



配位聚合物 $\{[\text{Zn}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{ON})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ 的合成、晶体结构及表征

马卫兴^{1,2} 高健¹ 钱保华^{1,2} 许兴友^{1,2} 陆路德^{*1} 杨绪杰¹ 汪信¹ 宋海斌³

(¹南京理工大学材料化学实验室, 南京 210094)

(²淮海工学院化学工程系, 连云港 222005)

(³南开大学化学学院, 天津 300071)

关键词: $\text{Zn}(\text{II})$ 配合物; 配位聚合物; 谱学表征; 晶体结构

中图分类号: O614.24[†]

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)05-0749-04

Synthesis, Crystal Structure and Spectral Characterization of Coordination Polymer $\{[\text{Zn}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{ON})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$

MA Wei-Xing^{1,2} GAO Jian¹ QIAN Bao-Hua^{1,2} XU Xing-You^{1,2} LU Lu-De^{*1}

YANG Xu-Jie¹ WANG Xin¹ SONG Hai-Bin³

(¹Materials Chemistry Laboratory, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094)

(²Dept. of Chemical Technology, Huaihai Institute of Technology, Lianyungang 222005)

(³College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract: new coordination polymer $\{[\text{Zn}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{ON})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ was synthesized based on the reaction of zinc(II) trifluoroacetate and 3-hydroxypyridine ($\text{C}_5\text{H}_5\text{ON}$) in methanol medium for the first time. The structure of the coordination polymer was confirmed by IR, ^1H NMR, elemental analysis and thermal analysis. The crystal structure of the coordination polymer was also determined by X-ray single crystal diffraction. The crystal belongs to monoclinic system with space group $P2_1/m$, and crystallographic data of the coordination polymer are: $a=0.863\ 1(4)$ nm, $b=0.717\ 7(3)$ nm, $c=1.116\ 4(5)$ nm, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=107.542(6)^\circ$, $V=0.659\ 4(5)$ nm³; $D_c=2.037$ g·cm⁻³; $Z=2$; $F(000)=400$; $\mu=1.969$ mm⁻¹. Zinc(II) atom lies at the center of an octahedron formed by the coordination of zinc atom and six O atoms which come from four different trifluoroacetate ions and two different 3-hydroxypyridine molecules where each trifluoroacetate ion and 3-hydroxypyridine are coordinated to two different zinc ions to form coordination polymer. CCDC: 253909.

Key words: $\text{Zn}(\text{II})$ complex; coordination polymer; spectral characterization; crystal structure

配位聚合物具有新颖独特的拓扑学结构, 可以形成无限的一维、二维或三维周期性有序结构, 往往提供大批具有潜在应用价值的新物质, 因此在材料科学与催化等领域有着广泛的应用前景, 已引起人

们的浓厚兴趣^[1-3]。羧酸根由于具有多种多样的配位方式而在配位化学的研究中得到广泛应用^[4,5], 以羧酸根作为桥连基团可以得到一些具有特殊性质的配位聚合物^[6], 以 4,4'-联吡啶为桥连基团同样可以得

收稿日期: 2004-09-27。收修改稿日期: 2004-12-09。

国家自然科学基金资助项目(No.50373019)、江苏省自然科学基金资助项目(No.BK2003097)、江苏省高校自然科学基金计划资助项目(No.01KJB150011)及淮海工学院学科基金资助项目(No.XK200310)。

*通讯联系人。E-mail: Lulude@mail.njust.edu.cn

第一作者: 马卫兴, 男, 39岁, 教授, 博士研究生, 研究方向: 生物无机与生化分析。

到配位聚合物^[7-10]。

3-羟基吡啶是吡啶的一种衍生物,是重要的工业原料,是有机合成、医药中间体及高效催化剂,其吡啶环上芳氮原子和酚羟基上的氧原子均有孤对电子,应具有良好的配位性能。本文选择带有羟基的3-羟基吡啶(C_5H_5ON),利用酚羟基上具有两对孤对电子的氧原子作为架桥配位原子,同时选择具有架桥配位作用的羧酸根作为配位原子,首次以三氟乙酸锌及3-羟基吡啶为原料在甲醇介质中反应,合成了新颖混配配位聚合物 $[[Zn(CF_3COO)_2(C_5H_5ON)] \cdot H_2O]_n$,用元素分析、红外光谱、核磁共振氢谱和热重分析进行了谱学表征,培养了该混配配位聚合物的单晶,并通过单晶 X-射线衍射首次获得了其晶体结构。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

