

一维配位聚合物 $[\text{Cu}(\text{2-pac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ 的合成与结构

周春生^{1,2} 范 广¹ 陈三平¹ 高胜利^{*,1}

(¹ 西北大学化学系, 西北大学合成与天然功能分子化学教育部重点实验室, 西安 710069)

(² 商洛学院化学系, 商洛 726000)

关键词: 配位聚合物; 晶体结构; 2-吡嗪甲酸

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)09-1527-04

Synthesis and Crystal Structure of One Dimensional Coordination Polymer $[\text{Cu}(\text{2-pac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$

ZHOU Chun-Sheng^{1,2} FAN Guang¹ CHEN San-Ping¹ GAO Sheng-Li^{*,1}

(*Department of Chemistry, Key Laboratory of Synthetic and Natural Functional Molecule*

Chemistry of Ministry of Education, Northwest University, Xi'an 710069)

(*Department of Chemistry, Shangluo College, Shangluo, Shaanxi 726000*)

Abstract: A one-dimensional coordination polymer $[\text{Cu}(\text{2-pac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ (**1**) (2-pac=2-pyrazinecarboxylic acid) has been synthesized and structurally characterized by single crystal structure determination method. Crystal data: triclinic, space group $P\bar{1}$, $a=0.517\ 3(5)$ nm, $b=0.769\ 9(1)$ nm, $c=0.929\ 4(1)$ nm, $\alpha=74.832(1)^\circ$, $\beta=84.234(2)^\circ$, $\gamma=71.288(1)^\circ$, $V=0.338\ 3(3)$ nm³, $Z=1$, $S=1.037$, Final R indices ($I>2\sigma(I)$) $R_1=0.072\ 1$, $wR_2=0.167\ 8$, for all reflections $R_1=0.093\ 0$, $wR_2=0.187\ 2$. In addition, elemental analysis, IR and thermalgravimetric analysis are presented. CCDC: 690006.

Key words: coordination polymer; crystal structure; 2-pyrazinecarboxylic acid

近年来,配位聚合物由于在光学、电学、磁学、催化、分离及吸附等方面具有潜在的功能性,处于化学、材料、生物、物理等许多学科的交叉点,成为当前最活跃的前沿研究领域之一^[1-8],因此进一步合成具有特定结构和功能的配位聚合物具有非常重要的意义和价值^[9-12]。2-吡嗪甲酸(2-pac)是一类非常好的有机配体,由于结合了吡嗪和羧基二者的配位特点,从而呈现丰富的配位模式,所以常常用来合成具有不同结构和性质的配位聚合物^[13-21]。本文合成了一个 2-吡嗪甲酸铜配位聚合物 $[\text{Cu}(\text{2-pac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$,并利用元素分析、红外光谱以及单晶结构分析对标题

化合物进行了表征。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

所用试剂均为市售分析纯,其中 2-吡嗪甲酸购于 Alfa Aesar 公司,使用前未进行任何纯化处理,元素分析(C,H,N)使用 Perkin-Elmer 240C 型元素分析仪测定,红外光谱测定使用 EQUINOX55 型光度计。

1.2 配位聚合物 $[\text{Cu}(\text{2-pac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ (**1**)的合成

将 0.25 mmol 的 2-吡嗪甲酸于 60 °C 下溶解于

收稿日期:2008-02-18。收修改稿日期:2008-05-21。

国家自然科学基金(No.20771089)和陕西省自然科学基金(No.2007B02)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:gaoshli@nwu.edu.cn

第一作者:周春生,男,41岁,副教授;研究方向:配位化学与热化学。

10 mL 去离子水中, 然后缓慢加入 5 mL 含有 0.25 mmol 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的去离子水溶液, 搅拌 30 min。室温下静置 30 d 后得到淡蓝色块状晶体。产率: 11%。配合物 **1** 的元素分析结果(% , 括号内为计算值): $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{CuN}_4\text{O}_6$, C 34.77 (34.74); H 2.97(2.92); N 16.23(16.20)。IR(KBr, cm^{-1}): 3 258(s), 1 661(s), 1 585(s), 1 397(s), 1 518(w), 1 325(s), 1 187(m), 1 050(s), 1 060(m), 993(w), 813(s), 628(w), 541(w)。

