

乙酸根与 1,6-二(1*H*-1,2,4-三唑)己烷交替 桥联的一维 Cu(II)配位聚合物

刘媛媛^{1,2} 丁 斌^{1,2} 黄泳权¹ 王宏胜¹ 程 鹏^{*,1}

(¹南开大学化学学院,天津 300071)

(²天津师范大学化学与生命科学学院,天津 300074)

关键词: 桥联配体; 铜(II)配位聚合物; 1,2,4-三唑; 晶体结构

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)08-1495-04

One-dimensional Copper(II) Coordination Polymer Alternating Bridged by 1,6-Bis(1,2,4-triazole-1-yl)hexane and Acetate

LIU Yuan-Yuan^{1,2} DING Bin^{1,2} HUANG Yong-Quan¹ WANG Hong-Sheng¹ CHENG Peng^{*,1}

(¹Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

(²College of Chemistry and Life Chemistry, Tianjin Normal University, Tianjin 300074)

Abstract: Using a new ligand 1,6-bis(1,2,4-triazole-1-yl)hexane (L), one-dimensional coordination polymer $[\text{Cu}_2(\text{L})(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4]_n$ has been synthesized and characterized by elemental analysis, FTIR spectra and X-ray single crystal structural analysis. The title complex crystallizes in triclinic system with space group *P*1, $a=0.722\ 5(7)$ nm, $b=0.808\ 0(8)$ nm, $c=1.173\ 1(11)$ nm, $\alpha=72.294(11)^\circ$, $\beta=88.049(11)^\circ$, $\gamma=66.294(11)^\circ$, $V=0.594\ 2(10)$ nm³, $Z=1$, $R_1=0.0370$, $wR_2=0.0983$. The fundamental unit comprises two copper atoms (Cu(1), Cu(1A)), four μ_2 -bridged CH_3CO_2^- and one ligand molecule. Cu(1) and Cu(1A) are both five-coordinated by four oxygen atoms from four μ_2 - CH_3CO_2^- and one nitrogen atom from bridging ligand, forming a distorted square-pyramidal coordination configuration. Cu(1) and Cu(1A) are linked via four μ_2 -bridged CH_3CO_2^- anions to form a paddle-wheel structural unit, which further self-assemble into 1D chain via bridging ligands. CCDC: 603429.

Key words: bridging ligand; copper(II) coordination polymer; 1,2,4-triazole; crystal structure

配位聚合物以其新颖的拓扑结构和独特的电学、磁学、光学和催化等物理和化学性质引起人们极大的研究热情。配位聚合物的结构取决于很多因素,例如中心原子的选择、配体的选择、阴离子的变化等。在这些因素中选用合适的配体无疑是控制配位聚合物拓扑结构的关键因素之一^[1-10]。

含有三氮唑、咪唑等含 N 基团的有机桥联配体

由于其配位能力强、配位原子数目多、易与过渡金属离子形成具有特殊结构的配合物等特点引起人们极大兴趣,成为近年来配位化学的研究热点之一。在含 N 配体的研究中,双齿桥联三唑类柔性配体如 1,2-二(1*H*-1,2,4-三唑)乙烷和 1,4-二(1*H*-1,2,4-三唑甲基)苯等已有报道^[11-13],由于这类配体具有 2 个桥联乙烷基的 sp^3 -碳原子,2 个三唑基团能够绕着乙烷基

收稿日期:2006-05-23。收修改稿日期:2006-07-10。

国家自然科学基金资助项目(No.90501002 and 20425103)。

*通讯联系人。E-mail: pcheng@nankai.edu.cn

第一作者:刘媛媛,女,33岁,教师;研究方向:功能配位化学。

轴或者苯环基团进行自由的转动,从而在配合物中形成反式(*trans*)和顺式(*gauche*)构型,可以构筑许多具有独特构型的新型三唑类配合物。

最近我们报道了以 1,2-二(1*H*-1,2,4-三唑)乙烷三唑为配体的锌(II)和镉(II)的配位聚合物以及它们独特的超分子结构^[11]。为了进一步研究含有三氮唑基团的柔性有机桥联配体形成的配合物,我们合成了新配体 1,6-二(1*H*-1,2,4-三唑)己烷(L),与乙酸铜反应得到了一维铜(II)配位聚合物[Cu₂(CH₃CO₂)₄(L)]_n,通过元素分析,红外光谱和 X-射线单晶结构对该配合物进行了表征。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

