



## 一维双链 4-氧-1(4H)-吡啶氮乙酸桥联铜配位聚合物 [Cu(4-OPA)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> 的合成、结构及性能研究

张竹艳 高 山\* 霍丽华 赵 辉 赵经贵

(黑龙江大学化学化工与材料学院功能材料室, 哈尔滨 150080)

关键词: 铜配位聚合物; 晶体结构; 热稳定性; 荧光性能

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)05-0905-04

### Synthesis, Structure and Properties of 1D Double Chain Coordination Polymer [Cu(4-OPA)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> Constructed by 4-oxo-1(4H)-pyridineacetate Ligand

ZHANG Zhu-Yan GAO Shan\* HUO Li-Hua ZHAO Hui ZHAO Jing-Gui

(Laboratory of Functional Materials, School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080)

**Abstract:** A novel coordination polymer of [Cu(4-OPA)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (4-OPA<sup>-</sup>=4-oxo-1(4H)-pyridineacetate anion) was synthesized and characterized by elemental analysis, IR, TG, fluorescence and X-ray single crystal diffraction. The title complex crystallizes in triclinic with space group  $P\bar{1}$ ,  $a=0.713\ 17(14)$  nm,  $b=0.739\ 81(15)$  nm,  $c=0.753\ 02(15)$  nm,  $\alpha=91.46(3)^\circ$ ,  $\beta=109.14(3)^\circ$ ,  $\gamma=111.31(3)^\circ$ .  $V=0.344\ 92(17)$  nm<sup>3</sup>,  $Z=1$ ,  $R=0.028\ 6$ ,  $wR=0.080\ 3$ . The Cu atom occupies an inversion site in an octahedral environment, defined by two carbonyl O atoms and four carboxyl O atoms from different 4-OPA<sup>-</sup> ligands. Adjacent Cu(II) atoms are bridged by the 4-OPA<sup>-</sup> ligands, forming a one-dimensional double chain structure. The closest Cu...Cu distance is  $0.850\ 6(3)$  nm. The results of TG and fluorescent analysis show that the title coordination polymer is stable under 262.8 °C and has two emission peaks at 422 and 484 nm. CCDC: 287038.

**Key words:** copper coordination polymer; crystal structure; thermal behavior; fluorescent property

由于吡啶氮羧酸及其衍生物具有多种的键合模式和广泛的生物学特性,近十年来由其与金属离子所形成的配合物研究已引起了人们的极大关注。目前吡啶氮羧酸配合物的研究多集中于由吡啶氮乙酸或双吡啶氮乙酸为配体所构筑的金属配合物<sup>[1-4]</sup>。4-氧-1(4H)-吡啶氮乙酸属于吡啶氮羧酸的衍生物,它是合成抗菌素和抗癌药物的重要医药中间体<sup>[5]</sup>。由于 4-羟基取代的吡啶氮乙酸存在着醇式和酮式的共振结构,使其成为具有羟基、羰基和羧基三种类型的配位活性基团的多功能配体,从而为构筑具有新

颖拓扑网络结构和性能的超分子聚合物体系提供了丰富多彩的识别和组装方式。但迄今为止人们对该配体所形成的金属配合物的合成、结构与性质研究甚少,仅见我们报道了由金属水合离子与 4-氧-1(4H)-吡啶氮乙酸根利用氢键构筑的几个氢键超分子网络<sup>[6-9]</sup>,其中的 4-氧-1(4H)-吡啶氮乙酸根是作为抗衡阴离子存在。本文利用 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 和 4-氧-1(4H)-吡啶氮乙酸经自组装合成了 1 个具有一维双链结构的铜配位聚合[Cu(4-OPA)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>[4-OPA<sup>-</sup>为 4-氧-1(4H)-吡啶氮乙酸根],并对其进行了元素分析、红外、

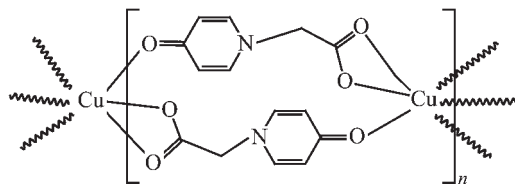
收稿日期:2005-10-24。收修改稿日期:2006-01-09。

黑龙江省自然科学基金(No.B200501),黑龙江省高校骨干教师资助项目(No.1054G036)和黑龙江大学学生创新资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: shangao67@yahoo.com