配位聚合物的元素分析由 Perkin Elmer 2400 型元素分析仪测定;化合物的红外光谱由 Spectrum One B 型付立叶红外光谱仪测定(溴化钾压片); 1H NMR 由 Bruker DRX-300MHz 型超导核磁共振仪测定(D_2O 为溶剂, TMS 为内标);晶体结构由 Siemens Smart-1000 型 CCD 衍射仪测定;热重分析在 Shimadzu TGA-50 型热重分析仪上测得(升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 气氛 N_2 气, $20\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)。三氟乙酸锌为分析纯试剂,3-羟基吡啶及溶剂为化学纯试剂。

1.2 配位聚合物的合成

准确称取 0.582 g (2 mmol) 三氟乙酸锌及 0.1902 g (2 mmol) 3-羟基吡啶置于 100 mL 圆底烧瓶中,加入 20 mL 甲醇,加热回流 3 h ,得无色透明溶液。该溶液在室温下缓慢挥发, 10 d 后得到无色的短柱状单晶,它可直接用于 X-射线。产率 85% 。元素分析按 $C_9H_7F_6NO_6Zn$ 计算的理论值 (%):C 26.72 ;H 1.74 ;N 3.46 ;测定值 (%):C 26.52 、 26.60 ;H 1.76 、 1.78 ;N 3.41 、 3.43 。IR(KBr 压片, cm^{-1}): 3580ms , 2990ms , 2845ms , 1687s , 1611s , 1555ms , 1463w , 1352ms , 1309ms , 1268ms , 1206s , 1152s , 893w , 844ms , 795s , 725s , 681ms , 621w , 575w , 524w 。 1H NMR(溶剂为 D_2O , δ ppm): 4.67 (溶剂峰), $7.29(2H)$, $7.76(2H)$ 。

1.3 晶体结构测定

选取尺寸为 $0.20\text{ mm} \times 0.16\text{ mm} \times 0.14\text{ mm}$ 单晶置于 Siemens Smart-1000 型 CCD 衍射仪上在 $293(2)\text{ K}$ 条件下收集衍射数据(Smart 程序),光源为

经石墨单色化的 Mo $K\alpha$ 线($\lambda=0.071\text{ 073 nm}$),扫描方式为 ω - 2θ ,共收集到 3810 个衍射点,其中独立衍射点 1447 个($R_{\text{int}}=0.0251$)。 1208 个可观测点 [$I>2\sigma(I)$] 用于晶体结构解析,收集到的衍射数据还原(SAINT)后作吸收校正 (SADABS 程序)。晶体结构采用 SHELXS-97 程序由直接法解出^[11]。非氢原子经全矩阵最小二乘法精修,氢原子由理论计算确定。有关晶体学数据详见表 1。

表 1 配位聚合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of the coordination polymer

Empirical	$C_9H_7F_6NO_6Zn$
Formula weight	404.53
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/m$
a/nm	$0.863\text{ 1}(4)$
b/nm	$0.717\text{ 7}(3)$
c/nm	$1.116\text{ 4}(5)$
$\beta/^\circ$	$107.542(6)$
V/nm^3	$0.659\text{ 4}(5)$
Z	2
$D_c/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	2.037
$\mu(\text{Mo } K\alpha)/\text{mm}^{-1}$	1.969
$F(000)$	400
θ range for data collection / $^\circ$	$2.47\sim 26.39$
Index range	$-10 \leq h \leq 10$, $-5 \leq k \leq 8$, $-13 \leq l \leq 13$
Reflections collected / unique	$3\text{ 810} / 1\text{ 447}$
Observed data ($I>2\sigma(I)$)	1 208
$R(\text{int})$	0.025 1
R_1, wR_2 ($I>2\sigma(I)$)	$0.027\text{ 9}, 0.0646$
R_1, wR_2 (all data)	$0.037\text{ 0}, 0.068\text{ 4}$
GOF	1.046
Largest diff. peak and hole / ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	470 and -356

