

镍(II)的两种配位聚合物的合成、晶体结构和性质

卓 馨^{1,2} 魏先文^{*,1} 郭翠莲³ 李一志³ 郑和根^{*,3}

(¹ 安徽师范大学化学与材料科学学院, 安徽省功能性分子固体重点实验室, 芜湖 241000)

(² 宿州学院光电化学实验室, 宿州 234000)

(³ 配位化学国家重点实验室, 南京大学化学化工学院, 南京 210093)

摘要: 分别用水热法和溶液法合成了镍的两种配位聚合物 $[2\{\text{Ni}(\text{HO-BDC})(\text{bpe})\text{H}_2\text{O}\}]_n \cdot n(\text{py}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**1**) ($\text{HO-H}_2\text{BDC}$ =5-羟基-1,3-苯二甲酸, bpe =1,2-二(4-吡啶)乙烷, py =吡啶)和 $[\text{Ni}(\text{HO-BDC})(\text{bipy})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**2**) (bipy =2,2'-联吡啶), 并对它们进行了元素分析、红外光谱等表征, 并用 X-射线单晶衍射测定了配合物的单晶结构。配位聚合物 **1** 晶体属三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, 晶体学数据为: $a=1.019\,2(2)$ nm, $b=1.145\,5(3)$ nm, $c=1.246\,0(3)$ nm, $\alpha=68.377(5)^\circ$, $\beta=67.275(12)^\circ$, $\gamma=71.821(7)^\circ$, $V=1.222\,7(5)$ nm³, $Z=1$, $M_r=979.26$, $D_c=1.330$ g·cm⁻³, $F(000)=508$, $\mu=0.835$, $R_1=0.049\,4$, $wR_2=0.112\,1$; 配位聚合物 **2** 晶体属单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群, 晶体学数据为: $a=0.861\,1(2)$ nm, $b=1.106\,8(3)$ nm, $c=1.839\,4(4)$ nm, $\beta=104.267(9)^\circ$, $V=1.699\,0(7)$ nm³, $Z=4$, $M_r=413.00$, $D_c=1.615$ g·cm⁻³, $F(000)=848$, $\mu=1.182$, $R_1=0.063\,5$, $wR_2=0.196\,9$ 。配合物 **1** 中形成了具有纳米孔的 2D 结构, 而配合物 **2** 则是一个 1D 链状结构, 它们分别通过氢键和 π - π 堆积效应形成 3D 结构。

关键词: 镍配合物; 5-羟基-1,3-苯二甲酸; 1,2-二(4-吡啶)乙烷; 晶体结构; 氢键

中图分类号: O614.81⁺3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2007)06-1029-06

Synthesis, Crystal Structures and Properties of two Nickel Complexes

ZHUO Xin^{1,2} WEI Xian-Wen^{*,1} GUO Cui-Lian³ LI Yi-Zhi³ ZHENG He-Gen^{*,3}

(¹ College of Chemistry and Materials Science Anhui Key Laboratory of Functional Molecular Solids Anhui Normal University Wuhu 241000)

(² Photoelectric Chemistry Laboratory, Suzhou College, Suzhou, Anhui, 234000)

(³ Coordination Chemistry Institute, State Key Laboratory of Coordination Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: Two coordination polymers $[2\{\text{Ni}(\text{HO-BDC})(\text{bpe})\text{H}_2\text{O}\}]_n \cdot n(\text{py}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Ni}(\text{HO-BDC})(\text{bipy})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (where $\text{HO-H}_2\text{BDC}$ =5-Hydroxyisophthalic acid, bpe =1,2-bis (4-pyridyl)ethane, bipy is bipyridine and py is pyridine) have been synthesized and characterized by elemental analysis, IR spectroscopy, and the crystal structure was determined by X-ray diffraction technique. The polymer **1** belongs to triclinic, space group $P\bar{1}$, with $a=1.019\,2(2)$ nm, $b=1.145\,5(3)$ nm, $c=1.246\,0(3)$ nm, $\alpha=68.377(5)^\circ$, $\beta=67.275(12)^\circ$, $\gamma=71.821(7)^\circ$, $V=1.222\,7(5)$ nm³, $Z=1$, $M_r=979.26$, $D_c=1.330$ g·cm⁻³, $F(000)=508$, $\mu=0.835$, the final $R_1=0.049\,4$ and $wR_2=0.112\,1$ for 3400 observed reflections with $I>2\sigma(I)$. The crystal **2** belongs to monoclinic, space group $P2_1/c$, with $a=0.861\,1(2)$ nm, $b=1.106\,8(3)$ nm, $c=1.839\,4(4)$ nm, $\beta=104.267(9)^\circ$, $V=1.699\,0(7)$ nm³, $Z=4$, $M_r=413.00$, $D_c=1.615$ g·cm⁻³, $F(000)=848$, $\mu=1.182$, the final $R_1=0.063\,5$ and $wR_2=0.196\,9$ for 2290 observed reflections with $I>2\sigma(I)$. The structural analysis shows that the two complexes have a three-dimensional structure network by hydrogen bonding interactions. CCDC: 626599, 1; 638568, 2.