元素分析使用 Perkin-Elmer 240 元素分析仪测定。红外光谱使用 BRUKER 公司的 Bio-Rad FTS 135 型红外光谱仪在 4000~400 cm⁻¹ 范围内测定。熔点使用 Yanaco MP-500 熔点仪测定。

1.2 配体的合成

配体根据合成 1,2-二(1*H*-1,2,4-三唑)乙烷的文献^[14]方法,经改进后合成。将 1,2,4-三氮唑(4.49 g, 65 mmol),二溴己烷(7.89 g, 32.5 mmol),四丁基溴化铵(0.75 g, 2.4 mmol),NaOH(12.5 g, 312.5 mmol)依次加入到 30 mL 苯和 13 mL 水的混合溶液中。将混合物回流搅拌 48 h,冷却到室温。分离出苯层,水相利用二氯甲烷(3 × 40 mL)萃取。将有机相合并,用 MgSO₄ 干燥,过滤、蒸发溶剂。用乙醇重结晶,得到 2.1 g 白色针状的晶体。产率:20%,熔点:252~255 °C。IR $\nu_{\max}$ (cm⁻¹):(triazole ring):1 730.5s, 650.3s。

1.3 配合物的合成

在 15 mL 的水溶液中加入 L 配体 (2.0 mmol, 0.432 0g),然后加入溶有 Cu(Ac)₂·2H₂O(1.0 mmol, 0.199 0 g)的甲醇溶液 15 mL,将溶液回流搅拌 2 h,过滤掉沉淀。将所得到的滤液缓慢挥发 3 d,即得到绿色晶体,产率 23%(基于 Cu(Ac)₂·2H₂O 计算)。化学式为 C₁₆H₂₈N₈O₈Cu₂。元素分析结果[实验值(计算值)%]:C 32.93 (32.70),H 4.78 (4.80),N 19.18 (19.07)。

1.4 晶体结构测定

选取大小为 0.20 mm × 0.16 mm × 0.10 mm 绿色柱状的单晶样品,采用 BRUKER SMART 1000 型 X 射线衍射仪,使用经石墨单色器单色化的 Mo K α 射线 ($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$),在 1.83° ≤ θ ≤ 25.03° 范围内

以 ω - φ 扫描方式共收集 3 152 个衍射数据,其中独立衍射数据为 2 059 个($R_{\text{int}}=0.022\ 7$), $I>2\sigma(I)$ 的可观测数据是 1 493 个。非氢原子坐标用直接法解出,并对他们的坐标及其各向异性热参数用全矩阵最小二乘法行进用修正。氢原子的位置由理论加氢得到。所有的计算使用 SHELX-97 程序包进行^[15]。

配合物晶体属三斜晶系, *P*1 空间群,晶胞参数 $a=0.722\ 5(7)\ \text{nm}$, $b=0.808\ 0(8)\ \text{nm}$, $c=1.173\ 1(11)\ \text{nm}$, $\alpha=72.294\ (11)^\circ$, $\beta=88.049\ (11)^\circ$, $\gamma=66.294\ (11)^\circ$, $V=0.594\ 2(10)\ \text{nm}^3$, $Z=1$, $M_r=587.54$, $D_c=1.642\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu=1.848\ \text{mm}^{-1}$, $F(000)=302$, $R_1=0.037\ 0$, $wR_2=0.098\ 3$, $w=1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.035\ 3P)^2 + 1.072\ 1P]$, $P=(F_o^2 + 2F_c^2)/3$, GOF=1.028。最后的残峰为 $\Delta\rho_{\max}=616\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 和 $\Delta\rho_{\min}=-792\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。

