

两种一维链铜配合物的合成与晶体结构

夏 军 张 明 赵 斌* 程 鹏

(南开大学化学系, 天津 300071)

摘要: 本文分别用 *N,N'*-二(2-吡啶基)-2,6-吡啶二酰胺(H_2L)和 2-吡啶酸得到了 2 种具有一维链结构的铜配合物。通过 X-射线单晶衍射,测定了晶体的结构。配合物 **1**, $\{Cu_3L_2(C_4H_4O_4) \cdot 10H_2O\}_n$, 属于三斜晶系, 空间群是 $P\bar{1}$, 晶胞参数如下: $a=0.706(1)$ nm, $b=1.113(8)$ nm, $c=1.288(7)$ nm, $\alpha=110.810(5)^\circ$, $\beta=90.422(6)^\circ$, $\gamma=101.183(6)^\circ$, $V=0.926\ 2(2)$ nm³, $Z=1$ 。配合物 **2**, $\{Cu(pic)_2 \cdot 2H_2O\}_n$, 也属于三斜晶系, 空间群是 $P\bar{1}$, 晶胞参数如下: $a=0.513(6)$ nm, $b=0.765(0)$ nm, $c=0.924(6)$ nm, $\alpha=74.839(4)^\circ$, $\beta=84.386(5)^\circ$, $\gamma=71.401(5)^\circ$, $V=0.332\ 3(0)$ nm³, $Z=1$ 。通过分子中未配位的水分子的氢键作用, 配合物 **1** 构成了 1 个三维结构; 而配合物 **2** 通过弱配位键作用形成了一维的链状结构。CCDC: 603470, **1**; 608265, **2**。

关键词: 铜配合物; 晶体结构; 一维链结构; 弱相互作用

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)08-1406-05

Synthesis and Crystal Structures of Two 1D Chain-like Copper(II) Complexes

XIA Jun ZHANG Ming ZHAO Bin* CHENG Peng

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract: Two 1D chain-like copper(II) complexes were obtained by using *N,N'*-Bis(2-pyridyl)pyridine-2,6-dicarboxamide (H_2L) and picolinic acid. X-ray crystal structure analysis was carried out to determine the crystal structures. The crystal of the complex **1**, $\{Cu_3L_2(C_4H_4O_4) \cdot 10H_2O\}_n$, belongs to triclinic system, with space group $P\bar{1}$, $a=0.706(1)$ nm, $b=1.113(8)$ nm, $c=1.288(7)$ nm, $\alpha=110.810(5)^\circ$, $\beta=90.422(6)^\circ$, $\gamma=101.183(6)^\circ$, $V=0.926\ 2(2)$ nm³, $Z=1$; The crystal of the complex **2**, $\{Cu(pic)_2 \cdot 2H_2O\}_n$ (Hpic=picolinic acid) belongs to triclinic system with space group $P\bar{1}$, $a=0.513(6)$ nm, $b=0.765(0)$ nm, $c=0.924(6)$ nm, $\alpha=74.839(4)^\circ$, $\beta=84.386(5)^\circ$, $\gamma=71.401(5)^\circ$, $V=0.332\ 3(0)$ nm³, $Z=1$. **1** exhibits a 3D structure by hydrogen bonds formed among uncoordinated water molecules; whereas the complex **2** forms a 1D chain-like structure constructed by weak coordination bonds. CCDC: 603470, **1**; 608265, **2**.

Key words: copper(II) complexes; crystal structure; 1D chain-like structure; weak interaction

在配位化学的研究过程中, 配位聚合物的合成和性质研究吸引了众多科学家的注意力, 而一些具有特殊的光学、电学、磁性等性质的配位聚合物更是人们研究的重点^[1,2]。这是因为这类功能配合物在分子开关、分子导线、信息存储等方面具有潜在的应用价值和广阔的应用前景。目前围绕这些方面, 许多科学工作者开展了深入的工作, 采用多种配体, 研究开