Key words: Ni complex; 5-hydroxyisophthalic acid; 1,2-bis(4-pyridyl)ethane; crystal structure; hydrogen bond

收稿日期: 2007-03-13. 收修改稿日期: 2007-04-17.

国家自然科学基金资助项目(No.20671002, 20571039), 安徽省自然科学基金项目(No.KJ2007B013)和江苏省自然科学基金(No.BK2006124)。

*通讯联系人。E-mail: xwwei@mail.ahnu.edu.cn

第一作者: 卓馨, 女, 38岁, 副教授; 研究方向: 功能配位化学。

0 引言

近年来,由有机芳香羧酸分子与金属离子构筑的配位聚合物,特别是一些具有纳米孔洞结构的配位聚合物,受到了化学家的青睐^[1-5]。这不仅因为其具有多样的拓扑结构,而且在许多领域如材料、药物、分子电化学、分子识别和分子器件等方面的研究和开发中表现出潜在的应用价值^[6,7],特别是一些具有纳米孔洞结构的配位聚合物尤其如此。在合成这类超分子配位聚合物时,氢键和 π - π 堆积效应有时也起着很重要的作用^[8],特别在多重氢键网络结构的导向性和特异性的基础上,已经设计合成出一些开放的主体骨架结构^[9-12]。在本文中,我们使用 5-羟基-1,3-苯二甲酸、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分别与 1,2-二(4-吡啶)乙烷和 2,2'-联吡啶反应,分别合成了一个具有纳米孔的 2D Ni 配位聚合物 **1** 和含有 2 种环的 1D 链状配位聚合物 **2**,用 IR 和元素分析对配合物进行了表征,并用 X-射线单晶衍射测定了该配合物的单晶结构。在两种配位聚合物中都存在着很强的氢键,通过氢键使其连接为 3D 结构。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

FTIR 仪 (VECTOR-22 Bruker 公司),PL 仪 (48000DSCF, 美国 SLM 公司),Bruker Smart Apex CCD 衍射仪(Bruker 公司)。所有试剂均为市售试剂。

1.2 配合物的合成

1.2.1 配合物 $[2\{\text{Ni}(\text{HO-BDC})(\text{bpe})\text{H}_2\text{O}\}]_n \cdot n(\text{py}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**1**)的合成

将 0.018 g (0.1 mmol)5-羟基-1,3-苯二甲酸和 0.018 g(0.1 mmol)1,2-二(4-吡啶)乙烷溶解在含有少量吡啶的 10 mL 水中,然后加入 0.048 g(0.2 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.012 g(0.3 mmol) NaOH,混合物转移到高压反应釜中,将反应釜密封后置于 418 K 的烘箱中 96 h。自然冷却至室温得到绿色晶体。化学式为 $\text{C}_{45}\text{H}_{43}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{Ni}_2$,元素分析值(括号内为计算值,%),C: 55.18(55.20); H: 3.53(4.43); N: 7.27(7.15)。FTIR (cm^{-1} ,KBr):3 281(vs), 1 614(vs), 1 536(vs), 1 503(vs), 1 427(vs), 1 378(vs), 1 274(s), 804(s), 785(s), 729(s)。

1.2.2 配合物 $[\text{Ni}(\text{HO-BDC})(\text{bipy})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**2**)的合成

将 20 mmol 5-羟基-1,3-苯二甲酸溶于水溶液中,然后将等物质的量的 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 2,2'-联吡啶