1.3 晶体结构的测定

挑选合适的配合物 **1** 的单晶样品, 使用 Bruker Smart 1000 CCD 型 X-射线单晶衍射仪, 在 293(2) K

用经石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$)以 ω - φ 扫描方式, 在 $2.36^\circ \leq \theta \leq 25.04^\circ$ 范围内收集衍射数据。对所得数据进行 L_p 因子及经验吸收校正。由直接法解出, 并继而用差值 Fourier 合成找出所有非氢原子, 并利用全矩阵最小二乘法基于 F^2 进行结构精修。由于晶体衍射数据较弱, 利用差值 Fourier 合成只能找到水分子上的一个氢原子, 有机配体上的氢原子由理论加氢方式产生。所有计算均由 SHELXTL-97^[22-24]程序包完成。相关的晶体学数据及精修参数列于表 1。

CCDC: 690006。

表 1 配合物 **1** 的晶体学数据及精修参数

Table 1 Crystal data and structure refinement parameters for complex **1**

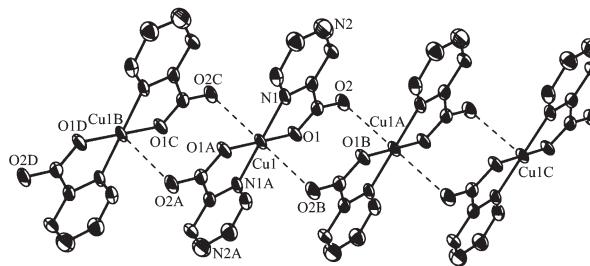
Empirical formula	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{CuN}_4\text{O}_6$	$\rho_{\text{calc}} / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.697
Formula weight	345.76	μ / mm^{-1}	1.648
Crystal system	Triclinic	$F(000)$	175
Space group	$P\bar{1}$	Reflections / unique	1 754 / 1 168
a / nm	0.517 3(5)	Observed refln $[I > 2\sigma(I)]$	901
b / nm	0.769 9(3)	R_{int} (all data)	0.093 0
c / nm	0.929 4(4)	$T_{\text{max}} / T_{\text{min}}$	0.814 3 / 0.937 0
$\alpha / (^\circ)$	74.832(2)	Data / restraint / param	1 168 / 0 / 101
$\beta / (^\circ)$	84.234(1)	Goodness-of-fit on F^2	1.037
$\gamma / (^\circ)$	71.288(2)	Final R indices $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1=0.072\,1$, $wR_2=0.167\,8$
V / nm^3	0.338 3(4)	R indices (all data)	$R_1=0.093\,0$, $wR_2=0.187\,2$
Z	1	Largest peak and hole $/ (\text{e} \cdot \text{nm}^{-3})$	1 196 and -907

2 结果与讨论

2.1 晶体结构描述

单晶结构表明配合物 **1** 属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群。从图 1 可以看出, 分子中只有 1 个晶体学独立的铜原子, 不对称单元中包含 1 个处于倒反中心的 Cu(1)原子, 1 个 2-pac 配体和 1 个结晶水分子。2-pac 配体中吡嗪环上的 N 原子及其相邻的羧基 O 原子分别与 Cu(1) 原子配位, 以螯合配位的形式构成了 2 个五元螯合环, 形成一个稍微畸变的平面正方形几何构型, Cu(1) 原子位于平面正方形的中心。经 XP 程序计算得知, $\text{Cu}(1)\text{-O}(1)=0.195\,8(5)\text{ nm}$, $\text{Cu}(1)\text{-N}(1)=0.197\,7(6)\text{ nm}$, $\text{O}(1)\text{-Cu}(1)\text{-N}(1)=96.2(2)^\circ$, 略短于 O'Connor 所报道的配合物 $\text{Cu}(2\text{-pac})_2$ 中相应的键长^[25]。值得一提的是, 配合物 **1** 中每个 $[\text{Cu}(2\text{-pac})_2]$ 单元的 2-pac 配体中羧基上未配位的羧基氧原子和相邻的 $[\text{Cu}(2\text{-pac})_2]$ 单元中的 Cu