CCDC:603429。

2 结果与讨论

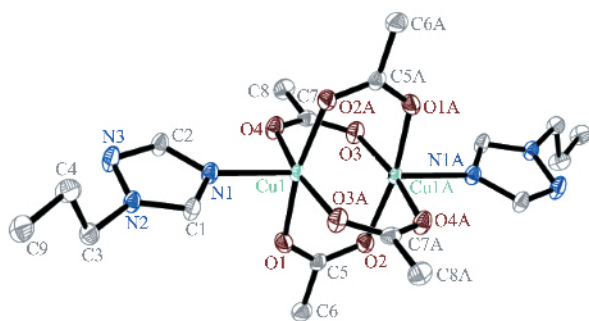
2.1 FTIR 光谱

配合物的 FTIR 图谱同配体相比某些吸收峰发生了明显的位移,强度也有较大的改变,说明金属盐与配体发生了反应。配合物在 1 000~1 700 cm⁻¹ 的红外峰明显增多,羰基的反对称伸缩振动峰 $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ 出现在 1 570.2 cm⁻¹ 左右,而在 1 400.3 cm⁻¹ 左右的红外吸收峰可指派为羰基的对称伸缩振动峰 $\nu_s(\text{C}=\text{O})$,在含羧基的配合物中,C=O 的反对称伸缩的峰位 ν_{as} 与对称伸缩振动的峰位 ν_s 的差值 $\Delta\nu_{\text{as-s}}$ 可作为判断羧基的配位类型的标准^[12],在标题配合物中 $\Delta\nu_{\text{as-s}} < 200\ \text{cm}^{-1}$,因此可以判断乙酸根以双齿配位,这也与单晶解析结果一致。630.3 cm⁻¹ 的红外峰能够被指派给配体 L 中三唑环的 C=N 伸缩振动。

2.2 晶体结构

配合物的主要键长和键角数据列于表 1,分子基本结构基元图和一维链状结构图分别如图 1 和图 2 所示。配合物的基本结构基元是由 2 个铜(II)离子、4 个 μ_2 桥联的乙酸根阴离子和 2 个半的桥联配体分子组成。Cu(1)和 Cu(1A)均为五配位构型,都是同 4 个 μ_2 桥联的乙酸根阴离子上的氧原子和配体三唑环上的 1 个氮原子配位,形成四方锥的结构,4 个氧原子处在一个平面上而氮原子在位于四方锥构型的顶点,铜离子偏离赤道平面 0.020 4(5) nm。铜离子同 4 个氧原子的键长在 0.197 3(3)~0.198 3(3) nm 范围内而 Cu-N 的键长为 0.216 8(3) nm, Cu 离子周围的相邻两原子的键角范围为 88.90(13)°~

97.60(12)°。配合物的基本结构基元存在着一个对称平面,由 4 个乙酸根的 C 原子即 C5,C5A,C7,C7A 原子组成的,而每个乙酸根上的另一个 C 原子即 C6,C6A,C8,C8A 同这个平面之间的偏差很小,其距离分别为 0.001 86(3) nm 和 0.000 98(3) nm。双核单元内的 Cu⋯Cu 的距离为 0.263 81(18) nm,而相邻双核单元间的 Cu⋯Cu 的距离非常长,为 1.590 2(18) nm。



Symmetry codes: A: $-x+1, -y, -z+1$
(Cu: cyan; N: blue; O: red)

图 1 标题配合物的基本结构单元

Fig.1 Fundamental structural unit of the title complex,
H atoms are omitted for clarity

配体分子中的三唑环基团基本共平面,其平均偏差为 0.007(3) nm,同一配体上 2 个三唑环基团是完全平行的,表明了配体由于具有较长的烷基链而空间位阻较小。相邻链 2 个相邻的三唑环基团的最

