



一维链状配位聚合物 $[\text{Cu}_3(\text{TFSSB})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$ 的合成和晶体结构

刘志敏 蒋毅民* 蔡金华

(广西师范大学化学化工学院, 桂林 541004)

关键词: 配位聚合物; 晶体结构; 牛磺酸缩-3-醛基水杨酸席夫碱

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)05-0733-03

Synthesis and Crystal Structure of Coordination Polymer [$\text{Cu}_3(\text{TFSSB})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] $_n$ with 1D Chain

LIU Zhi-Min JIANG Yi-Min* CAI Jin-Hua

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Normal University, Guilin 541004)

Abstract: The title complex $[\text{Cu}_3(\text{TFSSB})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$ (TFSSB=taurine 3-formylsalicylic schiff base) was synthesized by TFSSB and copper(II) acetate monohydrate in ethanol solution and the crystal structure was determined by X-ray diffraction method. The crystal belongs to monoclinic system, space group $P2_1/n$, with cell parameters: $a=0.927\ 9(6)$ nm, $b=1.173\ 0(2)$ nm, $c=1.471(2)$ nm, $\beta=106.96(2)^\circ$, and $V=1.531(2)$ nm³, $Z=2$, $D_c=1.890$ g·cm⁻³, $\mu=2.291$ mm⁻¹, $F(000)=882$, $R_1=0.025\ 9$, $wR_2=0.065\ 9$. The Cu1 is five-coordinate, the Cu2 is four-coordinate. CCDC: 253298.

Key words: coordination polymer; crystal structure; taurine 3-formylsalicylic schiff base

0 引言

近年来,配位聚合物的合成、结构和性质研究引起了化学工作者的极大兴趣。本课题组研究发现牛磺酸席夫碱有多种配位方式,其中的磺酸基可以作为桥联配体形成多核配合物^[1],也可以与席夫碱亚氨基N一起作为螯合配体配位^[2,3],还可能不参与配位而参与形成分子间弱相互作用将配合物组装成超分子。3-醛基水杨酸是一种重要的有机配体,很容易形成双核、多核配合物^[4],它的牛磺酸席夫碱配合物未见报道。本文通过牛磺酸和3-醛基水杨酸合成了牛磺酸缩-3-醛基水杨酸席夫碱配体,与Cu形成了一维链状配位聚合物 $[\text{Cu}_3(\text{TFSSB})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$,并且获得了单晶,测定了其结构。

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

Shimadzu IR-408 型红外光谱仪。晶体结构测定采用 Siemens Smart-CCD 单晶衍射仪。

Elementar Vario EL 元素分析仪。

牛磺酸(生化试剂) 湖州生物化学有限公司生产;醋酸铜、水杨酸、六次甲基四胺、氯化钡、盐酸、氢氧化钠均为分析纯产品。

1.2 配合物的合成

1.2.1 3-醛基水杨酸的合成

参考文献^[5]方法:用水杨酸和六次甲基四胺在水中回流进行合成,产品为淡肉色针状晶体,熔点178~179℃,文献值179℃。

收稿日期:2004-09-06。收修改稿日期:2004-12-30。

广西自然科学基金(No.0339034),广西高校科研基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail:luckzhmliu@163.com

第一作者:刘志敏,女,25岁,硕士研究生;研究方向:配位化学。

1.2.2 牛磺酸缩-3-醛基水杨酸席夫碱(TFSSB)的合成

2 mmol 牛磺酸和 2 mmol KOH 溶于 10 mL 无水甲醇,滴到含 10 mL 等摩尔稍过量的 3-醛基水杨酸的无水甲醇溶液中。室温下搅拌反应 2 h,冷却,过滤。所得黄色固体用无水甲醇重结晶。依次用无水甲醇,无水乙醚洗涤,真空干燥。产率 70%。