原子存在弱相互作用, 距离为 0.2779 nm ^[26-29], 构成了 Cu 中心原子的轴向拉长的假八面体配位构型, 进而将 $[\text{Cu}(2\text{-pac})_2]$ 单元连接为一维链状结构。2-pac 配体的这种成键模式尚未见文献报道。



Symmetry code: A: $x-1, y, z$; B: $x-2, y, z$; C: $x+1, y, z$;
D: $2-x, 1-y, 1-z$

图 1 配合物 **1** 的一维链状结构图, 略去氢原子和结晶水分子

Fig.1 Chain structure of complex **1**, H atoms and uncoordinated nitrates are omitted for clarity

由于利用差值 Fourier 合成所找到的结晶水分子上的氢原子不在结晶水分子之间的氢键方向上,

所以只能根据氧原子之间的距离来判断结晶水分子之间的氢键作用^[30-32],如图2所示,在配合物1中,未配位的水分子O(3)及其对称原子之间通过较强的氢键作用形成了一维之字型水链,O原子之间的距离为 $\text{O}(3) \cdots \text{O}(3\text{A}) = 0.2854 \text{ nm}$,而且,一维水链中每2个相邻的O原子分别和邻近的一维链状 $[\text{Cu}(\text{2-pac})_2]$ 单元中的羰基O原子之间存在氢键作用,键长键角分别为 $\text{O}(3) - \text{H}(3\text{A}) \cdots \text{O}(2) = 0.2960 \text{ nm}$, $\text{O}(3) - \text{H}(3\text{A}) \cdots \text{O}(2) = 155^\circ$,因此,一维之字型水链相当于一个“粘合剂”,进一步将一维链状 $[\text{Cu}(\text{2-pac})_2]$ 单元连接成为二维的层状结构。

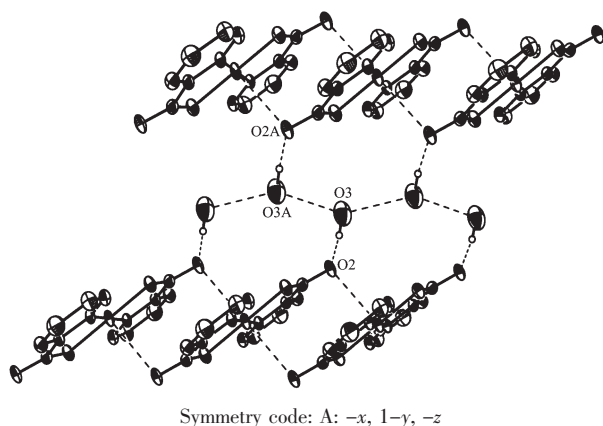


图2 配合物1中及通过氢键作用连接而成的二维结构

Fig.2 2D network linked through hydrogen bonding interactions for complex 1

2.2 热重分析

利用NETZSCH STA 449C型热分析仪,以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率,在 $25 \sim 600^\circ\text{C}$ 温度范围内和静态空气条件下,对配合物1进行了热稳定性研究。从TG-DTG曲线可以看出,配合物1的分解过程分为两步,首先失去2个结晶水分子,分解为 $\text{Cu}(\text{2-pac})_2$,失重率为9.79%,与理论失重率10.41%相吻

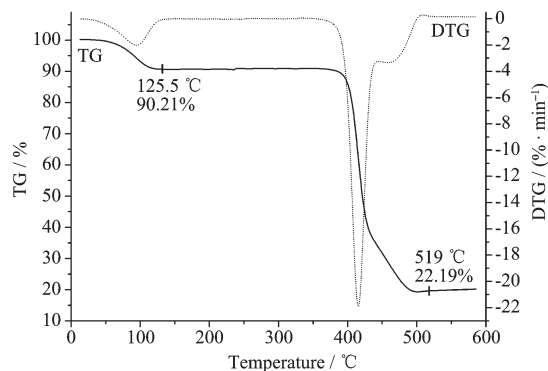


图3 配合物1的TG-DTG曲线

Fig.3 TG-DTG curves for complex 1

合。失水产物较为稳定,在 $150 \sim 360^\circ\text{C}$ 范围内没有失重行为发生。然后配合物进一步热解,到 519°C 左右热解完全,推测最终残留物为 CuO ,实验值22.19%,与理论残留率为23.01%相吻合。

