学、信息存储等材料领域显示出了广泛潜在的应用前景。目前研究主要集中在如对苯二甲酸, 均苯三酸等多齿芳香羧酸刚性配体体系^[3-5]。羧基取代的苯氧乙酸是一类刚柔性的芳香羧酸, 具有可塑性强和空间构型多变等特点, 且已在农业如植物生长调节和除草剂等得到应用^[6]。迄今对以 4-羧基苯氧乙酸为配体的 Mn(II)、Ni(II)、Mg(II)、Na(I)等金属配合物的合成与结构研究已有报导^[7-10], 但对以 3-羧基苯氧乙酸为配体与金属离子形成的配合物的报导很少。最近我们报导了 3-羧基苯氧乙酸 Ni(II)配合物的晶体结构^[11]。本文通过 3-羧基苯氧乙酸、醋酸铜和 1,10-邻菲咯啉反应合成出了一个新的三元混配且具有一维链状的配位聚合物 [Cu(3-cpoa)(phen)(H₂O)]_n, 并对其进行了元素分析、红外和 X-射线单晶结构表征。

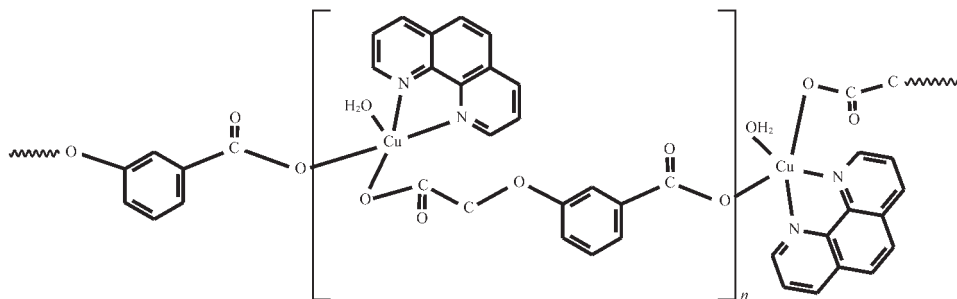
1 实验部分

1.1 仪器与试剂

元素分析是在意大利 CARLO ERBA 1106 元素分析仪上测定; 红外光谱是在德国 BRUKER 公司的 EQUINOX 55 型红外光谱仪上测定; 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。3-羧基苯氧乙酸是通过间羟基苯甲酸与氯乙酸反应制得, 其它所使用的化学试剂均为分析纯。

1.2 标题配合物的合成

将 20 mmol 的 3-羧基苯氧乙酸溶于热水中, 然后称等物质的量的醋酸铜、邻菲咯啉和 40 mmol 的 NaOH 加入到上述溶液体系中。搅拌 30 min, 过滤。滤液放置一周后, 柱状蓝色晶体从溶液中长出。化学式为 C₂₁H₁₆N₂O₆Cu, 元素分析结果 [实验值 (计算值)]: C 55.20(55.33), H 3.50(3.54), N 6.10(6.14)。



收稿日期: 2004-04-20。收修改稿日期: 2004-07-15。

国家自然科学基金(No.20101003)、黑龙江省自然科学基金(No.B0007)和省海外学人重点基金(No.1053HZ002)资助。

* 通讯联系人。E-mail: lhhuo68@yahoo.com; shangao67@yahoo.com

第一作者: 高山, 男, 38 岁, 博士, 教授; 研究方向: 物理无机化学。

1.3 晶体结构测定

选取大小为 0.18 mm × 0.26 mm × 0.27 mm 蓝色柱状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 293 K 温度下收集衍射数据, 使用 MoK α 射线 ($\lambda=0.071\ 073$ nm), 经石墨单色器单色化。以 ω 扫描方式在 $3.11^\circ \leq \theta \leq 27.48^\circ$ 范围内共收集 15 240 个衍射数据, 其中独立衍射数据 4 273 个 ($R_{\text{int}}=0.078$), $I>2\sigma(I)$ 的可观测数据是 2 831 个, 数据经 Lp 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。H₂O 上的氢原子由差值 Fourier 合成法得到, 其他氢原子坐标采用几何加氢法得到。全部非氢原子的坐标及各向异性温度因子用全矩阵最小二乘法进行修正。所有结构计算工作均在 SHELXL 97^[12] 程序上完成。