发具有独特结构和性质的配位聚合物。而在这些配体中, 酰胺类和吡啶酸类配体是人们常用的两类配体。这两类配体由于具有良好的配位能力, 并含有一些自身特殊的性质, 而引起人们广泛的兴趣^[3-6]。酰胺类配体易与金属原子螯合, 形成多核的配位聚合物; 而吡啶酸类配体由于具有良好的配位能力, 多样的配位方式, 倾向形成较大的孔洞, 可以构筑许多结

收稿日期: 2006-05-23。收修改稿日期: 2006-07-24。

国家自然科学基金资助项目(No.20501012, 90501002)。

*通讯联系人。E-mail: zhaobin@nankai.edu.cn

第一作者: 夏 军, 男, 26 岁, 博士研究生; 研究方向: 功能配合物。

构和性质都非常奇特的配合物,本课题组采用这类配体已合成了许多结构新颖的配合物^[7,8]。作为该工作的后续研究,本文采用 2,6-吡啶二酸和 2-氨基吡啶缩合,合成了一种含多个 N,O 原子的酰胺类配体,*N,N'*-二(2-吡啶基)-2,6-吡啶二酰胺(H_2L)。用该配体和 2-吡啶酸 (Hpic) 以及铜盐在水热条件下反应,合成了 2 个一维链状铜的配位聚合物, $\{Cu_3L_2(C_4H_4O_4)\}_n \cdot 10H_2O$ (**1**)和 $\{Cu(pic)_2 \cdot 2H_2O\}_n$ (**2**)。其中具有一维链结构的配合物 **1** 通过氢键构成了三维结构;配合物 **2** 通过弱配位作用形成一维链结构。其中在配合物 **1** 中,我们还发现了 1 个较少见的由六元环水簇连接成的一维水链结构。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

2,6-吡啶二酸,2-氨基吡啶,2-吡啶酸均为分析纯,高氯酸铜为自制(高氯酸盐易爆炸,使用时要小心)。元素分析:C、H、N 的含量分析使用 Perkin-Elmer 240 型元素分析仪;晶体结构测定:Bruker Smart 1000 型 X-射线单晶衍射仪。

1.2 配体 H_2L 的合成

配体 H_2L 是按照文献方法^[9]合成,其合成路线见下图。在三苯基膦做催化剂的条件下,按 1:2 的物质的量之比将 2,6-吡啶二酸和 2-氨基吡啶进行缩合反应就可以得到配体 H_2L 。

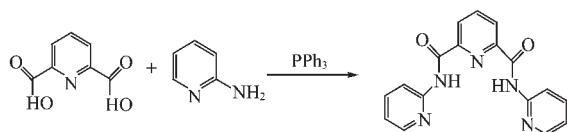


表 1 配合物 **1** 和 **2** 的晶体数据

Table 1 Crystallographic data for complex **1** and **2**

Complex	1	2
Empirical formula	$C_{28}H_{38}Cu_3N_6O_{20}$	$C_{12}H_{12}CuN_2O_6$
Crystal size / mm	$0.14 \times 0.14 \times 0.12$	$0.25 \times 0.20 \times 0.20$
Formula weight	969.23	343.78
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> / nm	0.706 1(3)	0.513 65(15)
<i>b</i> / nm	1.113 8(4)	0.765 0(2)
<i>c</i> / nm	1.288 7(5)	0.924 6(3)
<i>V</i> / nm ³	0.926 2(6)	0.332 31(17)
<i>Z</i>	1	1
Calculated density / (Mg·m ⁻³)	1.730	1.718
μ / mm ⁻¹	1.798	1.673

1.3 配合物的合成、表征及单晶培养

1.3.1 配合物 $\{Cu_3L_2(C_4H_4O_4)\}_n \cdot 10H_2O$ (**1**)的合成

向 20 mL 水热反应釜的聚四氟乙烯内胆中分别放入 0.2 mmol $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, 0.2 mmol 配体 H_2L , 加入 12 mL 水, 密封。在 180 °C 的高温下, 恒温 72 h 后, 进行程序降温直到室温, 所得产物用水和乙醚洗两次, 最后选出适合单晶衍射的晶体。基于金属 Cu 计算得到的产率为 34%。配合物的元素分析结果如下(%, 括号内为计算值): C 34.79(34.84), H 3.61(3.55), N 8.74(8.70)。