参考文献:

- [1] Janiak C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**,**36**:1431~1434
- [2] Goodgame D M L, Garchvogel D A, Williams D J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**,**38**:153~156
- [3] Evans O R, Lin W. *Acc. Chem. Res.*, **2002**,**35**:511~522
- [4] Kim K. *Chem. Soc. Rev.*, **2002**,**31**:96~107
- [5] FU Feng(付 锋), LI Dong-Sheng(李东升), FENG Yong(冯 勇), et al. *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2006**,**64**(15): 1606~1610
- [6] Li Q Y, Zhang W H, Li H X, et al. *Chin. J. Chem.*, **2006**,**21**: 1716~1720
- [7] Papaefstathiou G S, MacGillivray L R. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**,**246**:169~184
- [8] Kitagawa S, Kitaura R, Noro S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, **43**:2334~2375
- [9] Biradha K, Sarkar M, Rajput L. *Chem. Comm.*, **2006**,**40**: 4169~4179
- [10] YAN Zheng-Zhong(闫振忠), TANG Yu(唐 瑜), TAN Min-Yu(谭民裕), et al. *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2007**,**65**(7):607~614
- [11] Tong M L, Chen X M, Ng S W. *Inorg. Chem. Commun.*, **2000**,**3**:436~441
- [12] Cheng M Q, Ma L F, Wang L Y. *Chin. J. Chem.*, **2007**,**25**: 498~502
- [13] Zheng L M, Wang X Q, Jacobson A J. *J. Solid State Chem.*, **2000**,**152**:174~182
- [14] Dong Y B, Smith M D, zur Loye H C. *Solid State Sci.*, **2000**, **2**:335~341
- [15] Dong Y B, Smith M D, zur Loye H C. *Angew. Chem. Int. Edit.*, **2000**,**39**:4271~4273
- [16] Dong Y B, Smith M D, zur Loye H C. *Solid State Sci.*, **2000**, **8**:861~870
- [17] Ciurtin D M, Smith M D, zur Loye H C. *Solid State Sci.*, **2002**,**4**:461~465
- [18] Ciurtin D M, Smith M D, zur Loye H C. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**223**:A58
- [19] Ciurtin D M, Smith M D, zur Loye H C. *Dalton Trans.*, **2003**, 7:1245~1250
- [20] Liu C M, Zhang D Q, Luo J L, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**,**19**:3618~3622
- [21] Fan G, Xie G, Chen S P, et al. *J. Coord. Chem.*, **2006**,**7**:

- 791~795
- [22]Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for X-ray Crystal Structure Determination*, Göttingen University, Germany, **1997**.
- [23]Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Refinement*, Göttingen University, Germany, **1997**.
- [24]Sheldrick G M. *SHELXTL, Version V, Siemens Industrial Automation Inc. Madison, Wisconsin, U.S.A., 1997*.
- [25]Cheryl L K, Richard J M, Louis M T, et al. *Inorg. Chem.*, **1982**,**21**:1891~1897
- [26]Cingolani A, Galli S, Masciocchi N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**:6144~6145
- [27]Aronica C, Pilet G, Chastanet G, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**,**45**:4659~4662
- [28]Guillem A, Ribas J, Gamez P, et al. *Chem.-Eur. J.*, **2004**,**10**:6476~6488
- [29]Ambrosi G, Formica M, Fusi V, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**,**44**:3249~3260
- [30]Barbour L J, Orr G W, Atwood J L. *Nature*, **1998**,**393**:671~673
- [31]Blanton W B, Scott W G W, Clark G R, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**,**121**:3551~3552
- [32]Wang X Y, Wei H Y, Wang Z M, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**,**44**:572~583