

一种新颖 1D 链状聚合物 $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{dadpm})]_\infty$ 的合成与晶体结构

支兴蕾¹ 张文华¹ 张勇¹ 徐颖¹ 陈金香¹ 任志刚¹ 郎建平^{*,1,2}

(¹江苏省有机合成重点实验室, 苏州大学化学化工学院, 苏州 215006)

(²中国科学院福建物质结构研究所, 结构化学国家重点实验室, 福州 350002)

关键词: 晶体结构; (4,4'-二氨基)二苯基甲烷; 合成; 配位聚合物

中图分类号: O614.81³

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)03-0417-04

Synthesis and Crystal Structure of a Novel 1D Chain Coordination Polymer $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{dadpm})]_\infty$

ZHI Xing-Lei¹ ZHANG Weng-Hua¹ ZHANG Yong¹ XU Ying¹

CHEN Jin-Xiang¹ REN Zhi-Gang¹ LANG Jian-Ping^{*,1,2}

(¹Key Laboratory of Organic Synthesis of Jiangsu Province, School of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou 215006)

(²State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, The Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002)

Abstract: The title compound $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{dadpm})]_\infty$ (acac=acetylacetonate, dadpm=4,4'-diaminodiphenylmethane) was synthesized from $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with dadpm in DMF. The structure was characterized by elemental analysis, IR spectroscopy, thermal analysis and single-crystal X-ray diffraction. X-ray analysis revealed that the central Ni atom is at a center of symmetry, and is octahedrally coordinated by four O atoms from two acac anions and two N atoms from two dadpm ligands. Each dadpm ligand, which has a two-fold axis passing through its methylene C atom, bridges two Ni atoms to form a 1D polymeric chain. Neighboring chains connect *via* H bonding interactions to generate a 2D network. It crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/c$ with $a=0.556\,79(7)$, $b=0.896\,06(12)$, $c=2.187\,3(3)$ nm, $\beta=94.942(3)^\circ$, $V=1.087\,2(3)$ nm³, $Z=2$, $D_c=1.390$ g·cm⁻³, $F(000)=480$, $M_r=455.17$, $\mu(\text{Mo K}\alpha)=0.924$ mm⁻¹, $R(F)=0.036\,0$, $wR(F^2)=0.101\,0$, $S=1.013$. CCDC: 254565.

Key words: crystal structure; 4,4'-diaminodiphenylmethane; synthesis; coordination polymer

近年来,合成新颖的一维、二维、三维过渡金属配位聚合物是超分子化学中的研究热点之一^[1-4]。多齿配体,尤其是 4,4'-bipy 及其衍生物常常被用来和金属配位,形成了不少结构新奇的金属配合物和多维金属配位聚合物^[5-7]。另一方面,含氨基配体也被

用来和各种金属配位形成结构各异的配位聚合物^[8-10]。在这些配体中,(4,4'-二氨基)二苯基甲烷(dadpm)可以和金属配位形成一维、二维、三维配位聚合物,例如一维聚合物 $[\text{Cu}_2(\text{dadpm})_2(\text{trans-oxpy})] \cdot 2\text{NO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^[11], $[\{\text{Cu}(\text{dadpm})(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4)\text{Cl}\}\text{Cl}]_2$ ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ =丙

收稿日期:2004-10-18。收修改稿日期:2004-11-25。

江苏省自然科学基金资助项目(No.BK2004205),中科院福建物质结构研究所结构化学国家重点实验室开放基金资助项目(No.030066)和江苏省有机合成重点实验室开放基金资助项目(No.JSK001)。