1.2.3 标题配合物的合成

将 1 mmol $\text{Cu}(\text{AC})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 10 mL 无水乙醇中,逐滴滴入到含 1 mmol TFSSB 的 10 mL 无水乙醇中,水浴下反应 6 h,冷却过滤。滤液在室温下自然挥发,数天后得深蓝色柱状单晶。化学式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Cu}_3\text{N}_2\text{O}_{20}\text{S}_2$,元素分析值(括号内为计算值,%)C 27.56 (27.57);H 3.26 (3.24);N 3.21 (3.22);Cu 21.86 (21.88);S 7.33(7.36)。

1.3 配合物的晶体结构分析

选取大小为 0.45 mm × 0.35 mm × 0.20 mm 的单晶置于 Siemens Smart-CCD 衍射仪上,用石墨单色化的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$),在 $2.26^\circ \leq \theta \leq 27.48^\circ$ 范围内以 ω 扫描方式共收集衍射强度数据 11 524 个,其中独立衍射点 3 511 个。 $I>2\sigma$ 的可观察衍射点 3 320 个用于结构计算。全部强度数据均经

过 L_p 因子和经验吸收因子校正。晶体结构由直接法解出,配位水与结晶水的 H 原子由差值 Fourier 合成得到,其它氢原子坐标由理论加氢程序确定。全矩阵最小二乘法精修基于 F^2 ,精修参数数目为 270 个。最终偏离因子 $R_1=0.025\,9$, $wR_2=0.065\,9$, $\text{GOF}=1.062$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.000$, $\Delta\rho_{\text{max}}=781\text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$, $\Delta\rho_{\text{min}}=-360\text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$ 。

CCDC:253298。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

用 KBr 压片法测定了标题化合物的红外光谱($400\sim4\,000\text{ cm}^{-1}$) $\nu(\text{O-H})$, $3\,454.79$; $\nu(\text{C=N})$, $1\,640.75$; $\nu(\text{C=O})$, $1\,597.40$; $\nu(\text{SO}_3)$, $1\,197.41$, $1\,160.17$, $1\,041.71$ 。

2.2 晶体结构描述

晶体结构分析表明:标题化合物为单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群,晶胞参数: $a=0.927\,9(6)\text{ nm}$, $b=1.173\,0(2)\text{ nm}$, $c=1.471(2)\text{ nm}$; $\beta=106.96(2)^\circ$ 。 $V=1.531(2)\text{ nm}^3$, $Z=2$, $D_c=1.890\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu=2.291\text{ mm}^{-1}$, $F(000)=882$, $R_1=0.025\,9$, $wR_2=0.065\,9$ 。标题化合物的主要键长和键角列于表 1,图 1 为标题化合物的分子结构图。

表 1 标题配合物的部分键长和键角

Table 1 Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) of the title complex

N(1)-Cu(1)	0.194 38(19)	Cu(1)-O(5)#1	0.193 52(16)	Cu(2)-O(1)	0.193 7(3)
S(1)-O(6)	0.145 49(19)	Cu(1)-O(5)	0.195 77(14)	Cu(2)-O(1)#2	0.193 7(3)
S(1)-O(7)	0.146 14(17)	Cu(1)-Cu(1)#1	0.301 36(7)	Cu(2)-O(2)#2	0.193 96(15)
S(1)-O(8)	0.146 54(15)	O(5)-Cu(1)#1	0.193 52(17)	Cu(2)-O(2)	0.193 96(15)
Cu(1)-O(3)	0.192 06(15)	Cu(1)-O(4)	0.240 9(4)		
O(3)-Cu(1)-O(5)#1	92.95(6)	O(5)#1-Cu(1)-O(4)	91.23(6)	O(1)-Cu(2)-O(1)#2	180.000(1)
O(3)-Cu(1)-N(1)	94.99(7)	N(1)-Cu(1)-O(4)	90.37(7)	O(1)-Cu(2)-O(2)#2	89.63(7)
O(5)#1-Cu(1)-N(1)	171.82(6)	O(5)-Cu(1)-O(4)	92.19(6)	O(1)#2-Cu(2)-O(2)#2	90.37(7)
O(3)-Cu(1)-O(5)	170.31(5)	O(3)-Cu(1)-Cu(1)#1	132.33(5)	O(1)-Cu(2)-O(2)	90.37(7)
O(5)#1-Cu(1)-O(5)	78.55(6)	O(5)#1-Cu(1)-Cu(1)#1	39.55(4)	O(1)#2-Cu(2)-O(2)	89.63(7)
N(1)-Cu(1)-O(5)	93.37(7)	N(1)-Cu(1)-Cu(1)#1	132.36(5)	O(2)#2-Cu(2)-O(2)	180.0
O(3)-Cu(1)-O(4)	92.64(6)	O(5)-Cu(1)-Cu(1)#1	39.00(4)	C(10)-O(3)-Cu(1)	127.79(13)
Cu(1)#1-O(5)-Cu(1)	101.45(6)	O(4)-Cu(1)-Cu(1)#1	92.21(4)	C(9)-O(5)-Cu(1)	128.53(12)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1: $-x+2, -y+2, -z+1$; #2: $-x+2, -y+1, -z+1$ 。