1.3.2 配合物 $\{Cu(pic)_2 \cdot 2H_2O\}_n$ (**2**)的合成

向 20 mL 水热反应釜的聚四氟乙烯内胆中分别放入 0.2 mmol $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, 0.4 mmol 2-吡啶酸配体, 加入 12 mL 水, 密封。在 180 °C 的高温下, 恒温 72 h 后, 进行程序降温直到室温, 所得产物用水和乙醚洗两次, 最后选出适合单晶衍射的晶体。基于金属 Cu 计算得到的产率为 29%。配合物的元素分析结果如下(%, 括号内为计算值): C 41.80(41.89), H 3.45(3.49), N 8.21(8.14)。

1.3.3 配合物 **1** 的晶体结构测定

选取大小为 0.14 mm × 0.14 mm × 0.12 mm 的配合物 **1** 的单晶, 在 293(2) K 温度下, 使用经石墨单色器单色化的 Mo $K\alpha$ 辐射 ($\lambda=0.071\ 073$ nm), 在 $1.70^\circ \leq \theta \leq 26.41^\circ$ ($-7 \leq h \leq 8$, $-12 \leq k \leq 13$, $-16 \leq l \leq 15$) 范围内, 以 ω - ψ 扫描方式收集数据。晶体结构用直接法解出。对全部非氢原子的坐标及其各向异性热参数用全矩阵最小二乘法基于 F^2 对结构进行精修。氢原子的位置由理论加氢得到。全部计算采用 SHELX-97^[10]程序完成。具体数据列于表 1 中。

续表 1

$F(000)$	495	175
Reflections collected / unique	5 392 / 3 755	1 387 / 1 164
Number of parameters	259	103
R, wR	0.063 9, 0.162 2	0.036 5, 0.097 9
Goodness-of-fit on F^2	1.053	1.046
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min} / (\text{e} \cdot \text{nm}^{-3})$	950, -1 317	595, -655

CCDC:603470,1。

1.3.4 配合物 2 的晶体结构测定

选取大小为 0.25 mm × 0.20 mm × 0.20 mm 的配合物 2 的单晶,在 293(2) K 温度下,使用经石墨单色器单色化的 Mo $K\alpha$ 辐射 ($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$),在 $2.28^\circ \leq \theta \leq 25.02^\circ$ ($-6 \leq h \leq 4, -9 \leq k \leq 8, -10 \leq l \leq 9$) 范围内,以 ω - ψ 扫描方式,收集数据。晶体结构用直接法解出。对全部非氢原子的坐标及各向异性热参数用全矩阵最小二乘法基于 F^2 对结构进行精修。氢原子的位置由理论加氢得到。全部计算采用 SHELX-97^[10]程序完成。具体数据列于表 1 中。

CCDC:608265,2。

2 结果与讨论

2.1 配合物 1 的晶体结构

配合物 1 的分子结构如图 1 所示。由图可见,在水热反应中产生的高温高压条件下,配体 H_2L 发生分解,2 位上的酰胺键发生水解,形成 1 个羧基,并产生 1 个丁二酸。在配合物的晶体结构中含有两种不同配位方式的 Cu 原子:Cu(1)和 Cu(2)。与 Cu(1)原子配位的有 4 个原子,它们分别是 O(3),O(3A),N(3),N(3A)原子;这 4 个原子分别来自 2 个配体 H_2L 中氨基吡啶环中的氮原子和酰胺中的氧原子。这 5 个原子完全处于一个平面,偏离度均为 0 nm。4 个参与配位的原子构成了一个完美的平行四边形,相应四边形的边长和夹角分别为 0.271 5 nm,0.285 9 nm,92.29°,87.71°。在平面外还有 2 个未配位的水分子,它们到 Cu(1)原子的距离为 0.263 7 nm,比正常的 Cu-O 键要长,与 Cu(1)间的作用可以说存在弱配位作用,这样 Cu(1)原子就处于 6 个原子构成的一个变形八面体中。与 Cu(2)原子有配位作用的是 2 个氮原子与 2 个氧原子,2 个氮原子,一个来自吡啶环,另外一个来自酰胺基团上;2 个氧原子,一个来自配体水解形成的羧基,另一个来自桥连的丁二酸。它们基本共面,平均偏离为 0.001 44 nm,Cu(2)原子偏离这个平面为 0.011 61 nm,可以近似的认为处于由 N_2O_2