*通讯联系人。E-mail:jjplang@suda.edu.cn

第一作者:支兴蕾,女,23岁,硕士研究生;研究方向:金属配位聚合物化学。

二酸^[12]; 二维聚合物 $\{[\text{Cd}(\text{dadpm})_2\text{Cl}](\text{dca})\}_n$ ($\text{dca}=\text{N}(\text{CN})_2^-$)^[13], $\{[\text{Cd}(\text{dadpm})_2\text{Br}](\text{dca})\}_n$ ^[13] 及三维聚合物 $[\text{Cd}(\text{dadpm})(\text{SCN})_2]_n$ ^[13], $[\text{Ni}(\text{dadpm})_4(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[14]。但由 dadpm 配体桥连而成的多维含镍配位聚合物鲜有报道。本文利用 $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 dadpm 反应, 合成了一种新型 1D 链状聚合物 $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{dadpm})]_\infty$, 并对其进行了元素分析、红外光谱、TGA-DTA 表征及 X 射线单晶结构测定。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

$\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 根据文献方法合成^[15]。其它试剂均为分析纯试剂, 未经进一步纯化。元素分析在 EA1110-CHNS 型元素分析仪测定; 红外光谱在 MagNa-550 型 FT-IR 光谱仪($400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$), KBr 压片获得; 热分析在 2960 SDT V3.0F 型热分析仪(流动 N_2 气氛, 升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)上测定; 晶体结构测定所使用的仪器为 Rigaku MERCURY CCD 衍射仪。

1.2 $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{dadpm})]_\infty$ 的合成

室温下, 将配体 dadpm(0.1623 g, 0.8 mmol)溶于 3 mL DMF 中, 并加入到 $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.070 4 g, 0.24 mmol) 的 DMF(3 mL)溶液中, 加热至 $70\text{ }^\circ\text{C}$, 继续搅拌 1 h, 溶液颜色变为灰绿色, 滤去不溶物。在滤液上层缓慢加入无水乙醚扩散, 次日即有浅蓝色晶体产生, 产率为 0.05 g(45.8%)。 $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{NiO}_4$ 元素分析结果, 计算值(%): C, 60.69, H, 6.20, N, 6.15。实测值(%): C, 60.98, H, 6.19, N, 6.21。红外光谱(KBr 压片): 3 364(m), 3 264(m), 1 590(s), 1 512(s), 1 458(s), 1 408(s), 1 358(m), 1 254(m), 1 010(w), 999(m), 756(w), 583(w) cm^{-1} 。

1.3 $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{dadpm})]_\infty$ 的晶体结构测定

衍射使用的单晶直接从上面的合成得到。选出大小为 $0.06\text{ mm} \times 0.40\text{ mm} \times 0.24\text{ mm}$ 的单晶, 在 Rigaku MERCURY CCD 衍射仪上收集衍射数据。采用经石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 辐射($\lambda=0.071\,070\text{ nm}$), 晶体距离检测器为 34.59 mm, $T=193\text{ K}$, ω 扫描方式, 用 CrystalClear 程序包 (Rigaku & MSC, Ver. 1.30, 1999) 进行数据还原。在 $3.6^\circ<\theta<27.25^\circ$ 范围内收集到 12 259 个衍射点, 其中 2 490($R_{\text{int}}=0.031$) 为独立衍射强度数据, 可观察衍射点 1 689 个($I>2\sigma(I)$)。衍射数据经 LP 因子和吸收校正 (multi-scan)。结晶学数据: $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{NiO}_4$, $M_r=455.17$, monoclinic, space

group $P2_1/c$, $a=0.556\,79(7)\text{ nm}$, $b=0.896\,06(12)\text{ nm}$, $c=2.187\,3(3)\text{ nm}$, $\beta=94.942(3)^\circ$, $V=1.087\,2(3)\text{ nm}^3$, $Z=2$, $D_c=1.390\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $F(000)=480$, $\mu(\text{Mo K}\alpha)=0.924\text{ mm}^{-1}$ 。晶体结构用直接法(SHELXS-97)解出^[16], 随后用数轮差值 Fourier 合成法确定了全部非氢原子和部分氢原子的坐标, 同时按理论值加入其余氢原子坐标。用全矩阵最小二乘法^[17]对结构进行修正, 对非氢原子修正了各向异性温度因子, 氢原子修正了各向同性温度因子, 修正参数的数目为 195 个。最终偏离因子 $R=0.036\,0$, $wR=0.101\,0$, $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.025\,6P)^2+0.635\,3P]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$, $S=1.013$, 最大和最小残峰值为 470 和 $-330\text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$ 。所有的计算均采用 CrystalStructure 程序包(Rigaku & MSC, Ver. 3.60, 2001) 在 DELL 计算机上进行。表 1 为化合物的重要键长及键角。