第一作者:张竹艳,女,34岁,硕士研究生;研究方向:功能无机聚合物材料的分子设计。

热稳定性、荧光性能和单晶 X-射线结构表征。



## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

元素分析是采用意大利 CARLO ERBA 1106 型元素分析仪测定。红外光谱是在德国 BRUKER 公司的 EQUINOX 55 型傅立叶红外光谱仪上记录。晶体结构采用日本理学公司的 RIGAKU RAXIS-RAPID 型单晶 X 射线衍射仪测定。热重曲线是在美国 PERKIN ELMER 公司的 TG/DTA 6300 热分析仪上进行,实验条件为  $N_2$  气氛,升温速率为  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。荧光光谱是在美国 PERKIN ELMER 公司的 LS 55 型荧光光谱仪上记录。

4-氧-1(4H)-吡啶氮乙酸按文献<sup>[10]</sup>方法合成,其它试剂均为分析纯。

### 1.2 配合物的合成

将 20 mmol 的 4-氧-1(4H)-吡啶氮乙酸溶于热水中,然后称等物质的量的  $Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O$  加入到上述溶液体系中,搅拌 30 min,经过滤,滤液在室温下放置一周后,蓝色柱状晶体从溶液中长出。化学式为  $C_{14}H_{12}N_2O_6Cu$ ,元素分析结果(括号内为计算值,%):C 45.68(45.72);H 3.28(3.29);N 7.65(7.62)。

### 1.3 晶体结构测定

选取大小为  $0.39\text{ mm}\times 0.26\text{ mm}\times 0.20\text{ mm}$  的蓝色柱状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 295 K 温度下收集衍射数据,使用经石墨单色器单色化的  $Mo\ K\alpha$  射线( $\lambda=0.071\ 073\text{ nm}$ ),以  $\omega$  扫描方式在  $3.00^\circ\leq\theta\leq 27.48^\circ$  范围内共收集 3 101 个衍射数据,其中独立衍射数据 1 552 个( $R_{int}=0.018\ 0$ ), $I>2\sigma(I)$  的可观测数据是 1 526 个,数据经  $L_p$  因子和经验吸收校正。采用直接法,并经数据差值 Fourier 合成,找到全部非氢原子。氢原子坐标采用几何加氢法得到。所有非氢原子的坐标及其各向异性温度因子用全矩阵最小二乘法进行精修。所有结构计算工作均用 SHELX97 程序完成<sup>[11]</sup>。

配合物晶体属三斜晶系,空间群  $P\bar{1}$ ,晶胞参数

$a=0.713\ 17(14)\text{ nm}$ , $b=0.739\ 81(15)\text{ nm}$ , $c=0.753\ 02(15)\text{ nm}$ , $\alpha=91.46(3)^\circ$ , $\beta=109.14(3)^\circ$ , $\gamma=111.31(3)^\circ$ 。 $V=0.344\ 92(17)\text{ nm}^3$ , $Z=1$ , $M_r=367.80$ , $D_c=1.771\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , $\mu=1.619\text{ mm}^{-1}$ , $F(000)=187$ , $R=0.028\ 6$ , $wR=0.080\ 3$ , $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.047\ 9P)^2+0.234\ 3P]$ , $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ , $GOF=1.017$ , $(\Delta_{max})=0.000$ ,最后的残峰为  $\Delta\rho_{max}=387\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$  和  $\Delta\rho_{min}=-318\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。

CCDC:287038。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FTIR 光谱

用 KBr 压片法测定了标题配合物的红外光谱( $400\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$ )。在游离的 4-氧-1(4H)-吡啶氮乙酸的 IR 光谱中, $1\ 543$  和  $1\ 385\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰可分别归属为羧基的反对称  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  和对称  $\nu_s(\text{COO}^-)$  伸缩振动, $3\ 437$  和  $1\ 645\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰可分别指认为 O-H 和吡啶酮 C=O 的伸缩振动<sup>[12]</sup>。而在形成配合物后,其  $3\ 437\text{ cm}^{-1}$  处的 O-H 伸缩振动峰消失,吡啶酮 C=O 的伸缩振动峰向低波数移动,出现在  $1\ 636\text{ cm}^{-1}$  处,这说明吡啶酮的氧原子与铜(II)离子配位后,使吡啶酮 C=O 键受到削弱。 $1\ 537$  和  $1\ 380\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰可分别归属为羧基的反对称  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  和对称  $\nu_s(\text{COO}^-)$  伸缩振动,且  $\Delta\nu(\text{CO}_2^-)$  小于  $200\text{ cm}^{-1}$ ,这表明 4-氧-1(4H)-吡啶氮乙酸的羧基与铜原子为螯合配位<sup>[13]</sup>。