组成的变形四边形中。Cu(2)所处平面和 Cu(1)所在的平面间的二面角为 39.9°。整个分子通过 2 个配体 H_2L 形成一个以 Cu(1)为对称中心的三核铜结构,该结构又通过丁二酸的桥连作用,将这些三核铜结构单元连接成一维之字链结构,如图 2 所示。

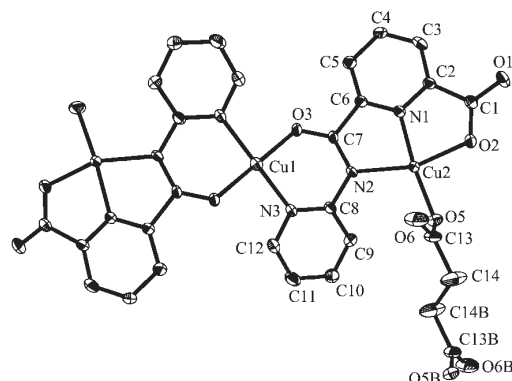


图 1 配合物 1 的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of complex 1

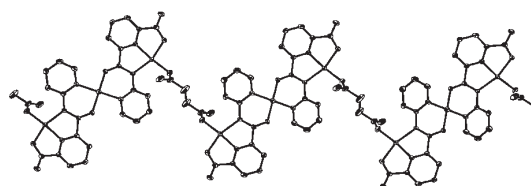


图 2 配合物 1 的一维链结构

Fig.2 1D chain-like structure of complex 1

配合物 1 晶体结构中主要的键长和键角数据见表 2。在配合物中,Cu-O 键的平均键长为 0.194 6 nm,Cu-N 键的平均键长为 0.199 9 nm,这些与相应的键长接近^[11,12];而 Cu-O 键的平均键长要比 Cu-N 键的要短,说明 O 的配位能力比 N 要强^[13]。

在配合物 1 的分子结构中存在着大量未配位的水分子,其中 6 个水分子规则排列,相互间通过氢键构成一个六核水分子簇单元。该水簇具有六元环椅式结构,六元环的边长与夹角分别为 0.290 3 nm,0.287 9 nm,0.279 1 nm,93°,124.3°,123.1°。相邻的水簇间又存在着氢键作用,它们首尾相连构成一个以六核水簇为单元的一维水分子链,相关的氢键键

表 2 配合物 1 的部分键长与键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for complex 1

Cu(1)-O(3)#1	0.193 2(4)	Cu(1)-O(3)	0.193 2(4)	Cu(1)-N(3)#1	0.201 0(6)
Cu(1)-N(3)	0.201 0(6)	Cu(2)-O(5)	0.190 0(5)	Cu(2)-N(1)	0.190 2(5)
Cu(2)-O(2)	0.202 0(5)	Cu(2)-N(2)	0.207 6(5)		
O(3)#1-Cu(1)-O(3)	180.0	O(3)#1-Cu(1)-N(3)#1	87.0(2)	O(3)-Cu(1)-N(3)#1	93.0(2)
O(3)#1-Cu(1)-N(3)	93.0(2)	O(3)-Cu(1)-N(3)	87.0(2)	N(3)#1-Cu(1)-N(3)	180.0(4)
O(5)-Cu(2)-N(1)	170.7(2)	O(5)-Cu(2)-O(2)	92.4(2)	N(1)-Cu(2)-O(2)	80.3(2)
O(5)-Cu(2)-N(2)	106.8(2)	N(1)-Cu(2)-N(2)	79.8(2)	O(2)-Cu(2)-N(2)	159.1(2)