表 1 化合物的主要键长和键角

Table 1 Selected bond distances (nm) and bond angles ($^\circ$) for complex

Bond	Dist.	Bond	Dist.
Ni1-O1	0.204 51(12)	Ni1-N1A	0.214 32(16)
Ni1-O1A	0.204 51(12)	O1-C2	0.126 9(2)
Ni1-O2	0.201 73(12)	N1-C6	0.143 0(2)
Ni1-O2A	0.201 73(12)	O2-C4	0.126 0(2)
Ni1-N1	0.214 32(16)		
Angle	($^\circ$)	Angle	($^\circ$)
O2-Ni1-O2A	180.0	O2'-Ni1-N1A	91.85(6)
O2-Ni1-O1	88.48(5)	O2'-Ni1-N1	88.15(6)
O2-Ni1-O1A	91.52(5)	O1A'-Ni1-N1A	87.69(6)
O2'-Ni1-O1	91.52(5)	O1A'-Ni1-N1	92.31(6)
O2'-Ni1-O1A	88.48(5)	N1-N1'-N1A	180.00(9)
O1-Ni1-O1A	180.0	C2-O1-Ni1	124.28(11)
O2-Ni1-N1	91.85(6)	C4-O2-Ni1	125.22(12)
O2-Ni1-N1A	88.15(6)	C6-N1-Ni1	118.85(12)
O1-Ni1-N1	87.69(6)	C9-C12-C9	116.7(2)
O1-Ni1-N1A	92.31(6)	C9-C12-C9A	116.4(3)
N1-H1A...O1	161(2)		

Symmetry code: A: $-x, y, 1/2-z$.

CCDC: 254565.

2 结果与讨论

2.1 结构描述

如图 1 所示, 化合物的聚合链骨架由 $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ 片段和桥联配体 dadpm 构成。每个 dadpm 通过两个 Ni-N 键连接 2 个 $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ 片段而形成了有趣的一维链状结构, 该 1D 链的重复单元为 $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$

(dadpm)],并沿着 c 轴进行延伸。Ni1 原子处于对称中心,每个 Ni 原子与分别来自 2 个 acac 阴离子上的 4 个 O 原子以螯合方式进行配位,还与来自 2 个

不同 dadpm 配体上的 N 原子配位,因而形成了畸变的八面体配位构型。

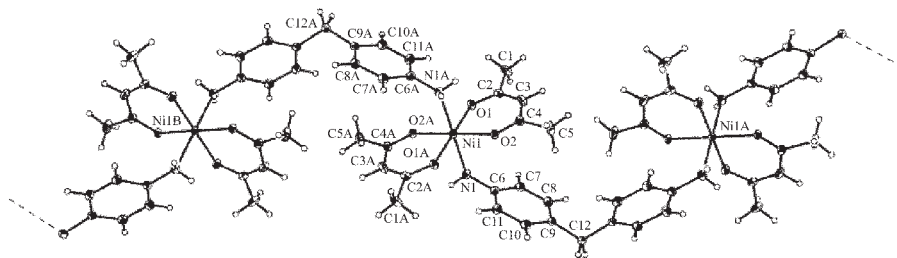


图1 $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{dadpm})]_n$ 的分子结构图

Fig.1 Perspective view of the molecular structure of $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{dadpm})]_n$