以及 40 mmol 的 NaOH 依次慢慢加入到上述溶液中。室温搅拌 30 min 后,过滤。滤液在室温下放置,约 7 d 后,绿色柱状晶体从溶液中长出。化学式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6\text{Ni}$,元素分析值 (括号内为计算值,%),C: 52.21(52.35); H: 3.53(3.42); N: 6.67(6.78)。FTIR(cm^{-1} , KBr): 3 423(vs), 1 578(vs), 1 540(vs), 1 472(vs), 1 442(vs), 1 384(vs), 1 273(s), 801(s), 765(s), 725(s)。

1.3 晶体结构测定

选取大小合适的绿色晶体配合物 **1** 和配合物 **2**,采用 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪,使用经过石墨单色器单色化的 $\text{MoK}\alpha$ 射线($\lambda=0.071073$ nm),以 φ - ω 扫描方式收集衍射数据。配合物 **1** 在 $1.9^\circ \leq \theta \leq 26.0^\circ$ 的范围内,应用 Smart 程序收集 11 343 个衍射数据,其中独立衍射点 4 823 个($R_{\text{int}}=0.031$), $I > 2\sigma(I)$ 的可观测点 3 400 个。配合物 **2** 在 $1.8^\circ \leq \theta \leq 26.0^\circ$ 范围内收集到衍射点 9 007 个,其中独立衍射点 3 350 个, $I > 2\sigma(I)$ 的可观测点 2 290 个。

晶体结构由直接法解得,对全部非氢原子坐标及其各向异性热参数进行了全矩阵最小二乘法修正。配合物 **1** 最终偏离因子: $R_1=0.049\ 4$, $wR_2=0.112\ 1$, $w=1/[\sigma^2(F_o)^2+(0.054\ 2P)^2]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$, $S=1.04$, 差值 Fourier 图中最低残余电子密度峰 $\Delta\rho_{\text{min}}=-410\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$,最高残余电子密度峰 $\Delta\rho_{\text{max}}=800\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。配合物 **2** 最终偏离因子: $R_1=0.063\ 5$, $wR_2=0.196\ 9$, $w=1/[\sigma^2(F_o)^2+(0.115\ 9P)^2]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$, $S=1.00$,差值 Fourier 图中最低残余电子密度峰 $\Delta\rho_{\text{min}}=-680\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$,最高残余电子密度峰 $\Delta\rho_{\text{max}}=560\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。所有计算在 PC 机上用 SHELXTL-97 程序包完成^[13]。

CCDC:626599,1;638568,2。

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

配合物 $[2\{\text{Ni}(\text{HO-BDC})(\text{bpe})\text{H}_2\text{O}\}]_n \cdot n(\text{py}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**1**) 和配合物 $[\text{Ni}(\text{HO-BDC})(\text{bipy})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**2**) 的晶体学数据及结构修正数据在表 1 列出,主要的键长和键角列于表 2,配合物 **1** 和 **2** 氢键参数分别列于表 3 和表 4 中。

由图 1 可见,配位聚合物 **1** 中,每个 Ni 离子与来自 2 个配体 HO-H₂BDC 的 3 个 O 原子,2 个不同 bpe 分子的 2 个 N 原子和 1 个 H₂O 的 O 原子配位,中心离子为六配位的扭曲八面体结构,赤道平面位置被 4 个氧原子占据,轴向位置被分别来自 2 个 bpe 分子中的 N 原子所占据。配体 HO-H₂BDC 的配

位方式如图 3 所示,在这个配合物中,作为三齿配体的 HO-H₂BDC 的 1 个羧酸根上的 2 个 O 原子直接跟同 1 个 Ni 原子螯合,其 Ni-O 键长分别为 0.210 5(2) nm 和 0.215 7(2) nm,另 1 个羧酸根上的 2 个 O 原子则只有 1 个 O 与不同的 Ni 原子相连,其 Ni-O 键长为 0.202 2(2) nm,比前者略短。配体 bpe 中的 2 个 N 原子分别与 2 个不同的 Ni 原子配位,其 Ni-N 键长分别为 0.208 4(2) nm 和 0.211 8(2) nm,比文献报道的略短^[14,15]。在此配合物中,每个 HO-H₂BDC 配体都充当三齿配体分别与 2 个 Ni 原子相连,相邻的 Ni 原子再与不同 bpe 分子中的 N 原子配位,形成一个有规则的平行四边形组成的二维网状结构(如图 3 所示),平行四边形的边长分别为