短距离为 0.722 5(3) nm,表明在标题配合物中不存在着 π - π 堆积作用。

标题配合物可以看作由 2 个铜(II)离子通过 4 个 μ_2 桥联的乙酸根阴离子联成了 1 个车轮式的结构单元,这种车轮式结构单元和配体交替连接形成一维链结构。表 2 列出了以桥联三唑 1,2-二(1*H*-1,2,4-三唑)乙烷和 1,4-二(1*H*-1,2,4-三唑甲基)苯为配体的铜(II)配合物的配位情况,这些配合物均为一维链结构,桥联三唑配体作为双桥联配体,硫氢酸根、双氰胺或乙二醇胺作为端基配体参与配位,铜离子通过 1 个或 2 个三唑配体桥联形成链状结构。因此标题配合物是首例以乙酸根与三唑类配体交替桥联的铜(II)配合物^[13-16]。并且这种由 4 个乙酸根阴离子桥联铜离子形成的车轮式 $\text{Cu}_2(\text{CO}_2)_4$ 结构单元在桥联三唑类配合物中是很少见到的。文献报道过以这种车轮式 $\text{Cu}_2(\text{CO}_2)_4$ 构建模块为基本结构单元构建的具有大孔径的吸附材料^[17],但是在这些配合物中是以对苯二甲酸等双齿羧酸为配体。

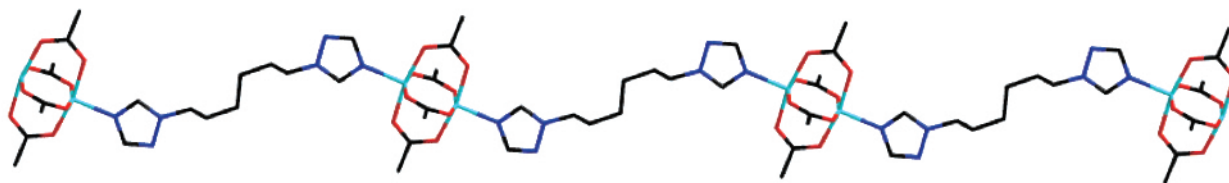
在标题配合物中,C(3),C(6),C(9)原子上的氢原子分别与乙酸根上的羧基 O(1)、O(2)原子形成分子间非典型氢键,氢键键长和键角列于表 3,标题配合物的三维超分子结构图如图 3 所示,很明显这些分子间非典型氢键的存在对于增加标题配合物的晶体稳定性有着很重要的作用。

表 1 主要的键长和键角

Table 1 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°)^a

Cu(1)-O(1)	1.983(3)	Cu(1)-O(3A)	1.979(3)	Cu(1)-O(4)	1.974(3)
Cu(1)-O(2A)	1.973(3)	Cu(1)-N(1)	2.168(3)		
O(2)A-Cu(1)-O(4)	89.01(13)	O(3A)-Cu(1)-N(1)	96.31(12)	O(4)-Cu(1)-N(1)	95.53(11)
O(4)-Cu(1)-O(3A)	168.16(9)	O(2)A-Cu(1)-O(3A)	88.90(13)	O(1)-Cu(1)-N(1)	94.29(12)
O(4)-Cu(1)-O(1)	90.35(12)	O(2A)-Cu(1)-O(1)	168.10(9)		
O(2A)-Cu(1)-N(1)	97.60(12)	O(3A)-Cu(1)-O(1)	89.30(13)		

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



Cu: cyan; N: blue; O: red

图 2 标题配合物的链状结构

Fig.2 Chain structure of the title complex

表 2 以 1,2-二(1*H*-1,2,4-三唑)乙烷和 1,4-二(1*H*-1,2,4-三唑甲基)苯为配体的铜(II)配合物中三唑配体和共配体的配位模式

Table 2 Coordination modes of triazole ligand and coligand in the Cu(II) complexes with the ligands 1,2-bis(1,2,4-triazole-1-yl)ethane or 1,4-bis(1,2,4-triazole-1-yl)methylbenzene