4个 O 原子(如 O1,O2,O1A,O2A)占据了以 Ni1 原子为中心的八面体构型的赤道位置, Ni1-O1 和 Ni1-O2 的键长分别为 0.204 51(12) nm 和 0.201 73(12) nm;而轴向位置则被 2 个 N 原子(如 N1, N1A)所占据, Ni1-N 和 Ni1-N1A 键长为 0.214 32(16) nm。化合物中的 Ni-O 平均键长(0.203 12(12) nm)和其它一些 Ni(II)/(acac)化合物的 Ni-O 平均键长相近,如(TMEDA)Ni(acac)₂ (0.202 97(15) nm)(TMEDA=N, N-四甲基-乙二烯胺)^[18]和 Ni(acac)₂(IM2py) (0.202 05 nm)(IM2py=2-(2'-吡啶基-4,4,5,5-四甲基-4,5-二氢化-1H-氧化咪唑))^[19]。同样,化合物中 Ni-N 平均键长(0.214 32(16) nm)与(TMEDA)Ni(acac)₂ (0.215 86(10) nm)中的 Ni-N 平均键长相近,但比其它化合物如[Ni(2,2'-bpy)2(pymt)](SbF₆)(pymt=2-巯基嘧啶)(Ni-Nbipy=0.204 8(3) nm)^[20], [Ni(4,4'-bipy)₃(H₂O)₂](ClO₄)₂·1.4(4,4'-bipy)·3(H₂O) (0.212 1(4) nm)^[21]和 Ni(acac)₂(IM2py) (0.212 7(4) nm)^[19]中的 Ni-N 平均距离略长,比[Ni(dadpm)₄(H₂O)₂](NO₃)·2H₂O^[14]中的 Ni-N 平均键长 0.217 0(2) nm 稍短。

化合物中有一条穿过配体 dadpm 的亚甲基 C 原子(C12)的二次轴。dadpm 配体采用的是反式偏转的构型,其相邻两个苯环的二面角为 116.4 (3)°,比[[Cd(dadpm)₂Br](dca)]_n (98.7(5)°)^[13]中的相邻苯环的夹角要小,但比[Cd(dadpm)(dca)₂]_n (55.3(2)°)^[13]中的相邻苯环二面角要大。化合物的 dadpm 中两个苯环的 C(Ph)-C-C(Ph)键角为 116.7(2)°,稍大于其它报道的类似化合物如[[Cd(dadpm)₂Cl](dca)]_n (115.8(4)°)^[13], [[Cd(dadpm)₂Br](dca)]_n (115.9(1)°)^[13]和[[Cu(dadpm)(C₃H₄O₄)Cl]Cl]₂ (114.7(7)°)^[12]。

配体 dadpm 中基团 NH₂ 与相邻聚合链中 acac 阴离子的 O 原子通过原子 H1A(-x,y,1/2-z)所形成

的分子间氢键相互连接,把一维链变成了二维网状结构(如图 2)。另一个氢原子 H1B 与 Ni(acac)₂ 平面的间距为 0.251(3) nm,而距离毗邻的原子 H1E 0.237 nm (1-x,1-y,1-z)。

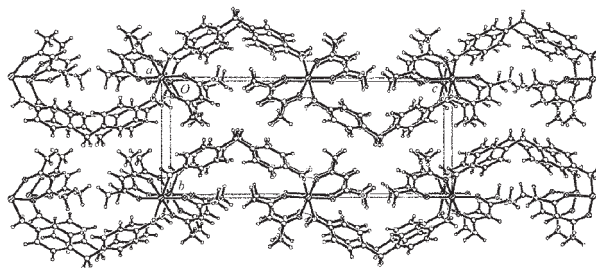


图2 $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{dadpm})]_n$ 的晶胞堆积图(从 b 方向观察)

Fig.2 Unit cell packing diagram of $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{dadpm})]_n$ looking down along b axis

2.2 DTA-TGA 分析

如图 3 所示,化合物的 TGA 曲线表明它在室温~241.2 °C之间较稳定,继续升温后,开始随着配体 dadpm 和 acac 的失去而慢慢分解。从 241.2 °C到 380.9 °C在 TGA 曲线表现为一个剧烈的失重过程,

