



异双桥二维镍(II)配位聚合物 $^2_\infty[\text{Ni}(\mu\text{-}4,4'\text{-bpy})_{2/2}(\mu\text{-L})_{4/2}]$ (HL=2-indolyl-formic acid)的水热合成和晶体结构

张必松^{*,1} 应桃开²

(¹ 金华大学师范学院, 金华 321017)

(² 浙江师范大学化学系, 金华 321017)

关键词: 镍(II)配位聚合物; 晶体结构; 水热合成; 异双桥

中图分类号: O614.81+3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)04-0515-04

Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of allo-bisbridge two-dimensional Ni(II) Coordination Polymer $^2_\infty[\text{Ni}(\mu\text{-}4,4'\text{-bpy})_{2/2}(\mu\text{-L})_{4/2}]$ (HL=2-indolyl-formic acid)

ZHANG Bi-Song^{*,1} YING Tao-Kai²

(¹Normal College, Jinhua University, Jinhua 321017)

(²Department of Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua 321017)

Abstract: The allo-bisbridge 2D coordination polymer $^2_\infty[\text{Ni}(\mu\text{-}4,4'\text{-bpy})_{2/2}(\mu\text{-L})_{4/2}]$ (HL=2-indolyl-formic acid) has been obtained by using hydrothermal synthesis, and the results of X-ray single crystal diffraction analysis show that the compound crystallizes in monoclinic system, space group $C2/c$ (No.15) with $a=2.300\ 2(5)$ nm, $b=1.129\ 1(2)$ nm, $c=0.974\ 0(2)$ nm, $\beta=109.85(3)^\circ$, $V=2.379\ 2(8)$ nm³, $D_c=1.494$ g·cm⁻³, $Z=4$, $F(000)=1\ 104$, $\mu=0.860$ mm⁻¹, $R=0.032\ 2$, $wR=0.088\ 8$. The crystal structure consists of the $[\text{Ni}(\mu\text{-}4,4'\text{-bpy})_{2/2}(\mu\text{-L})_{4/2}]$ complex molecules, in which the Ni atom is octahedrally coordinated by two N atoms from two different 4,4'-bpy molecule ligands and four O atoms from four different L⁻ anion ligands. TG analysis indicate that title coordination polymer possesses relatively high thermal stability. CCDC: 252833.

Key words: Ni(II) coordination polymer; crystal structure; hydrothermal synthesis; allo-bisbridge

以分子识别为基础、分子组装为手段、组装体功能为目标的超分子化学是一个正在迅速发展并充满活力的新型交叉学科。超分子化学在生命科学和信息科学、高技术结构材料和功能材料等方面具有广阔的应用前景。4,4'-联吡啶能够跟多种过渡金属组装成一维、二维和三维超分子,有关非线性光学性能、催化作用、光电转换性能的研究成果已见报

道^[1-3]。吲哚甲酸具有与某些生物碱、植物生长调节剂—— β -吲哚酸,哺乳动物及人脑中思维活动的重要物质——5-羟基色胺,以及蛋白质组分——色氨酸相同的吲哚环。本课题组以4,4'-联吡啶和吲哚甲酸为配体,以过渡金属为中心离子,研究通过配位键合、氢键作用将分子(或离子)自组装成具有一维或多维结构的超分子取得了一些进展^[4,5],最近我们通

收稿日期:2004-06-21。收修改稿日期:2004-12-30。

金华市科技局资助项目(No.03-1-179)。

*通讯联系人。E-mail: zbs_jy@163.com

第一作者:张必松,男,48岁,副教授;研究方向:功能配合物。

过水热法合成并获得了具有新型异双桥二维结构的配位聚合物 $[\text{Ni}(\mu\text{-}4,4'\text{-bpy})_{2/2}(\mu\text{-L})_{4/2}](\text{HL}=2\text{-indolylformic acid})$ 的单晶,解出了晶体结构并表征了若干性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用试剂除吡啶甲酸自备外均为市售分析纯试剂,Vario III 型元素分析仪(德国 Elementar 公司),FTIR 仪(美国 Nicolet 公司 EXUS670 型);TGA/SDTA 851e 仪(瑞士 Mettler-Tolledo 公司);BIUKER 公司 APEX CCD II 型单晶衍射仪。

