

一维梯状配位聚合物 $[\{Cu_3(H_2O)_8(4,4'-bipy)_2(smbdc)_2\} \cdot 6H_2O]_n$ 的合成与晶体结构

周以力* 何洪银

(嘉兴学院生物与化学工程学院, 嘉兴 314001)

关键词: 5-磺酸基间苯二甲酸; 一维梯形网络结构; 第二构筑单元

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)02-0290-03

Synthesis and Crystal Structure of One-dimensional Ladder Polymer $[\{Cu_3(H_2O)_8(4,4'-bipy)_2(smbdc)_2\} \cdot 6H_2O]_n$

ZHOU Yi-Li* HE Hong-Yin

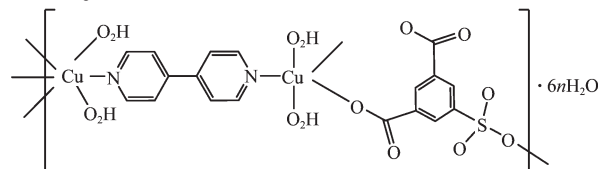
(School of Biological and Chemical Engineering, Jiaxing College, Jiaxing, Zhejiang 314001)

Abstract: In the title complex, $[\{Cu_3(H_2O)_8(4,4'-bipy)_2(smbdc)_2\} \cdot 6H_2O]_n$, Cu1 and Cu2 have different coordination environment. The 5-sulfo-1,3-benzenedicarboxylic acid ($smbdc^{3-}$) ligands form one-dimensional zigzag chains linked by Cu atoms. The two adjacent zigzag chains extend into one-dimensional ladder frameworks bridged by a secondary building unit $[Cu(H_2O)_4(4,4'-bipy)_2]^{2+}$. The hydrogen-bond interactions between chains make the complex a three-dimensional open supramolecular network. CCDC: 670975.

Key words: 5-sulfoisophthalate acid; one-dimensional ladder frameworks; secondary building units

纳米材料在分子识别、分离、传感器、催化和储气等方面具有广泛的潜在的应用前景。大孔道配位聚合物的研究吸引了广大化学工作者们的很大兴趣^[1,2]。利用分子构筑块设计和合成新型孔道配位聚合物已经作了广泛的研究^[3,4],大部分多孔聚合物是通过无支链的芳香多酸来合成的^[2,3],为了合成具有大孔道的金属有机骨架的配位聚合物,人们利用有支链的芳香化合物作为分子构筑块,如 H_6TTA ^[5]、 H_3BTB ^[6]、 H_4BPTC ^[7]和 N,N' -bipyridine-type^[8]作为有机配体合成配位聚合物。然而,孔道的增加有可能导致网络互穿,为了避免网络互穿,化学工作者们采用第二构筑单元来构筑具有一定孔道尺寸的配位聚合物^[9]。本文报道了用金属与 4,4'-bipyridine(4,4'

-bipy) 构筑的第二构筑单元来合成一维梯状配位聚合物,并对其进行红外、元素分析和 X-射线单晶结构表征。



1 实验部分

1.1 配合物的合成

采用分层扩散法,在直径为 0.8 cm 长为 20 cm 的小试管中,底层加入 5 cm 10 mL 的水溶液,其中含 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0.075 9 g(约为 0.03 mmol)和 5-磺酸

收稿日期:2007-07-30。收修改稿日期:2007-12-06。

*通讯联系人。E-mail:zhouyilig@126.com

第一作者:周以力,女,45岁,副教授;研究方向:晶体工程。

基间苯二甲酸钠盐 0.094 1 g(约为 0.03 mmol),中间层为 5 cm $V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}/V_{\text{H}_2\text{O}}=1:1$,上层加入 5 cm 10 mL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液,其中含 4,4'-bipy 0.049 9 g(约 0.03 mmol),密封,室温下静置 15 d 左右,析出蓝色棒状晶体。

配合物的元素分析结果:计算值(%),C 34.83;H 4.06;N 4.51。实验值(%),C 34.74;H 4.14;N 4.60。IR (KBr 压片, cm^{-1})分析:3 380 处有一强且宽的峰,说明有 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{H}$ 键,1 611 处出现 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 振动峰,1 367 处的吸收峰为 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 振动峰,这表明配体中羧基参与了配位,724、819 较强峰为苯环中 1,3,5-三元取代吸收峰,1 556 为 $\nu(\text{C}=\text{C})$ 振动峰,1 433 为 $\nu(\text{C}=\text{N})$ 吸收振动峰,表明配合物中 4,4'-bipy 配体参与配位。