CCDC:253909。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱表征

在该混配配位聚合物的红外光谱中,在 3580 cm^{-1} 附近中等强度的吸收峰为游离羟基(如配合物分子中吡啶环上的羟基及水分子上的羟基)的伸缩振动; 1611 、 1555 和 1463 cm^{-1} 的吸收峰为配合物中吡啶环的骨架振动峰; 1687 cm^{-1} 处的强吸收峰为三氟乙酸根上 $C=O$ 键的特征的吸收峰,在 1392

cm^{-1} 处的中强吸收峰是羧基的对称伸缩振动峰;在 $1\,152$ 、 $1\,206\text{ cm}^{-1}$ 处的强吸收峰说明配合物中有 C-F 键存在; 844 、 795 、 725 和 681 cm^{-1} 处的吸收峰可指派为该配合物中 3-羟基吡啶环上 C-H 键的面外弯曲振动峰。

2.2 核磁共振氢谱表征

在该配位聚合物的核磁共振氢谱中, 4.67 、 7.29 、 7.76 ppm 处分别出现核磁共振氢谱峰, 其中 4.67 ppm 处为 D_2O 溶剂峰, 另外 2 组氢谱峰积分面积比为 $1:1$, 均为配合物中配体 3-羟基吡啶芳环上 C-H 的质子峰, 其中 7.29 ppm 处的氢谱峰为 3-羟基吡啶芳环上与羟基相邻的 2 个 C-H 键的质子峰, 7.76 ppm 的氢谱峰是 3-羟基吡啶芳环上剩余的 2 个 C-H 键的质子峰。由于实验中使用了 D_2O 作溶剂, 其与配合物中的活性氢发生交换反应, 故在核磁共振氢谱中未出现该配合物中的活性氢(如配体 3-羟基吡啶上酚羟基和分子中包裹的水分子)的质子峰。

2.3 热重分析

热重分析从室温做到 $800\text{ }^\circ\text{C}$, 配合物 1 从 $102.75\text{ }^\circ\text{C}$ 开始失重, 到 $624\text{ }^\circ\text{C}$ 失重 82.64% , 与分子中完全失去三氟乙酸根、3-羟基吡啶及水相对应(计算值 83.84%), 说明此时配合物已完全分解, 最后剩余锌。失重过程中在 $154.34\text{ }^\circ\text{C}$ 附近先失去 3-羟基吡啶分子; 在 $263.66\text{ }^\circ\text{C}$ 附近再失去水分子; 在 $373.86\text{ }^\circ\text{C}$ 附近再失去三氟乙酸根; 最终残余物为锌 Zn。

2.4 配位聚合物的晶体结构

配位聚合物的结构如图 1 所示, 主要键长和键角列于表 2 中。由图 1 可知, 混配配位聚合物 $\{[\text{Zn}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{ON})](\text{H}_2\text{O})\}_n$ 是一个电中性配合物, 配合物单元中存在有二种不同类型的配体, 其中一种为不带电荷的 3-羟基吡啶, 另外一种是三氟乙酸根。有趣的是在该混配配位聚合物中配体 3-羟基吡啶上的氮原子未参与配位, 每个配合物单元中中心锌离子的配位构型为六氧配位的变形八面体构

表 2 配位聚合物的部分键长及键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) of the coordination polymer