从图 1 可见,该配合物的结构单元是由 2 个 TFSSB 配体、4 个配位水和 3 个 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子组成。其中 2 个 TFSSB 配体、2 个配位水和 2 个 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子形成一个中心对称的双核铜单元,而另一个 Cu 将 2 个中心对称的双核铜单元连接,形成一维无限链状

配位聚合物(图 2)。在双核铜单元中,两个 TFSSB 配体通过反对称形成了中心对称构型,该中心是 Cu(1) 与 Cu(1A),O(5) 与 O(5A) 的连线交点, $\angle \text{O}(3)\text{-Cu}(1)\text{-O}(5\text{A})$ (92.95°), $\angle \text{O}(5\text{A})\text{-Cu}(1)\text{-O}(5)$ (78.55°), $\angle \text{O}(5)\text{-Cu}(1)\text{-N}(1)$ (93.37°), $\angle \text{N}(1)\text{-Cu}(1)\text{-O}(3)$ (94.99°) 之和为

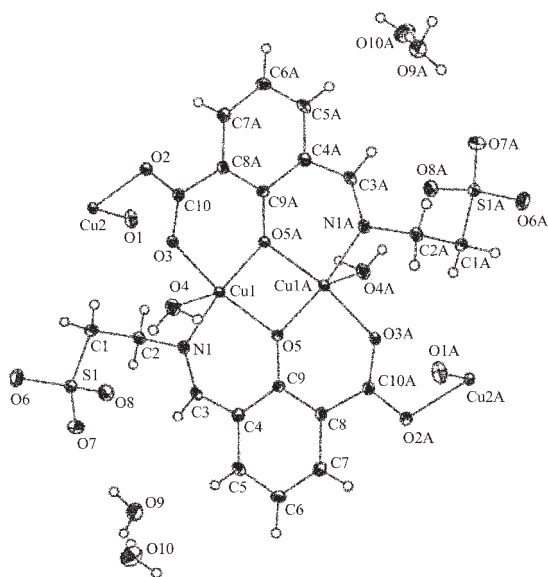


图1 配合物分子的晶体结构图

Fig.1 Crystal structure of the complex

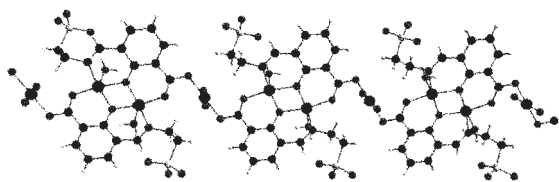


图2 配合物的一维链状结构

Fig.2 One-dimensional chain structure of complex

359.86°(接近 360°),说明 N(1),O(5),O(5A),和 O(3)四个原子共平面性较好。Cu(1)与 Cu(1A) 的配位环境相同,均为五配位的四方锥结构,锥底是由 Cu(1)与 N(1),O(5),O(5A),和 O(3)组成的。2个氧 O(3),O(5A),来自于一个 TFSSB 的酚基氧和羧基氧;N (1),O(5),来自于另一个 TFSSB 的席夫碱氮和酚基氧。而锥顶是配位水提供的氧原子 O(4),Cu (1)-O (4) 键长为 0.240 9(4) nm,比锥底的 4 个键要长,Cu(1)-O(3),Cu(1)-O(5),Cu(1)-O(5A)和 Cu(1)-N(1)的键长分别为 0.192 06(15) nm,0.195 77(14) nm,0.193 52(16) nm 和 0.194 38(19) nm。说明水的配位能力弱一些。由于配位水的氧在锥顶,从而形成一个四方锥结构。双核铜单元中的 2 个 Cu 原子,Cu (1) 与 Cu (1A)是由酚基氧桥联。而另一个 Cu(2)原子则采用的是四配位的形式,形成了平面四边形,2 个氧 O(1),O(1B)是由 2 个配位水提供的,另两个氧 O(2),O(2B)来自 2 个结构单元的 TFSSB 的羧基氧,把 2 个结构单元连接起来,从而无限延伸,形成一个一维无限链状配