配合物晶体属单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群, 晶胞参数 $a=0.688\ 96(14)$ nm, $b=1.652\ 3(3)$ nm, $c=1.651\ 1(3)$ nm, $\beta=95.20(3)^\circ$, $V=1.871\ 9(6)$ nm³, $Z=4$, $M_r=455.90$, $D_c=1.618$ g · cm⁻³, $\mu=1.211$ mm⁻¹, $F(000)=932$, $R=0.048\ 2$, $wR=0.062\ 2$, $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.013\ 3P)^2]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$, GOF=1.020。最后的残峰为 $\Delta\rho_{\text{max}}=0.313\times 10^3$ e · nm⁻³ 和 $\Delta\rho_{\text{min}}=-0.235\times 10^3$ e · nm⁻³。

CCDC:219724。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 光谱

化合物的 FT-IR 光谱是采用 KBr 压片法测定 (400~4 000 cm⁻¹)。3-羧基苯氧乙酸在形成配合物后

其 1 718 cm⁻¹ 处的 C=O 伸缩振动峰消失。标题配合物在 1 568 和 1 380 cm⁻¹ 处分别出现了羧基反对称和对称伸缩振动峰, 且 $\Delta\nu(\text{CO}_2^-)$ 大于 200, 表明间羧基苯氧乙酸与铜原子为单齿配位。相对于游离羧酸配体的 1 258 cm⁻¹ 和 1 091 cm⁻¹, 配合物中的 1 222 cm⁻¹ 和 1 070 cm⁻¹ 处分别出现了苯基烷基醚 C-O-C 反对称和对称伸缩振动吸收, 且向低频方向移动^[13]。3 422 cm⁻¹ 处出现的强且宽的吸收峰可指认为 $\nu(\text{O-H})$ 的振动, 说明配合物中含有水分子。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

配合物的部分键长和键角数据列于表 1, 其分子结构如图 1。从图 1 中可见, 标题配合物的结构单元是由一个 Cu(II) 离子与 3-cpoa²⁻、1,10-phen 和一个 H₂O 组成, 其中配体 3-cpoa²⁻ 与铜原子为单齿配位, 1,10-phen 与铜原子为双齿螯合配位。而配位水 O1w 原子与配体中的羧基 O2 原子之间形成分子内氢键 O1w-H1w1...O2, 其氢键键长、键角分别为 0.265 3(3) nm 和 165(4)°, 这种分子内氢键增加了标题配合物的稳定性。铜原子与两个不同 3-cpoa²⁻ 配体中的羧基 O1 和 O4A 原子、1,10-phen 中的 N1 和 N2 原子以及一个配位水分子构成五配位的四角锥构型。其中 O1w 原子 (配位水) 占据四角锥的顶点, 且 Cu1-O1w 的键长值为 0.224 7(3) nm, 它比 3-羧基苯氧乙酸镍配合物^[11] 中的 Ni-O(水) 的键长 (0.203 1~0.208 7 nm) 长。锥底平面方程为 $6.466x-2.481y+3.705z=1.145$, 其平面偏差为 0.000 1 nm, 铜原子在平面上方 0.017 5 nm 处, 平面中的 Cu1-O1

表 1 主要的键长和键角

Table 1 Selected Bond Lengths (nm) and Bond Angles (°)