1.019 nm 和 1.346 nm,夹角则分别为 84.72° 和 95.28°。在这个二维网状结构中,可以认为形成了纳米孔洞(如图 3),孔洞大小为 1.019 nm×1.346 nm,比以前报导的此类羧酸配体形成的配位聚合物的孔洞尺寸大^[16,17]。这个配合物的孔洞被无序的 py 分子填充(如图 3),此配位聚合物通过分子间氢键进一步连接成三维结构。在该化合物中存在 4 种类型的氢键:游离 H₂O 与酚羟基中的 O 原子所形成的氢键(O5-H5C…O7);配位 H₂O 分子与配体 HO-H₂BDC 中已经螯合的羧基 O 原子形成的氢键和没有参加配位的 O 原子形成的氢键(O6-H6A…O2a, O6-H6C…O3b);第 4 种为游离水分子中的 O 原子与无序吡啶中的 N 原子形成的氢键(对称操作:a: -x, 1-y, 2-z; b: -1+x,

表 1 配合物 1 和 2 的晶体学数据

Table 1 Crystal data and structure refinement for 1 and 2

	1	2
Compound	[2{Ni(HO-BDC)(bpe)H ₂ O}] _n ·n(py)·nH ₂ O	[Ni(HO-BDC)(bipy)] _n ·nH ₂ O
Empirical formula	C ₄₅ H ₄₃ N ₅ O ₁₃ Ni ₂	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₆ Ni
<i>M_r</i>	979.26	413.00
<i>T</i> / K	293(2)	293(2)
λ (MoK α) / nm	0.071 073	0.071 073
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> / nm	1.019 2(2)	0.861 1(2)
<i>b</i> / nm	1.145 5(3)	1.106 8(3)
<i>c</i> / nm	1.246 0(3)	1.839 4(4)
α / (°)	68.37 7(5)	90.00
β / (°)	67.27 5(12)	104.267(9)
γ / (°)	71.82 1(7)	90.00
<i>V</i> / nm ³	1.222 7(5)	1.699 0(7)
<i>Z</i>	1	4
<i>D_{calc}</i> / (g·cm ⁻³)	1.330	1.615
μ / mm ⁻¹	0.835	1.182
<i>F</i> (000)	508	848
Crystal size / mm	0.30×0.28×0.26	0.30×0.26×0.24
Method of collecting reflections	φ - ω	φ - ω
θ range for data collection / (°)	1.9~26.0	1.8~26.0
Reflns. collected / unique	11 343/4 823 (<i>R_{int}</i> =0.031)	9 007/3 350 (<i>R_{int}</i> =0.062)
Observed reflns [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	3400	2290
Parameters refined	325	244
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.04	1.00
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.0494 <i>wR</i> ₂ =0.1121	0.063 5 0.196 9,
Maximum peak / (e·nm ⁻³)	800	560
Minimum peak / (e·nm ⁻³)	-410	-680

表 2 配合物 1 和 2 的主要键长和键角

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

1			2		
Ni1-O1	2.105(2)		Ni1-O5	2.124(4)	
Ni1-O2	2.157(2)		Ni1-N1	2.234(4)	
Ni1-O6	2.067(2)		Ni1-N2	2.239(4)	
Ni1-N1	2.084(2)		Ni1-O4a	2.139(3)	
Ni1-O4a	2.022(2)		Ni1-O1b	2.233(4)	
Ni1-N2c	2.118(2)		Ni1-O2b	2.291(4)	
O1-Ni1-O2	61.48(8)		O5-Ni1-N1	82.70(14)	
O1-Ni1-O6	161.01(9)		O5-Ni1-N2	121.85(15)	
O1-Ni1-N1	88.58(9)		O4a-Ni1-O5	94.25(13)	
O1-Ni1-O4a	101.09(8)		O1b-Ni1-O5	89.66(14)	
O1-Ni1-N2c	92.64(9)		O2b-Ni1-O5	145.13(13)	
O2-Ni1-O6	100.10(8)		N1-Ni1-N2	71.74(14)	
O2-Ni1-N1	90.27(11)		O4a-Ni1-N1	163.46(13)	
O2-Ni1-O4a	162.54(8)		O1b-Ni1-N1	99.50(13)	
O2-Ni1-N2c	92.50(10)		O2b-Ni1-N1	91.01(14)	
O6-Ni1-N1	86.85(8)		O4a-Ni1-N2	96.62(14)	
O4a-Ni1-O6	97.35(8)		O1b-Ni1-N2	144.53(15)	
O6-Ni1-N2c	92.79(9)		O2b-Ni1-N2	87.81(14)	
O4a-Ni1-N1	90.25(10)		O1b-Ni1-O4a	96.73(13)	
N1-Ni1-N2c	177.22(13)		O2b-Ni1-O4a	100.45(13)	
O4a-Ni1-N2c	87.07(10)		O1b-Ni1-O2b	57.48(14)	
Symmetry codes: a: -1+x, y, z; c: x, 1+y, -1+z			Symmetry codes: a: 2-x, y, 1/2-z; b: 2-x, -y, -z		