1.2 晶体结构的测定

选取大小合适的单晶 ($0.12\text{ mm} \times 0.11\text{ mm} \times 0.07\text{ mm}$),室温下 (293(2) K)在带有石墨单色器的 Bruker SMART CCD X-射线单晶衍射仪上用 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$),以 φ - ω 扫描方式收集衍射强度数据,共收集 17 227 个衍射数据,其中 4 241 个独立衍射数据,可观测衍射数据为 3 469 个。衍射数据经过经验吸收校正和 L_p 校正。晶体结构由直接法解出。所有非氢原子以各向异性热参数用全矩阵最小二乘法对结构进行精修。部分氢原子由差值 Fourier 合成获得,其余由理论方法加入。所有图形由 ORTEP-3 for WINDOWS 绘制^[10]。表 1 给出配合物的晶体学数据。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal data for the title compound

Empirical formula	$\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{Cu}_3\text{N}_4\text{O}_{28}\text{S}_2$	Temperature / K	293(2)
Formula weigh	1241.54	Wavelength / nm	0.071 073
$F(000)$	1274	θ range for data collection / ($^\circ$)	1.86 to 25.00
Crystal size / mm	$0.12 \times 0.11 \times 0.07$	Limiting indices	$-11 \leq h \leq 11, -21 \leq k \leq 21, -16 \leq l \leq 17$
Crystal system	Monoclinic	Reflections collected / unique	17 227 / 4 241 ($R_{\text{int}}=0.049\,2$)
Space group	$P2_1/n$	Absorption correction	SADABS
a / nm	0.963 13(10)	Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
b / nm	1.840 82(19)	Obs. reflections	3 469 [$I>2\sigma(I)$]
c / nm	1.441 13(15)	Data / restraints / parameter	4 241 / 9 / 373
β / ($^\circ$)	109.500(2)	Goodness-of-fit on F^2	1.038
V / nm^3	2.408 5(4)	Final R indices [$I>2\sigma(I)$]	$R_1=0.039\,2, wR_2=0.091\,5$
Z	2	R indices (all data)	$R_1=0.051\,8, wR_2=0.097\,5$
D_c / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.712	Largest diff. peak and hole / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	473 and -351
Absorption coefficient / nm	1.498×10^{-4}		

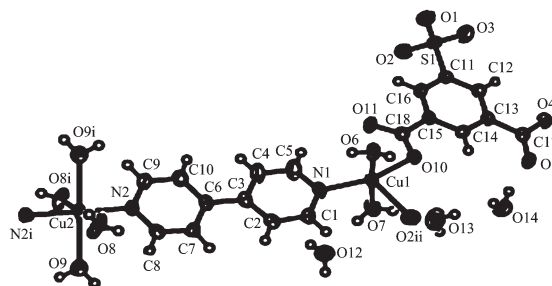
CCDC:670975。

2 结果与讨论

配合物晶胞中不对称单元的 ORTEP 图如图 1 所示。

标题化合物中的 Cu1 和 Cu2 原子处于不同的配位环境中,Cu1 原子为五配位,具有三角双锥的几何构型,O10 来自于 1 个 5-磺酸基间苯二甲酸的羧基氧,O2ii(对称操作: $1+x, y, z$)来自另 1 个 5-磺酸基间苯二甲酸的磺酸基氧,N1 来自 4,4'-bipy 配体,另 2 个氧 O6、O7 来自配位的水分子。三角双锥的赤道面由 O2ii、O10、N1 占据,三角双锥的轴向顶点由 O6、O7 占据。Cu1-O2ii 的键长比 $[\text{Cu}_1(\text{smbdc}^3)(\text{py})_2\cdot(\text{py})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{6.76}]_n$ ^[11]略短。Cu2 原子为六配位,具有八面

体的几何构型,其中 O8、O8i(对称操作: $-x, -1-y, 1-z$)来自 2 个配位的水分子,N2 及 N2i 来自 2 个不同的 4,4'-bipy 配体,O8、O8i、N2 和 N2i 占据八面体的