Cu(1)-O(1)	0.193 4(2)	O(1)-C(1)	0.125 1(4)	Cu(1)-O(4) ^a	0.196 1(2)
O(2)-C(1)	0.123 4(4)	Cu(1)-N(1)	0.201 9(3)	O(3)-C(6)	0.136 8(4)
Cu(1)-N(2)	0.204 1(3)	O(4)-C(9)	0.126 9(4)	Cu(1)-O(1w)	0.224 7(3)
O(5)-C(9)	0.123 6(4)				
O(1)-Cu(1)-O(4) ^a	93.35(9)	O(2)-C(1)-O(1)	126.0(3)	O(1)-Cu(1)-N(1)	167.38(10)
O(2)-C(1)-C(2)	118.3(3)	O(4) ^a -Cu(1)-N(1)	93.30(10)	O(1)-C(1)-C(2)	115.6(3)
O(1)-Cu(1)-N(2)	90.69(11)	O(3)-C(6)-C(5)	116.4(3)	O(4) ^a -Cu(1)-N(2)	168.75(11)
O(3)-C(6)-C(7)	124.6(3)	N(1)-Cu(1)-N(2)	80.89(12)	O(3)-C(8)-C(9)	114.5(3)
O(1)-Cu(1)-O(1w)	96.02(10)	O(5)-C(9)-O(4)	125.1(3)	O(4a)-Cu(1)-O(1w)	100.87(10)
O(5)-C(9)-C(8)	120.7(4)	N(1)-Cu(1)-O(1w)	93.24(10)	O(4)-C(9)-C(8)	114.2(3)
N(2)-Cu(1)-O(1w)	89.14(11)				

Symmetry code: a: $x-1/2, -y+3/2, z-1/2$.

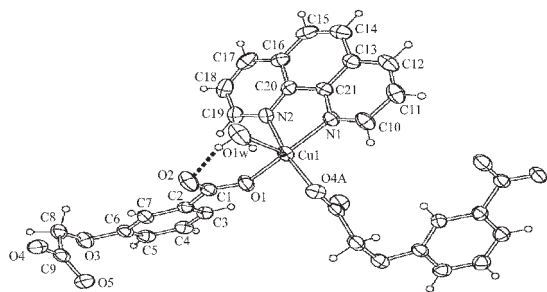


图 1 标题配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the title complex

[0.193 4(2) nm], Cu1-O4A [0.196 1(2) nm] 的键长比 Ni-O (羧基氧)[0.206 2 nm]^[11] 的键长短。Cu1-N1 和 Cu1-N2 键长分别为 0.201 9(3)、0.204 1(3) nm。配体 3-cpoa²⁻ 中的苯环和 1,10-邻菲咯啉共轭平面之间的二面角为 80.3(4)°。C6-O3-C8-C9 扭曲角为 -79.7(4)°, 说明配体 3-cpoa²⁻ 中的氧乙酸基团具有较好的柔性。

每个间羧基苯氧乙酸根配体桥联两个铜原子(见图 2), O3-C8-C9 的折角为 114.5(3)°。相邻和相隔的 Cu...Cu 原子之间的距离分别为 0.916 6(4)、1.731 0(4) nm, 且沿 *c* 方向形成了一维折叠链状结构, 与铜原子配位的邻菲咯啉交替间隔地处在链的两侧。

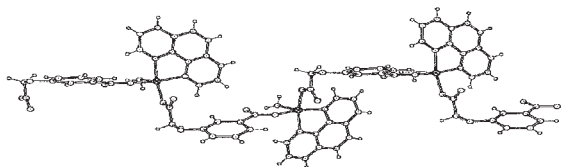


图 2 化合物的一维链状结构

Fig.2 One dimensional chain structure of the title complex

配合物沿 *a* 方向的晶胞堆积如图 3 所示。从配合物氢键键长和键角表 2 可以看出, 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(O1w-H1w2...O5^b), 其氢键键长、键角分别为 0.270 4(4) nm 和 100(3)°。由于 1,10-邻

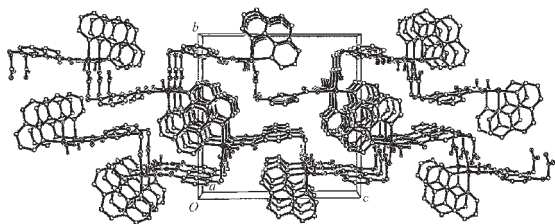


图 3 标题配合物的晶胞堆积图

Fig.3 Crystal cell packing of the title complex

表 2 氢键的键长和键角

Table 2 Hydrogen Bond Lengths (nm) and Bond Angles (°)

D-H...A	<i>d</i> (D-H)	<i>d</i> (H...A)	<i>d</i> (D...A)	<(DHA)
O(1w)-H(1w1)...O(2)	0.087(3)	0.180(4)	0.265 3(3)	165(4)
O(1w)-H(1w2)...O(5) ^b	0.086(3)	0.242(4)	0.270 4(4)	100(3)

Symmetry code: b: $x+1/2, -y+3/2, z-1/2$.