表 3 配合物 1 的氢键键长和键角

Table 3 Hydrogen bonding for 1 geometry (nm, °)

Doner-H...Acceptor	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O5-H5C...O7	0.084 00	0.256 00	0.298 4(5)	112.00
O6-H6A...O2 ^a	0.095 00	0.196 00	0.274 9(3)	138.00
O6-H6C...O3 ^b	0.095 00	0.184 00	0.261 7(3)	137.00
O7-H7B...N3 ^c	0.084	0.232	0.278 2(7)	114.8

Symmetry codes: a: -x, 1-y, 2-z; b: -1+x, y, z; c: 1-x, 1-y, 1-z

表 4 配合物 2 的氢键键长和键角

Table 4 Hydrogen bonding for 2 geometry (nm, °)

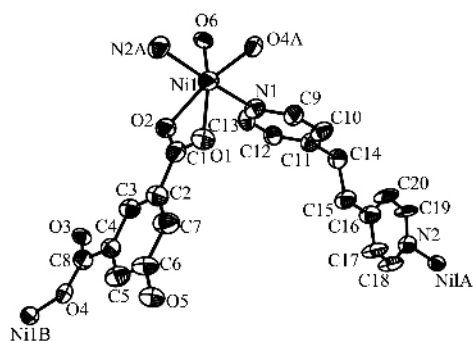
Doner-H...Acceptor	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O3-H3...O15 ^a	0.082 00	0.186 00	0.264 8(5)	162.00
O15-H15C...O1 ^b	0.085 00	0.212 00	0.286 7(5)	147.00
O15-H15D...O4 ^c	0.085 00	0.228 00	0.281 3(5)	121.00

Symmetry codes: a: 1-x, -y, 1-z; b: -x, y, 1+z; c: x, -y, 1/2+z

y, z; c: 1-x, 1-y, 1-z)。

在配合物 2 中,中心金属离子 Ni 的配位环境如图 2 所示,中心原子 Ni 与来自于 3 个不同 HO-BDC²⁻阴离子羧基上的 4 个氧原子和同 1 个 2,2-bipy

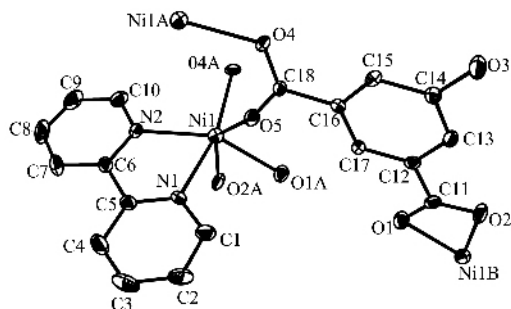
上的 2 个 N 原子配位,形成扭曲的八面体结构。在这个配合物中,配体 HO-H₂BDC 充当 1 个四齿桥连配体分别与 3 个 Ni 原子相连,其中 1 个羧基的 2 个 O 原子与 1 个 Ni 原子螯合,而另 1 个羧基的 2 个 O