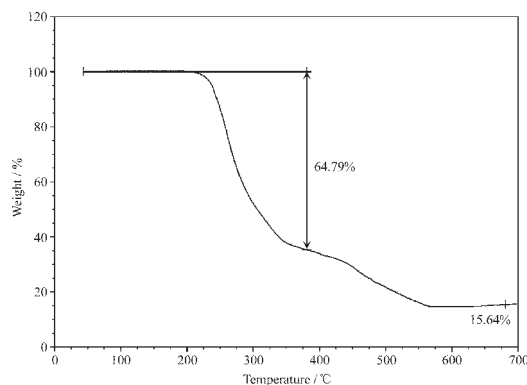


图3 $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{dadpm})]_n$ 的 TGA 图

Fig.3 TGA curve of $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{dadpm})]_n$

失重为 64.8%, 可推断为化合物受热发生了裂解失去 dadpm 配体和一个 acac 配体(理论值 65.0%)。在 680.9℃时达到稳定状态, 残余量为 15.6%, 与最终产物为 NiO(理论值为 16.3%)的结果相吻合。

参考文献:

- [1] Constable E C. *Tetrahedron*, **1992**, **48**:10013~10059
- [2] Carina R F, Bernardinelli G, Williams A F. *Angew. Chem. Int. Engl.*, **1993**, **32**:1463~1465
- [3] Lehn J M. *Supramolecular Chemistry*. VCH, Weinheim, Germany, **1995**.
- [4] Zaworotko M J. *Angew. Chem. Int. Engl.*, **1998**, **37**:1211~1213
- [5] Hasenknopf B, Lehn J M, Keisel B O, et al. *Angew. Chem. Int. Engl.*, **1996**, **35**:1838~1840
- [6] Jung O S, Park S H, Kim D C, et al. *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**: 610~611
- [7] Abrahams B F, Batten S R, Grannas M J, et al. *Angew. Chem. Int. Engl.*, **1999**, **38**:1475~1477
- [8] CHANG Fei(常 菲), SUN Hao-Ling(孙豪岭), GAO Song(高松). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**, **18**(1):95~98
- [9] Chandrasekhar V, Krishnan V, Steiner A Bickley. *J. Inorg. Chem.*, **2004**, **43**:166~172
- [10] Chen Z N, Zhang H X, Yu K B, et al. *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**: 4775~4781
- [11] Zhang H X, Kang B S, Zhou Z Y, et al. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2001**:1664~1669
- [12] Zhang Y, Nishiura M, Li J M, et al. *Inorg. Chem.*, **1999**, **38**: 825~827
- [13] Luo J H, Hong M C, Wang R H, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**:1778~1784
- [14] Zhang Y, Lei Z, Li J M, et al. *J. Mol. Struct.*, **2001**, **559**:55~58
- [15] Nakamura Y(中村幸雄). *Lecture on Experimental Chemistry (17), forth Edition*(实验化学讲座(17),第 4 版). Ed: The Chemical Society of Japan, Tokyo: Maruzen Co. Ltd., **1990**. 283~285
- [16] Sheldrick G M. *SHELX-97, Program for the Solution of Crystal Structure*, University of Gottingen. Germany, **1997**.
- [17] Beurskens P T, Admiraal G, Beurskens G, Bosman W P, de Gelder R, Israel R, Smits J M M. *DIRDIF99, The DIRDIF-99 Program System, Technical Report of the Crystallography Laboratory*. University of Nijmegen, The Netherlands, **1999**.
- [18] Zeller A, Herdtweck E, Strassner T. *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**, **7**:296~301
- [19] Yasunori T, Takayuki K, Atsushi L, et al. *Inorg. Chem.*, **2002**, **41**:4363~4370
- [20] Chen Y D, Zhang L Y, Chen Z N. *Chinese J. Struct. Chem.*, **2003**, **22**:179~181
- [21] Woodward L D, Backov R, Abboud K A, et al. *Polyhedron*, **2003**, **22**:2821~2830