菲咯啉和配体 3-cpoa²⁻ 中的苯环有规律地交替排列在一维折叠链的两侧, 相互穿插的结果使相邻的 1, 10-邻菲咯啉间在 *ab* 平面内存在着 π - π 相互作用 [质心距离=0.363 5(5) nm], 相邻的羧酸配体的苯环间在 *bc* 平面内也存在着 π - π 相互作用 [质心距离=0.367 9(4) nm], 且与相邻两个一维配位链组装出一个较大的之字形孔道, 从而使得标题配位聚合物晶体具有三维超分子网络结构。

参 考 文 献

- [1] Cotton F. A., Hillard A. E., Murillo C. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 5658.
- [2] HE Yong-Yin(何洪银), ZHU Long-Guan(朱龙观) et al. *Wuji Huaxue XueBao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**, *16*(6), 969.
- [3] Daiguebonne C., Cuilloa O., Geraule Y., Lecerf A. et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, *284*, 139.
- [4] Zhang L. P., Wan Y. H., Jin L. P. *Polyhedron.*, **2003**, *22*, 981.
- [5] Braun M. E., Steffek., Jaheon K. et al. *Chem. Commun.*, **2001**, 2532.
- [6] LIN Yu(林 郁) *Handbook of Besticide Application(农药应用手册)*, Beijing: Agriculture Press, **1982**, p656.
- [7] Kennard C. H. L., Smith G., O'Reilly E. J. *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, *82*, 35.
- [8] Wai H. Y., Ru J. W., Mark T. C. W. *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.*, **1990**, *20*(3), 307.
- [9] Gao S., Li J. R., Huo L. H. et al. *Acta Cryst.*, **2004**, *E60*, m100.
- [10] GU Chang-Sheng(谷长生), GAO Shan(高山), HUO Li-Hua(霍丽华) et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**, *20*(7), 853.
- [11] Gao S., Li J. R., Liu J. W. et al. *Acta Cryst.*, **2004**, *E60*, m22.
- [12] Sheldrick G. M. *SHELXL97 and SHELXS97, Program for Refining Crystal Structure*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [13] Malachy M., Michael D., Christine C. et al. *Polyhedron.*, **1994**, *13*, 221.

Synthesis and Crystal Structure of 1D Chain Coordination Polymer [Cu(3-cpoa)(phen)(H₂O)]_n with 3-carboxylphenoxyacetic Acid Ligand

GAO Shan GU Chang-Sheng ZHAO Hui HUO Li-Hua* ZHAO Jing-Gui

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

A novel coordination polymer [Cu(3-cpoa)(phen)(H₂O)]_n (3-cpoa²⁻=3-carboxylphenoxyacetate, phen=1,10-phenanthroline) was synthesized and characterized by elemental analysis, IR spectra and single crystal X-ray diffraction. Crystallographic facts are as follows: monoclinic crystal system, space group $P2_1/n$, $a=0.688\ 96(14)$ nm, $b=1.652\ 3(3)$ nm, $c=1.651\ 1(3)$ nm, $\beta=95.20(3)^\circ$, $V=1.871\ 9(6)$ nm³, $Z=4$, $D_c=1.618$ g·cm⁻³, $F(000)=932$, $\mu=1.211$ mm⁻¹, $R=0.048\ 2$ and $wR=0.062\ 2$. The copper atom exhibits a distorted square pyramidal coordination geometry, involving two oxygen atoms of different 3-cpoa²⁻ ligands, two nitrogen atoms of 1,10-phen ligand and one coordinated water molecule. The copper atoms are bridged by 3-cpoa²⁻ ligand, forming a one-dimensional chain along c axis. The distance of adjacent Cu···Cu is $0.916\ 6(4)$ nm. A three-dimensional network structure is constructed by the intermolecular hydrogen bond and π -stacking interactions. CCDC: 219724.

Keywords: copper(II) coordination polymer synthesis crystal structure