Zn(1)-O(3)	0.205 48(18)	O(3)-C(8)	0.122 2(2)	C(7)-F(2)	0.128 7(5)
Zn(1)-O(3)#1	0.205 48(18)	N(1)-C(1)	0.132 5(5)	C(7)-F(1)	0.131 4(3)
Zn(1)-O(1)#1	0.209 39(13)	N(1)-C(5)	0.133 1(5)	C(7)-F(1)#3	0.131 4(3)
Zn(1)-O(1)	0.209 39(13)	C(1)-C(2)	0.139 0(5)	C(8)-O(3)#3	0.122 2(2)
Zn(1)-O(2)	0.211 60(18)	C(2)-C(3)	0.137 7(5)	C(8)-C(9)	0.153 2(5)
Zn(1)-O(2)#1	0.211 60(18)	C(3)-C(4)	0.137 0(6)	C(9)-F(4)#3	0.130 9(3)
O(1)-C(2)	0.132 1(4)	C(4)-C(5)	0.136 0(6)	C(9)-F(4)	0.130 9(3)
O(1)-Zn(1)#2	0.209 39(13)	C(6)-O(2)#3	0.122 8(2)		
O(2)-C(6)	0.122 8(2)	C(6)-C(7)	0.153 6(5)		
O(3)-Zn(1)-O(3)#1	180.0	C(2)-O(1)-Zn(1)	119.29(6)	F(2)-C(7)-F(1)#3	107.8(3)
O(3)-Zn(1)-O(1)#1	88.84(8)	Zn(1)#2-O(1)-Zn(1)	117.95(10)	F(1)-C(7)-F(1)#3	104.5(4)
O(3)#1-Zn(1)-O(1)#1	91.16(8)	C(6)-O(2)-Zn(1)	132.89(19)	F(2)-C(7)-C(6)	110.3(3)
O(3)-Zn(1)-O(1)	91.16(8)	C(8)-O(3)-Zn(1)	133.73(18)	F(1)-C(7)-C(6)	113.1(2)
O(3)#1-Zn(1)-O(1)	88.84(8)	C(1)-N(1)-C(5)	122.8(3)	F(1)#3-C(7)-C(6)	113.1(2)
O(1)#1-Zn(1)-O(1)	180.0	N(1)-C(1)-C(2)	121.3(3)	O(3)-C(8)-O(3)#3	130.9(3)
O(3)-Zn(1)-O(2)	91.21(8)	O(1)-C(2)-C(3)	123.7(3)	O(3)-C(8)-C(9)	114.51(16)
O(3)#1-Zn(1)-O(2)	88.79(8)	O(1)-C(2)-C(1)	120.3(3)	O(3)#3-C(8)-C(9)	114.51(16)
O(1)#1-Zn(1)-O(2)	86.68(8)	C(3)-C(2)-C(1)	116.1(3)	F(3)-C(9)-F(4)#3	107.3(3)
O(1)-Zn(1)-O(2)	93.32(8)	C(4)-C(3)-C(2)	121.0(4)	F(3)-C(9)-F(4)	107.3(3)
O(3)-Zn(1)-O(2)#1	88.79(8)	C(5)-C(4)-C(3)	120.5(4)	F(4)#3-C(9)-F(4)	105.3(3)
O(3)#1-Zn(1)-O(2)#1	91.21(8)	N(1)-C(5)-C(4)	118.2(4)	F(3)-C(9)-C(8)	109.6(3)
O(1)#1-Zn(1)-O(2)#1	93.32(8)	O(2)-C(6)-O(2)#3	130.6(3)	F(4)#3-C(9)-C(8)	113.5(2)
O(1)-Zn(1)-O(2)#1	86.68(8)	O(2)-C(6)-C(7)	114.70(16)	F(4)-C(9)-C(8)	113.5(2)
O(2)-Zn(1)-O(2)#1	180.0	O(2)#3-C(6)-C(7)	114.70(16)		
C(2)-O(1)-Zn(1)#2	119.29(6)	F(2)-C(7)-F(1)	107.8(3)		