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

长为 0.272 1 nm,如图 3 所示。基于这种六核水簇的水分子具有多种结构,按理论计算,能量最低的理想结构是三维笼状结构,其次就是能量稍高的六元环结构。在配合物中六元环的水簇结构是一种常见的结构^[14,15],但是这种六元环水簇的一维之字链状结构

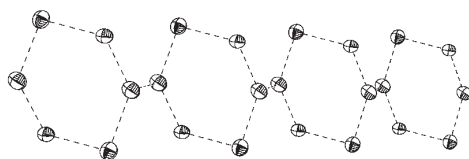


图 3 六核水簇构成的一维链结构

Fig.3 1D chain-like structure consisted of hexamer water clusters

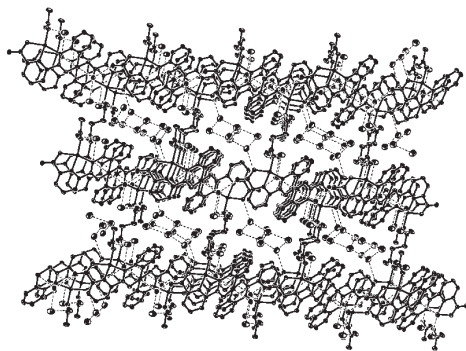


图 4 通过氢键作用连接的配合物 1 的三维结构

Fig.4 3D structure of complex 1 connected by hydrogen bonds

还比较少见。该六分子水簇中的 2 个水分子氧和三核铜的羧基氧间也存在着氢键作用,相应的氢键键长为 0.287 3 nm。通过这 2 个氢键,把相邻三核铜的一维链结构连接在一起,相邻的一维链间的距离是 0.706 1 nm。在配合物 1 晶体结构的构筑中,这种六分子水簇起着重要作用,它通过两种不同的氢键作用把配合物的一维链结构扩展为一个规则的三维空间结构,如图 4 所示。

2.2 配合物 2 的晶体结构

配合物 2 的主要键长和键角见表 3,分子结构如图 5 所示。在配合物中,与 Cu 原子有配位键作用的分别是 2 个 N 原子和 2 个 O 原子。其中的 1 个 N 原子和 O 原子来自于同一个配体 Hpic 的吡啶环和羧基;另外的 1 个 N 原子和 O 原子来自另外一个配

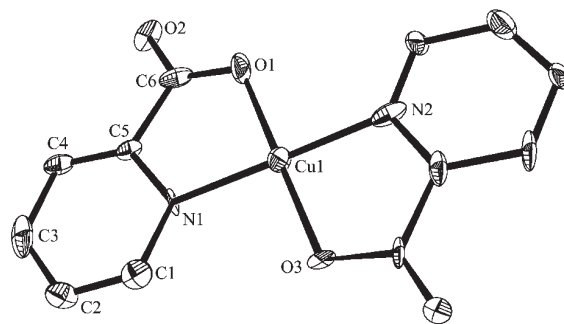


图 5 配合物 2 的分子结构图

Fig.5 Molecular structure of complex 2

表 3 配合物 2 的部分键长与键角

Table 3 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for complex 2

Cu(1)-O(1)	0.194 5(2)	Cu(1)-O(1)#1	0.194 5(2)	Cu(1)-N(1)	0.196 5(2)
Cu(1)-N(1)#1	0.196 5(2)				
O(1)-Cu(1)-O(1)#1	180.00	O(1)-Cu(1)-N(1)#1	96.34(9)	O(1)#1-Cu(1)-N(1)#1	83.66(9)
O(1)-Cu(1)-N(1)	83.66(9)	O(1)#1-Cu(1)-N(1)	96.34(9)	N(1)#1-Cu(1)-N(1)	180.00(13)

