



研究简报

二维层状铜(II)配位聚合物 $[\text{Cu}(\text{PAC})_2(\mu\text{-3-PyOH})_2]_n$ 的合成、 晶体结构及热稳定性研究

孔丽丽 高山* 霍丽华 赵辉

(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; 合成; 晶体结构; 热稳定性

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)04-0645-04

Synthesis, Crystal Structure and Thermal Stability of 2D Layer Coordination Polymer $[\text{Cu}(\text{PAC})_2(\mu\text{-3-PyOH})_2]_n$ Constructed by Phenyl Acetate Ligand

KONG Li-Li GAO Shan* HUO Li-Hua ZHAO Hui

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

Abstract: A two-dimensional coordination polymer, $[\text{Cu}(\text{PAC})_2(\mu\text{-3-PyOH})_2]_n$ (HPAc=phenyl acetic acid, 3-PyOH=3-hydroxypyridine) was synthesized and characterized by the element analysis, IR, TG and X-ray diffraction single crystal structure determination. The title complex crystallizes in the monoclinic system with space group $P2_1/c$, $a=1.228\ 7(3)$ nm, $b=0.967\ 05(19)$ nm, $c=1.076\ 4(2)$ nm, $\beta=109.93(3)^\circ$ and $V=1.202\ 4(5)$ nm³, $Z=2$, $M_r=524.01$, $F(000)=542$, $\mu=0.953$ mm⁻¹, $R=0.030\ 9$, $wR=0.080\ 7$. Each copper(II) ion displays an elongated octahedron with two nitrogen atoms from two different 3-PyOH ligands and two oxygen atoms from two different terminal phenyl acetate groups occupying the basal positions and two oxygen atoms of two different 3-PyOH ligands from the neighbouring molecules occupying the axial positions. Each four identical mononuclear Cu(II) unit in the two-dimensional layer is joined by four 3-PyOH ligands, related by inversion centers with a Cu...Cu separation of $0.723\ 5(10)$ nm across the 3-PyOH-N,O bridge in bc plane. CCDC: 664483.

Key words: copper(II) coordination polymer; synthesis; crystal structure; thermal stability

羟基吡啶不仅是一类有机和药物合成的重要中间体,而且它含有的氮和氧两种配位原子,被认为是一种潜在的构筑配位聚合物的组织基元^[1,2],近年来在晶体工程学和超分子化学领域中引起极大的重视^[3,4]。目前,对以羟基吡啶为小分子桥联配体参与构建一维或多维配位聚合物的研究主要集中在邻-羟基吡啶及其共振衍生物^[5,6],而对于 3-羟基吡啶及其配合物的研究报道很少,特别是以 3-羟基吡

啶作为配体构筑的铜(II)配合物的结构研究报道很少^[7-9]。因此,为了进一步探究 3-羟基吡啶的配位模式及其在构筑配位聚合物中所起的作用,本文以 3-羟基吡啶为配体,通过和苯乙酸、醋酸铜反应,合成出了一个新颖的二维层状铜(II)配位聚合物 $[\text{Cu}(\text{PAC})_2(\mu\text{-3-PyOH})_2]_n$ (HPAc=phenyl acetic acid, 3-PyOH=3-hydroxypyridine),并对其结构和热稳定性进行了元素分析、红外、X-射线单晶衍射及热重分析。

收稿日期:2007-10-22。收修改稿日期:2008-01-22。

黑龙江省自然科学基金(No.B200501)和黑龙江省高校骨干教师资助项目(No.1054G036)。

*通讯联系人。E-mail: shangao67@yahoo.com

第一作者:孔丽丽,女,26岁,硕士研究生;研究方向:功能无机聚合物材料的分子设计。

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 N₂ 气氛,升温速率为 10 °C·min⁻¹。所使用试剂的纯度均为分析纯。

1.2 标题配合物的合成

称取 2 mmol 的苯乙酸配体溶于适量水中,用氢氧化钠调其 pH 值至 5,然后加入 1 mmol 的一水合醋酸铜。搅拌 10 min 后,将含有 2 mmol 的 3-羟基吡啶的水甲醇液(V/V=1:1)加入到上述溶液中,继续搅拌 15 min,过滤。滤液放置约一周后,有蓝柱状晶体从溶液中长。化学式为 C₂₆H₂₄N₂O₆Cu,元素分析结果[实验值(计算值)%]:C 59.57(59.59),H 4.60(4.62),N 5.37(5.35)。