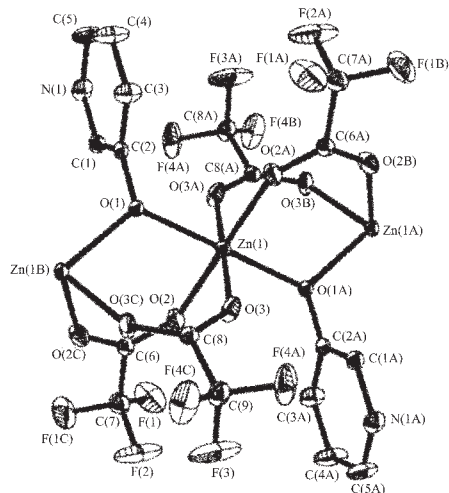


图 1 配位聚合物的结构图

Fig.1 Structure of the coordination polymer

型, 6 个 Zn-O 键键长分别为 0.205 48、0.205 48、0.209 39、0.209 39、0.211 60 和 0.211 60 nm, 与每个锌离子配位的 6 个氧原子分别来自于 4 个三氟乙酸根上的氧原子和 2 个 3-羟基吡啶配体上的羟基氧原子。而每个 3-羟基吡啶配体上的羟基氧原子均同时与相邻配合物单元中的两个锌离子发生配位, 每个三氟乙酸根上的 2 个氧原子分别与相邻配合物单元中的两个锌离子发生配位, 即同一个三氟乙酸根与相邻配合物单元中的两个锌离子发生了单齿桥式配位, 通过这种配位方式形成了一维链状的混配配位聚合物 $[\text{Zn}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{ON})] \cdot \text{H}_2\text{O}_n$ 。从图 2 的晶胞堆积图可知, 每个晶胞中含有两个配合物单元, 每个单元中都有 1 个水分子填充于该配位聚合物的

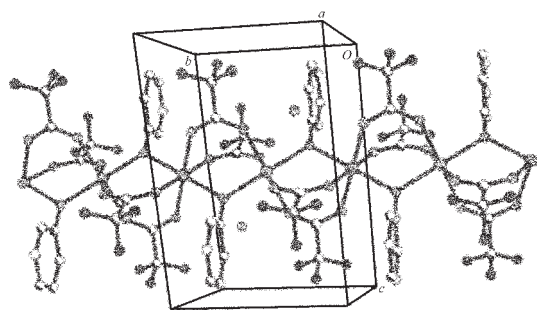


图 2 配位聚合物的晶胞堆积图

Fig.2 Packing diagram of the coordination polymer in a cell

空间。该混配配位聚合物晶体属于单斜晶系, 空间群为 $P2_1/m$ 。

3 结 论

本文报道了一个新颖的配位聚合物 $[\text{Zn}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{ON})] \cdot \text{H}_2\text{O}_n$ 的合成与表征。每个三氟乙酸根及 3-羟基吡啶均以单齿方式与不同的锌离子配位, 三氟乙酸根及 3-羟基吡啶的桥连配位, 使配合物沿 C 方向形成一维链状配合物, 而水分子填充于该配位聚合物的空间。

参考文献:

- [1] ZHU Hui-Fang(朱惠芳), LI Ling(李 玲), FAN Jian(樊 健), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**, **19**(1):25~28
- [2] Batten S R, Robson R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, **37** (11):1461~1494
- [3] Leininger S, Olenyuk B, Stang P J. *Chem. Rev.*, **2000**, **100**(3): 853~907
- [4] LI Bin(李 彬), SUN Yao-Fen(孙跃飞), GOU Shao-Hua(苟少华), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2001**, **17**(6):917~920
- [5] WU Jie-Ying(吴杰颖), PAN Yue-Li(潘月礼), ZHANG Xuan-Jun(张宣军), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**, **19**(12):1347~1350
- [6] Shakhatareh S K, Bakalbassis E G, Bredgam I, et al. *Inorg. Chem.*, **1991**, **30**(13):2801~2806
- [7] LI Biao-Long(李宝龙), LI Biao-Zong(李宝宗), XU Zheng(徐正), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**, **19**(7):745~749
- [8] LI Jing(李 婧), ZHOU Jian-Hao(周建豪), LI Yi-Zhi(李志), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**, **20**(7):841~844
- [9] Lu J, Paliwala T, Lim S C, et al. *J. Inorg. Chem.*, **1997**, **36** (5):923~929
- [10] 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
- [11] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Determination*. Germany: University of Göttingen, **1997**.