Symmetry codes: A: $-1+x, y, z$; B: $x, -1+y, 1+z$

图 1 配合物 1 的不对称单元图

Fig.1 Asymmetry unit of complex 1



Symmetry codes: A: $2-x, y, 1/2-z$; B: $2-x, -y, -z$

图 2 配合物 2 的不对称单元图

Fig.2 Asymmetry unit of complex 2

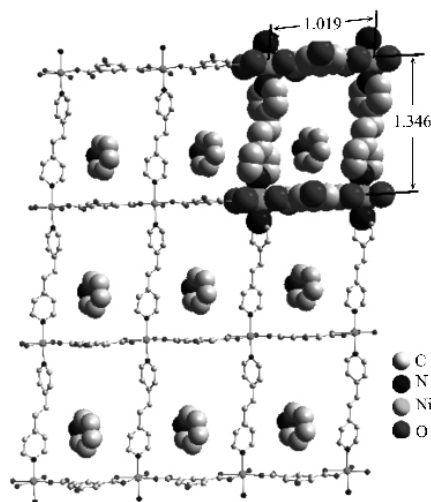


图 3 配位聚合物 1 的二维网状结构

Fig.3 Two-dimensional network structure of complex 1

原子分别与 2 个不同的 Ni 原子配位, 通过 HO-BDC²⁻阴离子的不同配位而形成一个一维链结构(如图 4a 所示)。在配位聚合物 2 中存在 1 个双核 Ni 的类船式结构的八员环(如图 4b 所示), Ni-Ni 之间的距离为 0.41 nm。通过 HO-BDC²⁻阴离子桥连配位形成的 zigzag 链中还存在 1 个双核十六员环(见图 4b), Ni-Ni 之间的距离为 0.76 nm。处于同侧的相邻 2 个 2,2'-bipy 所在的平面几乎相互平行(如图 4c 所

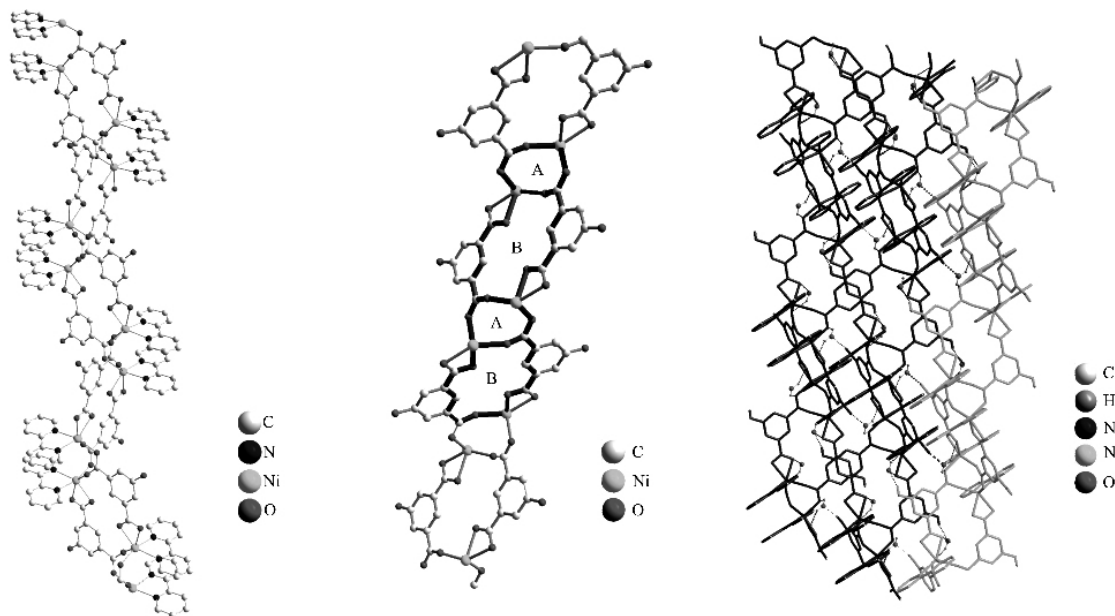


图 4 (a)配合物 2 的一维链状结构(b)配合物 2 中通过 HO-H₂BDC ligands to Ni 形成的八员环和十六员环(c)配合物 2 通过氢键形成的二维网状结构

Fig.4 (a) Onedimensional chain of complex 2. (b)A view of complex 2 showing the formation of eight-atom (A) and16-atom (B) subrings by coordination of the HO-H₂BDC ligands to Ni. The 2,2'-bipy ligands have been omitted for clarity. (c) The two-dimensional network formed by O-H...O hydrogen-bonding interactions (dashed lines)