Complex	Coordination mode		Coordination environment of copper(II) center	
	Triazole ligand	Coligand	Coordination number	Coordination atoms
[Cu(bte) ₂ (dca) ₂] _n ^[13]	Double bridging	Teminal(dca)	6	Four N atoms of four bte, two N atoms of two dca
[Cu(bte)(NCS) ₂] _n ^[13]	Single bridging	Teminal(NCS)	4	Two N atoms of two bte, two N atoms of two dca
[Cu(en) ₂ L](ClO ₄) ₂ ^[13]	Single bridging	Bidendate chelating(en)	6	Two N atoms of two bte, Four N atoms of two chelating en
[Cu(btx) ₂ (CH ₃ CN) ₂](ClO ₄) ₂ (H ₂ O) ₂ _n ^[16]	Double bridging	Termianl (aqua)	6	Four N atoms of four btx, two N atoms of two aqua
[Cu(btx)(H ₂ O) ₂ (NO ₃) ₂] _n ^[16]	Double bridging	Termianl (aqua)	6	Four N atoms of four btx, two N atoms of two aqua

(bte=1,2-bis(1*H*-1,2,4-triazole-1-yl)ethane, btx=1,2-bis(1*H*-1,2,4-triazole-1-yl)phenylethane,en=ethylenediamine,dca=sodium cyanamide)

表 3 氢键的键长和键角

Table 3 Non-classical Hydrogen bond lengths and bond angles

Donor-H...Acceptor	D-H / nm	H...A / nm	H...A / nm	D-H...A / (°)
C(3)-H(3A)...O(2)#	0.97	2.51	3.472 8	171
C(6)-H(6A)...O(1)#	0.96	2.49	3.392 7	157
C(9)-H(9A)...O(2)#	0.97	2.53	3.443 4	156

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

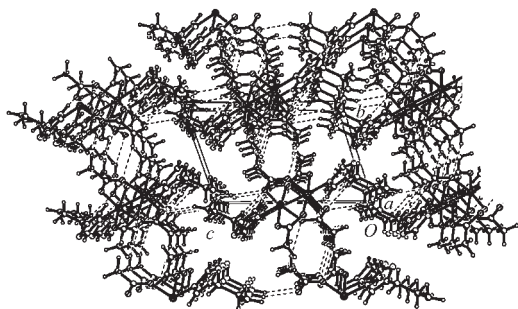


图 3 沿着 *a* 轴方向的配合物的氢键结构图

Fig.3 3D supramolecular architecture of the title complex along the *a* axis

参考文献:

- [1] Moulton B, Zaworotko M. *J. Chem. Rev.*, **2001**,**101**:1629~1643
- [2] Braga D, Grepioni F, Desiraju G R. *Chem. Rev.*, **1998**,**98**:1375~1387
- [3] Fu A H, Huang X Y, Li J, et al. *Chem. Eur. J.*, **2002**,**8**:2239~2256
- [4] Zaworotko M. *J. Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**,**37**:1211~1213
- [5] Erk P, Gross H J, Hünig U L, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1989**,**28**:1245~1248
- [6] Haasnoot J G. *Coord. Chem. Rev.*, **2000**,**200~202**:131~185
- [7] Yang G, Raptis R G. *Chem. Commun.*, **2004**:2058~2060
- [8] Power K N, Hennigar T L, Zaworotko M. *J. Chem. Commun.*, **1998**:595~596
- [9] Wang R, Hong M, Luo J, et al. *Chem. Commun.*, **2003**:1018~1019
- [10] Jung O, Pierpont C G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**,**116**:2229~2233
- [11] Yi L, Yang X, Lu T B, et al. *Cryst. Growth Design*, **2005**,**3**:1215~1220
- [12] Real J A, Andres E, Munoz M C, et al. *Science*, **1995**,**268**:265~269
- [13] Ding J G, Ge H Y, Zhang Y M, et al. *J. Mol. Struct.*, **2006**,**782**:143~149
- [14] Gioia L G, Bonati F, Cingolani A, et al. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **1988**,**18**:535~550
- [15] Sheldrick G M. *SHELXL97 and SHELXS97, Program for the Solution and Refinement of Crystal Structure*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [16] Lia B Z, Peng Y F, Liu X G, et al. *J. Mol. Struct.*, **2005**,**741**:235~240
- [17] Ni Z, Abderrahim Y, Tarek A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**:12752~12753