1.2 配合物的合成

分别取 $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 0.26 g (1.23 mmol), 4,4'-bpy $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 0.11 g (0.70 mmol), 吡啶甲酸 0.17 g (1.06 mmol)溶于 10 mL H_2O 中,搅拌 2 h 后,将悬浮液封入内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,填充度 70%,最后将反应釜置于 180 °C 的烘箱内保温。3 d 后停止加热。自然冷却至室温,于釜底析出蓝绿色长方柱状晶体,用蒸馏水洗涤后自然干燥。元

素分析符合化学式 $[\text{Ni}(4,4'\text{-bpy})(\text{L})_2]$,计算值(%):C: 62.83, H: 3.77, N: 10.47; 测定值(%):C: 60.43, H: 3.77, N: 9.97。

1.3 晶体结构测定

选取大小为 0.214 mm × 0.194 mm × 0.124 mm 的单晶,在 APEX CCD II 型单晶衍射仪上收集衍射数据,采用 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$),在 $2.03^\circ \leq \theta \leq 28.30^\circ$ 范围内以 ω 扫描方式共收集到 8 889 个数据,其中独立衍射点 2 935 个 $[R(\text{int}) \geq 0.024\,3]$, 2 442 个 $[F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)]$ 可观察衍射点用于结构修正,衍射强度数据经 L_p 因子和经验吸收校正。全部非氢原子和氢原子采用直接法获得,非氢原子坐标及其各向异性温度因子采用全矩阵最小二乘法修正。主要晶体学数据列于表 1。 $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.051\,8P)^2+0.76P]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ 。最后一轮修正的 S 值为 1.083, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$ 为 3.934,差值 Fourier 上的最大残余峰 $\Delta\rho_{\text{max}}=573\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$,最小残余峰 $\Delta\rho_{\text{min}}=-230\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。所有计算使用 SHELX-97 程序^[6,7],在 Pentium IV 300 机上进行。

CCDC:252833。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of compound

Empirical formula	$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{NiO}_4$	$F(000)$	1 104
Formula weight	525.19	Crystal size / mm	$0.21 \times 0.19 \times 0.12$
Temperature / K	293(2)	range of θ / (°)	2.03 to 28.30
Wavelength / nm	0.071 073	Limiting indices	$-27 \leq h \leq 30, -15 \leq k \leq 12, -12 \leq l \leq 12$
Crystal system	Monoclinic	Reflections collected / unique	8 889 / 2 935 $[R(\text{int})=0.0243]$
Space group	$C2/c$	Completeness to $\theta=28.30$	99.40%
a / nm	2.300 2(5)	Max. and min. transmission	0.9039 and 0.8401
b / nm	1.129 1(2)	Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
c / nm	0.973 96(19)	Data / restraints / parameters	2 935 / 0 / 211
β / (°)	109.85(3)	Goodness-of-fit on F^2	1.083
Volume / nm^3	2.379 2(8)	R indices $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1=0.032\,2, wR_2=0.085\,8$
Z	4	R indices (all data)	$R_1=0.040\,7, wR_2=0.088\,8$
D_{cal} / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.494	Extinction coefficient	0.000 0(3)
μ / mm^{-1}	0.86	Largest diff. peak and hole / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	573 and -230

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

标题化合物的红外光谱主要特征峰的归属为: 1 328 cm^{-1} 、3 237.61 cm^{-1} 为氮杂芳环 C-N 键及其 N-H 键的伸缩振动吸收, 3 082.82 cm^{-1} 、3 053.70 cm^{-1} 为芳环上 C-H 伸缩振动吸收, 1 605.87 cm^{-1} 、1 558.09

cm^{-1} 、1 524.10 cm^{-1} 、1 486.56 cm^{-1} 为芳环骨架振动吸收。与吡啶甲酸的红外光谱图比较, 原羧基上的羰基(CO)吸收峰(1 715.60 cm^{-1})已转化为羧酸根阴离子($-\text{COO}^-$)的非对称伸缩振动吸收 1 558 cm^{-1} 和对称伸缩振动吸收 1 417.7 cm^{-1} , 说明羧基($-\text{COOH}$)已转化为羧酸根阴离子($-\text{COO}^-$), 并已与中心 Ni 原子配位; 又由于羧基 O 原子的配位使吡啶氮杂芳环上的 N-