1.3 晶体结构测定

选取大小为 0.36 mm × 0.25 mm × 0.18 mm 的标题配合物单晶样品,采用 RIGAKU RAXIS-RAPID 型单晶 X 射线衍射仪于室温下收集衍射数据,使用经石墨单色器单色化的 Mo K α 射线($\lambda=0.071\ 073$ nm)。以 ω 扫描方式在 $3.03^\circ \leq \theta \leq 27.46^\circ$ 范围内共收集 11 433 个衍射数据,其中独立衍射数据 2 741 个($R_{\text{int}}=0.026\ 7$), $I>2\sigma(I)$ 的可观测衍射数据 2 082 个。全部衍射数据经 Lp 因子和经验吸收校正。采用直接法,并经数轮差值 Fourier 合成,找到全部非氢原子。水上的氢原子由差值 Fourier 合成法得到,其它氢原子坐标采用几何加氢法得到。所有非氢原子坐

标及其各向异性温度因子用全矩阵最小二乘法进行精修。计算工作用 SHELX-97^[10]程序上完成。

配合物晶体属单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群,晶胞参数 $a=1.228\ 7(3)$ nm, $b=0.967\ 05(19)$ nm, $c=1.076\ 4(2)$ nm, $\beta=109.93(3)^\circ$ 。 $V=1.202\ 4(5)$ nm³, $Z=2$, $M_r=524.01$, $D_c=1.448$ g·cm⁻³, $\mu=0.953$ mm⁻¹, $F(000)=542$, $R=0.030\ 9$, $wR=0.080\ 7$, $w=1/[\sigma(F_o)+(0.053\ 1P)+0.234\ 8P]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$, $\text{GOF}=1.061$, $(\Delta/\sigma)=0.000$,最后的残峰为 $\Delta\rho_{\text{max}}=349$ e·nm⁻³ 和 $\Delta\rho_{\text{min}}=-261$ e·nm⁻³。

CCDC:664483。

2 结果与讨论

2.1 FTIR光谱

采用 KBr 压片法测定了标题配合物的红外光谱(400~4 000 cm⁻¹)。游离的苯乙酸配体在 1 703 cm⁻¹ 处的羧基 C=O 伸缩振动峰,在形成配合物后消失,说明羧基参与了配位。在配合物中,1 551 和 1 291 cm⁻¹ 处的吸收峰可分别归属为羧基反对称和对称伸缩振动,且 $\Delta\nu(\text{CO}_2)$ 大于 200 cm⁻¹,表明配体中的羧基与铜原子为单齿配位^[11]。这些 IR 分析结果与其单晶结构测定的结果一致。

2.2 晶体结构

配合物的主要键长和键角数据列于表 1,氢键数据列于表 2,其分子结构见图 1。从图中可以看出,该配合物的非对称单元由中性化合物[Cu(PAc)₂(μ -3-pyOH)₂]_n 组成,其中包括 2 个 μ -3-pyOH 和 2 个 PAc⁻,Cu1 原子位于二重旋转轴上。每个 Cu(II)离子分别与 4 个不同的 3-羟基吡啶中的 2 个 N1、N1ⁱ 原子和 2 个 O3ⁱⁱ、O3ⁱⁱⁱ 原子 (Symmetry code:ⁱ $x, -y, -z+1$; ⁱⁱ $x, y-1/2, -z+3/2$; ⁱⁱⁱ $x, -y+1/2, z-1/2$),处于端基的 2 个苯乙酸分子中的 O2、O2ⁱ 原子配位,且形成了拉长的八面体配位构型,其中 O3ⁱⁱ 和 O3ⁱⁱⁱ 原子处在轴