### 2.2 晶体结构

配合物的部分键长和键角列于表 1,其分子结构见图 1。标题配合物的结构单元是由处于反演中心的半个 Cu(II)离子和 1 个 4-OPA-阴离子组成。 $C6-O3$  的键长为  $0.128\ 3(2)\text{ nm}$ ,具有明显的双键特征,这说明 4-OPA-阴离子是以酮式构型存在的。每个 Cu(II)离子与 2 个不同的 4-OPA-配体中的 4 个羧基氧原子( $O1$ 、 $O2$ 、 $O1^i$ 、 $O2^i$ )螯合配位,且同时与另外 2 个不同的 4-OPA-配体中的吡啶酮氧原子( $O3^i$ 、 $O3^{ii}$ )配位,形成了六配位的八面体配位构型。 $Cu1-O3^i$ (吡啶酮氧)的键长值 $[0.196\ 06(18)\text{ nm}]$ 处于铜与羧基氧配位键的键长值 $[0.194\ 13(15)\sim 0.271\ 6(3)\text{ nm}]$ 范围内,其中  $Cu1-O2$  的键长最长 $[0.271\ 6(3)\text{ nm}]$ 。4-OPA-配体中的  $N1-C2-C1$  的折角为  $112.42(16)^\circ$ ,且羧基与自身的吡啶环非共平面,其二面角为  $86.7(3)^\circ$ 。

此外,由图 2 可以看出,4-OPA-配体呈现出三齿键合模式,2 个 4-OPA-配体连接了相邻的 2 个铜原子,形成了 1 个中心对称的大环结构,其铜原子之间

表 1 配合物的主要键长和键角

Table 1 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) for the complex

|                                               |              |                                 |              |                               |            |
|-----------------------------------------------|--------------|---------------------------------|--------------|-------------------------------|------------|
| Cu(1)-O(1)                                    | 0.196 06(18) | Cu(1)-O(3) <sup>ii</sup>        | 0.194 13(15) | O(2)-C(1)                     | 0.123 0(3) |
| Cu(1)-O(2)                                    | 0.271 6(3)   | O(1)-C(1)                       | 0.127 2(3)   | O(3)-C(6)                     | 0.128 3(2) |
| O(3) <sup>ii</sup> -Cu(1)-O(3) <sup>iii</sup> | 180.0        | O(2) <sup>i</sup> -Cu(1)-O(2)   | 180.0(7)     | O(2) <sup>i</sup> -Cu(1)-O(1) | 126.2(7)   |
| O(3) <sup>ii</sup> -Cu(1)-O(1)                | 90.09(7)     | O(3) <sup>iii</sup> -Cu(1)-O(1) | 89.91(7)     | N(1)-C(2)-C(1)                | 112.42(16) |
| O(1)-Cu(1)-O(2)                               | 53.84(6)     | O(1)-Cu(1)-O(1) <sup>i</sup>    | 180.0        |                               |            |
| O(3) <sup>ii</sup> -Cu(1)-O(2)                | 84.7(7)      | O(3) <sup>iii</sup> -Cu(1)-O(2) | 95.3(7)      |                               |            |

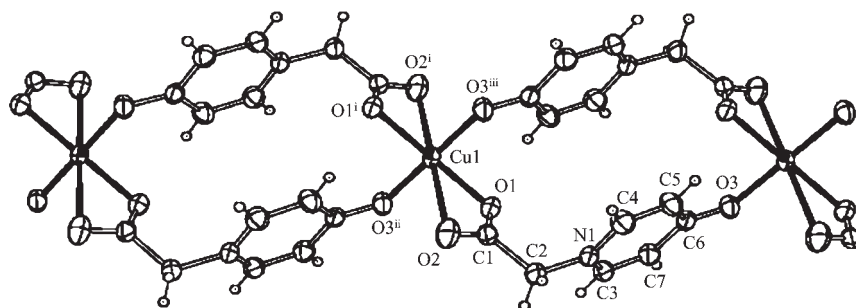
Symmetry codes: <sup>i</sup> -x, -y+1, -z; <sup>ii</sup> x-1, y, z-1; <sup>iii</sup> -x+1, -y+1, -z+1.Symmetry codes: <sup>i</sup> -x, -y+1, -z; <sup>ii</sup> x-1, y, z-1; <sup>iii</sup> -x+1, -y+1, -z+1

图 1 配合物的分子结构(椭球几率为 30%)