H键的伸缩振动特征峰的波数,由 3362.05 cm^{-1} 移向了 3237.61 cm^{-1} ,位移值为 124.44 cm^{-1} 。

2.2 差热-热重分析

差热-热重分析采用氧气气氛,升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,标题配合物样品的 TG 曲线显示,在 $360\sim 480\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间一次性失重 83.390% ,对应于失去全部配体(失去 1 个 $4,4'\text{-bpy}$ 分子,2 个吡啶甲酸根离子,同时 Ni(II)被氧化为 Ni_2O_3),与理论值 84.555% 接近;残余固体 16.61% ,与 Ni_2O_3 的理论值 15.452% 接近,造成少量误差的原因可能是样品表面粘有少量 NiCO_3 所至。样品的 DTA 曲线还表明,在 $400\sim 480\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内,有一个较大的放热峰,这主要是被分解出来的有机配体燃烧和 Ni(II)氧化为 Ni_2O_3 引起的。差热-热重分析表明,标题配合物具有较高的热稳定性。

2.3 晶体结构

标题配位聚合物 $[\text{Ni}(\mu\text{-}4,4'\text{-bpy})_{2/2}(\mu\text{-O},\text{O}'\text{-L})_{4/2}]$ (HL=2-indolyl-formic acid)的主要键长和键角见表 2,晶体结构见图 1 和图 2。晶体结构分析表明,该配合物是由 $4,4'$ -联吡啶和吡啶甲酸两种桥联配体桥联 Ni 原子形成的二维配位聚合物。其中每个 Ni 原子与两个不同的 $4,4'$ -联吡啶的 2 个 N 原子和 4 个不同的吡啶甲酸根的 4 个 O 原子配位,构成了稍有畸变的六配位(NiN_2O_4)八面体配位环境。每个 $4,4'$ -联吡啶桥联 2 个 Ni 原子,形成了沿[010]方向无限延伸的一维聚合链。其键长和键角为 $d(\text{Ni}-\text{N})=0.2088(2)\sim 0.2111(2)\text{ nm}$, $\angle(\text{N}(1)-\text{Ni}(1)-\text{N}(2))=180.000(1)^{\circ}$,说明轴向的 2 个 N 原子与中心 Ni 原子在同一直线上。每四个吡啶甲酸的甲酸根离子,以相同的 O-C-O 三原子二齿甲酸根桥,桥联 2 个 Ni 原子,其键长、键角为 $d(\text{Ni}(1)-\text{O})=0.2065(1)\sim 0.2091(1)\text{ nm}$, $\angle(\text{O}-\text{Ni}(1)-\text{O})=86.21(3)^{\circ}\sim 174.34(7)^{\circ}$,进一步构成了沿[011]两个

方向无限延伸的二维聚合层平面。平面内,存在无数个大小相等的长方形小孔,长边是由扭角为 70° 的不在同一平面上的 $4,4'$ -联吡啶的两个吡啶环组成,其边长为 $d(\text{Ni}(1)-\text{Ni}(1)^{\#3})=1.1291(2)\text{ nm}[\#3:x,1+y,z]$,短边由 4 个 O-C-O 三原子桥组成,其边长为 $d(\text{Ni}(1)-\text{Ni}(1)^{\#6})=0.4901(1)\text{ nm}[\#6:1-x,1-y,1-z]$ 。短边上的 4 个吡啶环,均匀分布在聚合平面层的两侧,由于空间位阻的原因,形成了山羊角态势,其扭角为: $\angle(\text{C}(11)-\text{Ni}(1)-\text{C}(11)^{\#7})=75.58(4)^{\circ},[\#7:1-x,1-y,1-z]$ 。沿[100]方向,二维平面之间象棒头拉链一样,把平面与平面紧密地镶嵌在一起,形成了坚固的三维结构,层与层之间的距离约为 1.08 nm , $d(\text{Ni}(1)-\text{C}(6))$