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(2) ⁱ	0.195 00(15)	Cu(1)-N(1) ⁱ	0.202 08(16)	Cu(1)-O(2)	0.195 00(16)
Cu(1)-O(3) ⁱⁱ	0.254 22(16)	Cu(1)-N(1)	0.202 08(16)	Cu(1)-O(3) ⁱⁱⁱ	0.254 22(16)
O(2) ⁱ -Cu(1)-O(2)	180.00(5)	O(3) ⁱⁱ -Cu(1)-N(1)	84.70(7)	O(2)-Cu(1)-O(3) ⁱⁱⁱ	89.30(5)
O(3) ⁱⁱⁱ -Cu(1)-N(1) ⁱ	95.30(7)	O(2)-Cu(1)-O(3) ⁱⁱⁱ	90.70(5)	O(3) ⁱⁱ -Cu(1)-O(2) ⁱ	90.70(5)
O(2) ⁱ -Cu(1)-N(1)	89.97(7)	O(3) ⁱⁱⁱ -Cu(1)-O(2) ⁱ	89.30(5)	O(2)-Cu(1)-N(1)	90.03(7)
O(3) ⁱⁱⁱ -Cu(1)-N(1)	95.30(5)	O(2) ⁱ -Cu(1)-N(1) ⁱ	90.03(7)	O(3) ⁱⁱⁱ -Cu(1)-N(1) ⁱ	84.70(5)
O(2)-Cu(1)-N(1) ⁱ	89.97(7)	N(1)-Cu(1)-N(1) ⁱ	180.0	O(3) ⁱⁱ -Cu(1)-O(3) ⁱⁱⁱ	180.00(5)

Symmetry codes: ⁱ $-x, -y, -z+1$; ⁱⁱ $-x, -y-1/2, -z+3/2$; ⁱⁱⁱ $x, -y+1/2, z-1/2$.

表2 氢键的键长和键角

Table 2 Hydrogen bonds and angles for the complex

D-H...A	<i>d</i> (D-H) / nm	<i>d</i> (H...A) / nm	<i>d</i> (D...A) / nm	∠(DHA) / (°)
O(3)-H(3)···O(1) ^{iv}	0.085 6(10)	0.170 6(11)	0.255 8(2)	173(3)

Symmetry codes: ^{iv} *x*, -*y*+1/2, *z*+1/2.

向位置,其键长为 0.254 22(16) nm,明显长于赤道平面中的 Cu-O(COO)键长 0.195 00(15) nm 和 Cu-N 键长 0.202 08(16) nm。

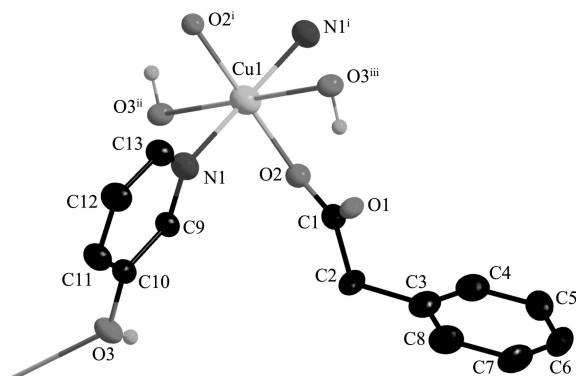
Symmetry code: ⁱ -*x*+1, *y*, -*z*+3/2; ⁱⁱ -*x*, *y*-1/2, -*z*+3/2;ⁱⁱⁱ *x*, -*y*+1/2, *z*-1/2

图1 标题配合物的不对称单元(椭球几率为 30%)

Fig.1 Asymmetry unit of the title complex ellipsoids, at 30% probability displacement level

从图 2 可以看出,3-羟基吡啶配体作为桥配体通过氮原子和未离子化的羟基氧原子连接相邻的 2 个 Cu(II)离子,且由 4 个 3-羟基吡啶和 4 个铜离子形成了“哑铃”型的环状结构,进而通过 3-羟基吡啶的桥联使得标题配合物在 *bc* 面内形成了二维层状