Fig.1 Molecular structure of the complex with 30% probability ellipsoid

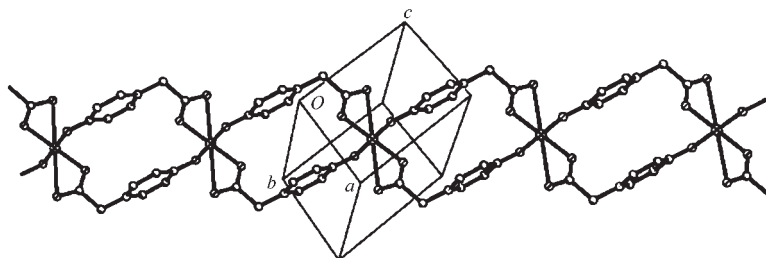


图 2 配合物的一维双链结构

Fig.2 One-dimensional double chain structure of the complex

的距离是 0.850 6(3) nm, 2 个吡啶环的质心距离为 0.446 1(3) nm。而且, 中心对称的大环结构进一步通过中心 Cu 原子连接成一维双链结构。

### 2.3 热稳定性分析

由 TG 曲线中的失重百分率推测, 标题配合物在 262.8 °C 开始失重, 几乎经一步失重, 到 584.8 °C 累计质量损失为 78.10%, 相当于失去 2 个配体 4-OPA 中的 C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 碎片(理论值为 78.38%)。最终残余物为 CuO, (实验值 21.86%, 理论值 21.62%)。上述热分析结果表明该配合物的一维双链结构在 262.8 °C 前是稳定存在的。

### 2.4 配合物的荧光性能

配合物在 220 nm 的光激发下的室温固态荧光

发射光谱如图 3。从图中可见, 配合物在所测定的范

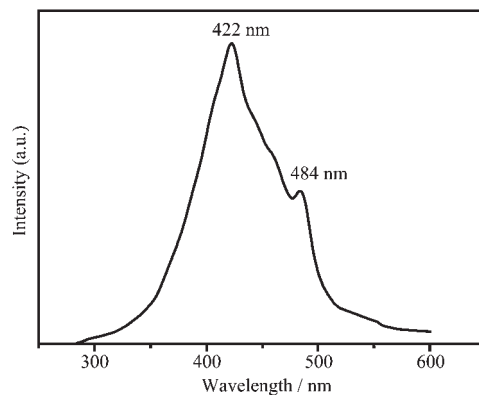


图 3 配合物的荧光发射光谱

Fig.3 Fluorescent emission spectrum of the complex

围内有 422 和 484 nm 的 2 个荧光发射峰。与游离配体在 408 nm 处的较宽的荧光发射峰相比, 配合物的 422 nm 的发射峰可归属为配体内的荧光发射, 其峰形变窄、变强, 且略有红移, 这可能是由于 4-氧-1(4H)-吡啶氮乙酸与金属形成配位聚合物后, 增加了配体的刚性, 减少了配体内的能量损失<sup>[14]</sup>。而 484 nm 处相对较弱的蓝光发射峰, 可以指认为配体到金属的电荷转移(LMCT)<sup>[15]</sup>。

#### 参考文献:

- [1] Wu Y L, Tong Y X, Chen X M, et al. *Acta Cryst.*, **1998**, **C54**: 606~608
- [2] Chen X M, Thomas C W M. *Polyhedron*, **1991**, **10**:1723~1725
- [3] Yang Y Y, Wu Y L, Long L S, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**:2005~2008
- [4] Wu D D, Thomas C W M. *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, **237**:163~167
- [5] Edwards M L, Bambury R E, Ritter H W. *J. Med. Chem.*, **1977**, **20**:560~563
- [6] Gao S, Zhang Z Y, Huo L H, et al. *Acta Cryst.*, **2004**, **E60**: m444~m446
- [7] Zhang Z Y, Gao S, Huo L H, et al. *Acta Cryst.*, **2004**, **E60**: m544~m545
- [8] Zhang Z Y, Gao S, Huo L H, et al. *Acta Cryst.*, **2004**, **E60**: m676~m678
- [9] Zhao J G, Zhang Z Y, Huo L H, et al. *Acta Cryst.*, **2004**, **E60**:m1987~m1988
- [10] Gao S, Zhang Z Y, Huo L H, et al. *Acta Cryst.*, **2004**, **E60**: o1006~o1008
- [11] Sheldrick G M. *SHELXL97 and SHELXS97, Program for X-ray Crystal Structure Solution and Refinement*, University of Göttingen, **1997**.
- [12] GAO Shan(高山), ZHANG Zhu-Yan(张竹艳), HUO Li-Hua(霍丽华), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**, **5**:771~774
- [13] Baeg J Y, Lee S W. *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**, **6**:313~316
- [14] Xu H B, Su Z M, Shao K Z, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**, **7**:260~263
- [15] Tao J, Tong M L, Shi J X, et al. *Chem. Commun.*, **2000**:2043~2044