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

体 Hpic 吡啶环和羧基。Cu 原子与 4 个配原子完全共面, 偏离为 0 nm。2 个 N 原子与 2 个 O 原子组成一个近似长方形的平行四边形, Cu 原子处于平行四边形的中心, 平行四边形的边长与夹角分别为 0.291 4 nm, 0.260 8 nm; 89.4°, 90.6°。该四边形和吡啶环所处的平面基本平行, 2 个平面间的二面角只有 4.5°。Cu 原子与相邻的 Cu(pic)₂ 单核结构单元的羧基氧间存在着弱配位作用, 相关的弱配位 Cu-O 键的键长分别为 0.275 9 nm, 比正常的配位键要长。这 4 个氧原子和 2 个氮原子形成了一个变形的八面体, 而 Cu 原子就处于这个变形八面体的中心。这种弱配位 Cu-O 键把相邻的 Cu(pic)₂·2H₂O 单元连接在一起, 形成一个以 Cu(pic)₂·2H₂O 为结构单元的一维链状结构, 如图 6 所示。值得一提的是, 分子中未参与配位的水分子间存在着氢键作用, 把相邻的水分子连接成一维之字链结构。

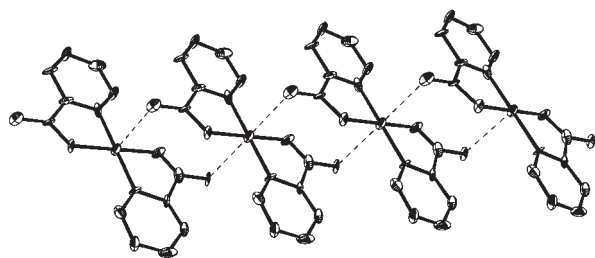


图 6 由弱配位作用连接的配合物 2 的一维链结构

Fig.6 1D chain-like structure of complex 2 connected by weak coordination bonds

在配合物 2 中, Cu-O 键的平均键长为 0.194 5 nm, Cu-N 键的平均键长为 0.196 5 nm, 这些与相应的键长接近^[11,12]; 而 Cu-O 键的平均键长要比 Cu-N 键的稍短, 说明 O 的配位能力比 N 要强一些。

本文用 *N,N'*-二(2-吡啶基)-2,6-吡啶二酰胺和 2-吡啶酸为配体, 用水热法合成了 2 个具有一维链

状结构的铜配合物。并对配合物中氢键和弱配位作用进行了分析, 在 1 中, 还存在一个较少见的六元水环的一维链结构。

参考文献:

- [1] Day P. *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, **190~192**:827~839
- [2] Chen C T, Suslick K S. *Coord. Chem. Rev.*, **1993**, **128**:293~322
- [3] Harrop T C, Olmstead M M, Mascharak P K. *Inorg. Chem.*, **2005**, **44**:9527~9533
- [4] Singh A K, Mukherjee R. *Dalton Trans.*, **2005**, **17**:2886~2891
- [5] Singh A K, Mukherjee R. *Inorg. Chem.*, **2005**, **44**:5813~5819
- [6] Zhao B, Chen X Y, Cheng P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**:15394~15395
- [7] Zhao B, Yi L, Dai Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**, **44**:911~920
- [8] Zhao B, Chen X Y, Wang W Z, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**, **8**:178~181
- [9] Jain S L, Bhattacharyya P, Milton H L, et al. *Dalton Trans.*, **2004**, **6**:862~871
- [10](a)Sheldrick G M. *SHELXS 97, Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen: Germany, **1997**.
(b)Sheldrick G M. *SHELXL 97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen: Germany, **1997**.
- [11]Niklas N, Heinemann F W, Hampel F, et al. *Inorg. Chem.*, **2004**, **43**:4663~4673
- [12]Brandi-Blanco M P, Gonzalez-Perez J M, Choquesillo-Lazarte D, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**, **6**:270~273
- [13]King R B. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. New York: John Wiley & Sons Ltd, **1994**.829
- [14]Custelcean R, Afloroaei C, Vlassa M, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, **17**:3094~3096
- [15]Doedens J R, Yohsnnes E, Khan M I. *Chem. Commun.*, **2002**: 62~63