示),因此存在很强的 π - π 堆积效应。在这个配合物中,作为四齿配体的 HO-H₂BDC 的 1 个羧酸根上的 2 个 O 原子直接跟同一个 Ni 原子螯合,其 Ni-O 键长分别为 0.223 3(4)和 0.229 1(4) nm,另一个羧酸根上的 2 个 O 原子则跟 2 个不同的 Ni 原子相连,其 Ni-O 键长分别为 0.212 4(4)和 0.213 9(3) nm,比前者略短。Ni-N 键长分别为 0.223 4(4) nm 和 0.223 9(4) nm,比文献报道的略短^[14,15]。在该化合物中存在 3 种类型的氢键:游离 H₂O 与 -COO⁻中的 O1a 和 O4b 所形成的氢键 (O15-H15C $\cdots$ O1a; O15-H15D $\cdots$ O4b); 酚羟基中的 O 与游离 H₂O 分子所形成的氢键 (O3-H3 $\cdots$ O15c)(对称操作 a: -x,y,1+z; b: x,-y,1/2+z; c: 1-x,-y,1-z)。在这个配位聚合物中,由于存在很强的氢键,使该配位聚合物由一维链联接为二维网(见图 4c),再通过相邻平面间很强的 π - π 堆积效应,进一步堆积形成一个三维结构。

2.2 配合物的光谱性质

以 KBr 为基质,在 4000~400 cm⁻¹ 范围内测定了标题化合物的红外光谱。在自由配体 HO-H₂BDC 中,羧基的特征红外吸收位于 1 703 cm⁻¹ 和 1 682 cm⁻¹ 处,而形成配合物 **1** 后,吸收峰红移到 1 614 cm⁻¹, 1 536 cm⁻¹, 在配位聚合物 **2** 中吸收峰红移到 1 578 cm⁻¹, 1 540 cm⁻¹, 说明了在配位聚合物 **1**、**2** 中配体的羧基都参与了配位。配合物中苯环特征峰位于 1 540 cm⁻¹ 和 1 503 cm⁻¹ 处,在 1 442 cm⁻¹ 和 1 427 cm⁻¹ 出现了 -COO 对称弯曲振动特征峰。

参考文献:

- [1] Richard P B, Thomas D M, Nirmal S, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 4243~4247
- [2] GAO Shan(高山), ZHANG Xian-Fa(张现发), HUO Li-Hua(霍丽华), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**, **21**(8):1195~1198
- [3] LI Wen-Ge(李文戈), WANG Zuo-Wei(王作为), CAI Ya(蔡亚), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**, **21**(12):1857~1860
- [4] ZHUO Xin(卓馨), LI Yi-Zhi(李一志). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**, **22**(10):1788~1792
- [5] ZHUO Xin(卓馨), PAN Zhao-Rui(潘兆瑞), WANG Zuo-Wei(王作为), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**, **22**(10):1847~1851
- [6] Masaoka S, Furukawa S, Chang H C, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, **40**:3817~3819
- [7] Macgillivray L R, Groeneman R H, Atwood J L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, **120**(11):2676~2677
- [8] PAN Qin-He(潘勤鹤), LI Ji-Yang(李激扬), YU Ji-Hong(于吉红), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Universities)*, **2005**, **26**(12):2199~2202
- [9] Biradha K, Dennis D, Mackinnon V A. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, **120**:11894~11903
- [10] Kobayashi K, Shirasaka T, Sato A. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, **38**:3483~3486
- [11] Noman A, Rahman M M, Bishop R. et al. *Chem. Commun.*, **1999**:2389~2390
- [12] Chen B, Eddaoudi M, O'Keeffe M, et al. *Science*, **2001**, **291**:1021~1023
- [13] *SHELXTL Version 5.1 Reference Manual*, Siemens Analytical X-ray Systems, Inc., Madison, WI, USA, **1996**.
- [14] Zhang L Y, Liu G F, Zheng S L, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**:2965~2971
- [15] Shi X, Zhu G S, Fang Q R, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 185~191
- [16] Luo J H, Hong M C, Wang R H, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**, **42**:4486~4488
- [17] Filipe A A P, Jacek K. *Inorg. Chem.*, **2004**, **43**:3882~3893