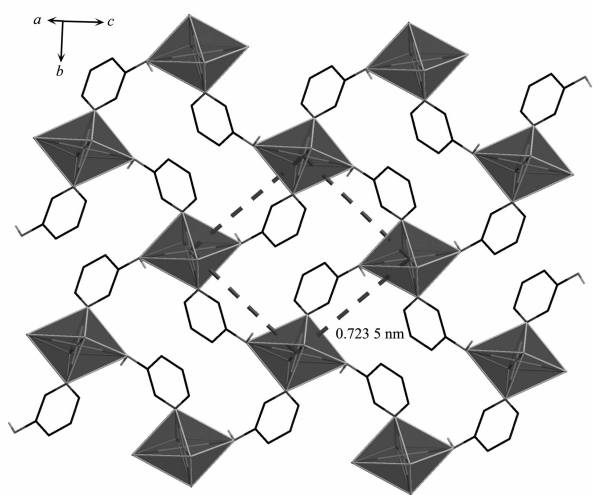


图2 配合物的二维层状图(略去苯乙酸分子)

Fig.2 Two-dimensional layer framework of the complex (The phenyl acetate ligands and hydrogen bonds were omitted)

结构。有趣的是,“哑铃”型的环状结构中的 4 个顶点铜原子形成了一个内角为 96.08(5)° 和 83.88(7)° 的菱形,且相邻 Cu···Cu 原子间距离为 0.723 5(10) nm。此外,该二维层中 3-羟基吡啶氢原子与苯乙酸氧原子形成了分子间氢键 O(3)-H(3)···O(1)^{iv} (Symmetry code: ^{iv} *x*, -*y*+1/2, *z*+1/2),其中氢键键长和键角分别为 0.255 8(2) nm 和 173(3)°,且氢键的存在提高了层状结构的稳定性。

2.3 热稳定性分析

标题配合物的热失重曲线如图 3 所示。配合物在热失重曲线上,随着温度升高表现出两次失重过程。由失重百分率推测,在 118~924 °C 之间,有机配体几乎经一步失重全部完成,质量失重为 83.01% (理论值 84.82)。最终残余物为 CuO (残余质量 16.08%,理论值 15.18%)。上述热分析结果表明该标题配合物的二维层状结构在 118 °C 前是稳定存在的。

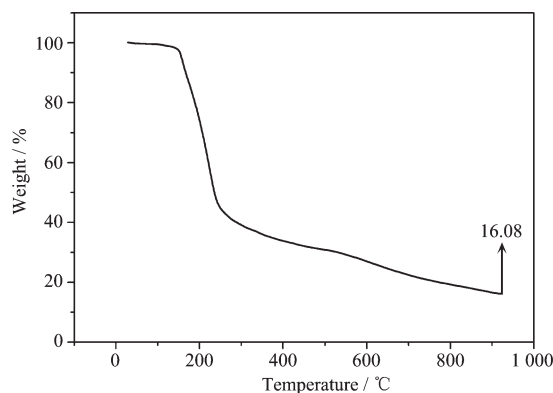


图3 配合物的热失重曲线

Fig.3 TG curve of the complex

参考文献:

- [1] Wang S, Pang Z, Wagner M J. *Inorg. Chem.*, **1992**,**31**:5381~5388
- [2] Winperny R E P. *Chem. Soc. Rev.*, **1998**,**27**:447~452
- [3] Castillo O, Luque A, Julve M, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, **315**:9~17
- [4] Castillo O, Luque A, Lloret F, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, **324**:141~149
- [5] Swarup C, Fanwick P E, Walton R A. *Inorg. Chim. Acta*, **2004**,

- 357**:764~768
- [6] Maity S, Roy R, Sinha C, et al. *J. Organometallic Chem.*, **2002**,**650**:202~209
- [7] Gao S, Lu Z Z, Huo L H, et al. *Acta Cryst.*, **2004**,**E60**:m1353~m1355
- [8] Gao S, Zhang X F, Huo L H, et al. *Acta Cryst.*, **2004**,**E60**:m1405~m1407
- [9] Kawata S, Breeze S R, Wang S, et al. *Chem. Commun.*, **1997**:717~718
- [10] Sheldrick G M. *SHELXS-97 and SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Solution and Refinement*, University of Göttingen, **1997**.
- [11] SUN Wei-Yin(孙为银). *Coordination Chemistry(配位化学)*. Beijing: Chemical Industry Press, **2004**.50