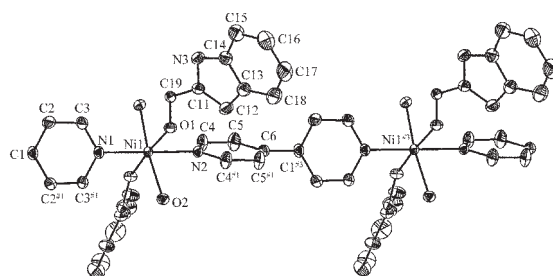


图 1 标题化合物沿[010]方向的结构图(50% probability)

Fig.1 Structure of title compound along [010] direction

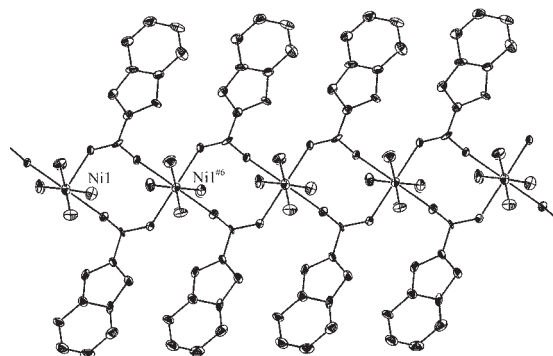


图 2 标题化合物沿[001]方向的结构图

Fig.2 Structure of title compound along [001] direction

表 2 主要键长和键角

Table 2 Bond lengths (nm) and angles ($^{\circ}$)

Ni(1)-O(1)#1	0.206 53(14)	Ni(1)-O(1)	0.206 53(14)	Ni(1)-N(1)	0.208 8(2)
Ni(1)-O(2)#1	0.209 06(13)	Ni(1)-O(2)	0.209 06(13)	Ni(1)-N(2)	0.211 1(2)
O(1)#1-Ni(1)-O(1)	174.34(7)	O(1)#1-Ni(1)-N(1)	92.83(3)	O(1)-Ni(1)-N(1)	92.83(3)
O(1)#1-Ni(1)-O(2)#1	87.20(5)	O(1)-Ni(1)-O(2)#1	92.43(5)	N(1)-Ni(1)-O(2)#1	93.79(3)
O(1)#1-Ni(1)-O(2)	92.43(5)	O(1)-Ni(1)-O(2)	87.20(5)	N(1)-Ni(1)-O(2)	93.79(3)
O(2)#1-Ni(1)-O(2)	172.42(7)	O(1)#1-Ni(1)-N(2)	87.17(3)	O(1)-Ni(1)-N(2)	87.17(3)
N(1)-Ni(1)-N(2)	180.000(1)	O(2)#1-Ni(1)-N(2)	86.21(3)	O(2)-Ni(1)-N(2)	86.21(3)

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

#8=1.086 2 nm), [#8:1.5- x , 1.5- y , 1- z]。这一晶体结构的独特之处,一是配体 4,4-联吡啶和吡啶甲酸的甲酸根离子分别沿 b 和 c 两个方向桥联中心 Ni 原子,构成了有许多大小为 0.490 3(3)×1.129 1(2) nm² 的微孔组成的二维平面;二是晶体结构坚固且不含溶剂分子和结晶水,具有较高的热稳定性;三是镍(II)配位聚合物中成功地引入了吡啶环,是否潜在某些生物、医药等功能还有待于进一步研究。

参考文献:

- [1] Makoto Fujita, Yoon Jung Kwon, Satoru Washizu, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, **116**:1151~1152
- [2] Huang Songping D, Xiong Ren-Gen, Han Jiande, et al. *J. Inorganica Chimica Acta*, **1999**, **294**:95~98
- [3] JIN Jing(金 晶), NIU Shu-Yun(牛淑云), YANG Zhong-Zhi(杨忠志), et al. *J. Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chin. Univ.)*, **2004**, **25**(3):418~420
- [4] Zheng Y Q, Kong Z P, Lin J L. *J. Z. Kristallogr. NCS*, **2002**, **217**:195~196
- [5] Ying E B, Zheng Y Q, Zhou Q Q. *J. Z. Kristallogr. NCS*, **2004**, **219**:65~66
- [6] SHEN Liang(沈 良), WANG Hua-Tong(王华彤), ZHANG Yi-Jian(张义建). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**, **20**(7):857~859