Symmetry codes: i: $-x, -1-y, 1-z$; ii: $1+x, y, z$

Displacement ellipsoids are draw at the 50% probability level

图 1 配合物的不对称单元

Fig.1 ORTEP view of the compound

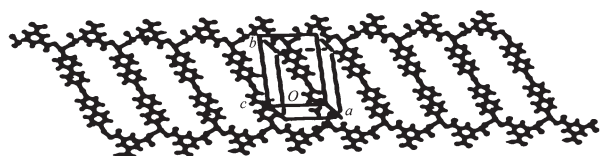
表 2 配合物的主要键长与键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^{\circ}$) for compound

Cu1-O2ii	0.237 4(2)	Cu1-O10	0.194 4(2)	Cu1-N1	0.198 7(3)
Cu1-O6	0.198 8(3)	Cu1-O7	0.195 3(3)	Cu2-N2	0.201 8(3)
Cu2-O8	0.200 0(3)	Cu2-O9	0.235 2(3)		
O10-Cu1-O6	91.84(11)	O10-Cu1-O2ii	89.94(9)	N1-Cu1-O2ii	110.47(11)
O6-Cu1-O2ii	88.20(11)	N1-Cu1-O6	90.86(12)	O7-Cu1-O6	176.64(13)
O9-Cu2-N2	89.08(11)	O9-Cu2-O8	89.14(13)	N2-Cu2-O8	89.59(12)

Symmetry codes: ii: 1+x, y, z.

赤道面;O9、O9i 来自另 2 个配位的水分子,并占据八面体的轴向位置,此轴向具有 Jahn-Teller 效应。4,4'-bipy 作为桥联配体,一个 N 连接 Cu1,另一个 N 连接 Cu2,2 个 4,4'-bipy 与 Cu2 相连,形成了 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(4,4'\text{-bipy})_2]^{2+}$ 第二构筑单元。5-磺酸基间苯二甲酸配体的配位方式为 μ_2 -单齿配位:1 个羧基氧和 1 个磺酸基氧分别与 2 个不同的 Cu 原子配位,通过 5-磺酸基间苯二甲酸桥联,延伸下去,形成一维“之”字型链,相邻的 2 个“之”字型链通过 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(4,4'\text{-bipy})_2]^{2+}$ 第二构筑单元桥联,形成一维梯形链(见图 2)。通过 smbdc^{3-} 桥联的 2 个 Cu 之间的距离约为 0.963 1 nm,通过第二构筑单元 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(4,4'\text{-bipy})_2]^{2+}$ 桥联的 2 个 Cu 之间的距离约为 2.206 3 nm,从图中可看出,该配合物具有较大的纳米孔道。相邻的 smbdc^{3-} 层与 4,4'-bipy 层 2 个芳环之间的距离约为 0.351 7 nm,显示出较强的 π - π 相互作用。此配合物中的羧基氧、磺酸基氧、配位水与未配位



All H atoms have been omitted for clarity

图 2 配合物的一维梯形网络

Fig.2 A view of the one-dimensional ladder framework

水分子之间具有氢键,构成三维氢键网络结构。

参考文献:

- [1] Yaghi O M, O'Keeffe M, Ockwig N W, et al. *Nature*, **2003**, **423**:705~714
- [2] Chui S S Y, Lo S M F, Charmant J P H, et al. *Science*, **1999**, **283**:1148~1150
- [3] Eddaoudi M, Moler D B, Li H, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2001**, **34**:319~330
- [4] O'Keeffe M, Eddaoudi M, Li H, et al. *J. Solid State Chem.*, **2000**, **152**:3~20
- [5] Chae H K, Eddaoudi M, Kim J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**:11482~11483
- [6] Chen B L, Eddaoudi M, Hyde S T, et al. *Science*, **2001**, **291** (5506):1021~1023
- [7] Chen B L, Ockwig N W, Fronczek F R, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**, **44**:181~183
- [8] Pschirer N G, Ciurtin D M, Smith M D, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, **41**(4):583~585
- [9] Yaghi Omar M, O'Keeffe M, Ockwig Nathan W, et al. *Nature*, **2003**, **423**:705~714
- [10] Farrugia L J. *J. Appl. Cryst.*, **1997**, **30**:565
- [11] Kulynych A D, Shimizu G K H. *Cryst. Eng. Comm.*, **2002**, **4** (18):102~105