位聚合物。Cu(2)-O(1),Cu(2)-O(1A)的键长相等,为 0.193 7(3) nm。Cu(2)-O(2),Cu(2)-O(2A)的键长相等,为 0.193 96(15) nm。 $\angle \text{O}(1)\text{-Cu}(2)\text{-O}(2\text{B})$ (89.63°), $\angle \text{O}(2\text{B})\text{-Cu}(2)\text{-O}(1\text{B})$ (90.37°), $\angle \text{O}(1\text{B})\text{-Cu}(2)\text{-O}(2)$ (89.63°), $\angle \text{O}(2)\text{-Cu}(2)\text{-O}(1)$ (90.37°),总和为 360°。表明 O(1),O(1B),O(2),O(2B)四个原子在同一平面。

配合物的二维层状结构如图 3 所示,Cu(1)与另一条链的磺酸基中 O(6D)的键长为 0.283 3(4) nm,(M-O 键长在 0.225~0.33 nm),Hathaway^[6]称之为部分配位,是一种弱的共价作用,也说明磺酸基中氧的配位能力相对较弱。Cu(1A)与另一边一条链的磺酸基中 O(6F)也形成一个弱的配位键,这样形成了二维的无限层状结构。相间隔的两条链是成平行的结构。

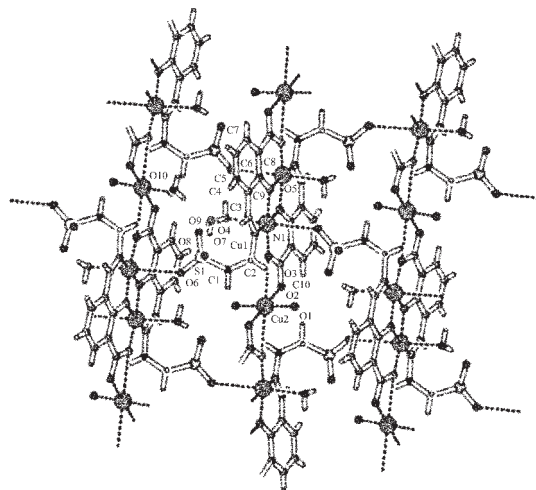


图3 配合物的二维层状结构

Fig.3 Two-dimensional layer structure of the complex

参考文献:

- [1] JIANG Yi-Min(蒋毅民), ZHANG Shu-hua(张淑华), XU Qing (徐庆), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2003**, **61**(4):573~577
- [2] ZENG Ju-Lan, JIANG Yi-Min, YU Kai-Bei. *Acta Cryst Section E*, **2003**, **E**(59):1137~1139
- [3] JIANG Yi-Min(蒋毅民), ZHANG Shu-hua(张淑华), ZHOU Zhong-Yuan(周忠远), et al. *Jiegou Huaxue(Chinese J. Struct. Chem.)*, **2003**, **22**(1):89~92
- [4] Tanaka M, Okawa H, Tamura T, et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1974**, **47**(7):1669~1672
- [5] Dufe J C, et al. *J. Chem. Soc.*, **1932**.1987
- [6] Procter I M, Hathaway B J, Nicholls P J. *J. Chem. Soc. A*, **1968**:1678~1684