

新型镍、锰 5-苯并咪唑酸盐配位聚合物的合成和晶体结构

孟伟伟 陈金喜*

(东南大学化学化工学院, 南京 211189)

摘要: 用镍和锰的醋酸盐分别与 5-苯并咪唑酸进行水热反应合成了 2 种配位聚合物 $[\text{Ni}(\text{BImC})_2]_n$ (**1**) 和 $[\text{Mn}(\text{BImC})_2]_n$ (**2**) (HBIImC=5-苯并咪唑酸)。用 IR 对配位聚合物进行了表征, 并测定了配位聚合物 **1** 和 **2** 的结构。单晶结构表明配位聚合物 **1** 的晶体属正交晶系, 空间群为 $Pbcn$ 。配位聚合物 **2** 的晶体属单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群。化合物 **1** 通过配体的桥联作用形成二维畸变(4,4)层状网格。化合物 **2** 通过配体的桥联作用形成一维链状配位聚合结构, 链与链之间通过 N-HO 氢键作用形成三维框架结构。

关键词: 配位聚合物; 氢键; 晶体结构

中图分类号: O614.7+11; O614.81+3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)10-1610-05

Synthesis and Crystal Structures of New Nickel(II) and Manganese(II) Coordination Polymers Containing 5-benzimidazolecarboxylate Ligand

MENG Wei-Wei CHEN Jin-Xi*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 211189)

Abstract: Two coordination polymers of $[\text{Ni}(\text{BImC})_2]_n$ (**1**) and $[\text{Mn}(\text{BImC})_2]_n$ (**2**) (BImC=5-benzimidazolecarboxylate) have been hydrothermally prepared by the reaction of $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Mn}$) and HBIImC, and characterized by IR and single crystal X-ray diffraction structural analyses. **1** crystallizes in the orthorhombic system, and the space group is $Pbcn$, with the crystal cell parameters $a=1.234\ 1\ (4)\ \text{nm}$, $b=1.519\ 2\ (5)\ \text{nm}$, $c=1.516\ 7\ (5)\ \text{nm}$, and $V=2.843\ 6\ (17)\ \text{nm}^3$, $Z=8$, $R_1=0.046\ 7$, $wR_2=0.103\ 5$. **2** crystallizes in the monoclinic system with space group $P2_1/c$, $a=1.747\ 3\ (6)\ \text{nm}$, $b=0.387\ 84\ (14)\ \text{nm}$, $c=2.242\ 4\ (8)\ \text{nm}$, $\beta=112.556\ (4)^\circ$, $V=1.403\ 4\ (9)\ \text{nm}^3$, $Z=4$, $R_1=0.042\ 8$, $wR_2=0.103\ 0$. Complex **1** displays a distorted (4, 4) two-dimensional layer structure. Complex **2** shows a three-dimensional network formed from one-dimensional chains by N-H...O hydrogen bonding interactions. CCDC: 694934, **1**; 694935, **2**.

Key words: coordination polymer; hydrogen bond; crystal structure

利用金属离子或金属簇与有机桥联配体组装合成配位聚合物是当今化学和材料科学等领域的前沿性研究热点课题。这类化合物不仅具有新颖的拓扑结构, 而且可用作气体吸附和存储、非均相催化剂、非线性光学和磁性材料^[1-13]。研究表明, 合理选取与调控有机构建单元去组装目标配位聚合物是合成的关键。多元羧酸 (例如对苯二甲酸和均苯三

酸) 因其键合方式的多样性而被广泛应用于构建上述配位聚合物。并已合成出大量结构新颖、性能独特的一维、二维和三维羧酸聚合物。另一方面, 咪唑因其 2 个配位氮原子之间的角度 144° 几乎等于沸石中硅-氧-硅的角度 145° 而被用来构筑类沸石型配位聚合物, 近年来许多结构新颖的咪唑类配位聚合物已经被报道^[14-17]。

收稿日期: 2008-03-17。收修改稿日期: 2008-07-08。

东南大学引进人才科研启动基金(No.4007041075)。

*通讯联系人。E-mail: chjxfudan@yahoo.com

第一作者: 孟伟伟, 女, 26 岁, 硕士研究生; 研究方向: 配位化学。

5-苯并咪唑酸因其集合了咪唑和羧基两种配位基团,使得它成为一种潜在的优良的构建配位聚合物的配体。然而到目前为止,还鲜有此类配位聚合物的报导。为此,我们在已有研究结果的基础上,用水热合成法合成了 2 种新型 5-苯并咪唑酸盐配位聚合物, $[\text{Ni}(\text{BImC})_2]_n$ (**1**) 和 $[\text{Mn}(\text{BImC})_2]_n$ (**2**)。单晶结构表明化合物 **1** 通过配体的桥联作用形成二维畸变(4,4)层状网格。化合物 **2** 通过配体的桥联作用形成一维链状配位聚合结构,链与链之间通过 N-H $\cdots$ O 氢键作用形成三维框架结构。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所有的试剂都是从 Aldrich 公司直接购得而没有被进一步纯化。

C, H, N 元素分析采用 Vario El 型元素分析仪测定,红外光谱在 Nicolet Avatar 360 FTIR 红外光谱仪(KBr 压片)上测定,单晶结构采用 BRUKER SMART APEX II 型 CCD 单晶衍射仪测定。

1.2 配合物的合成

1.2.1 $[\text{Ni}(\text{BImC})_2]_n$ (**1**) 的合成

在内衬特氟龙的反应釜中,将 5-苯并咪唑酸(1.0 mmol, 0.161 g)的环己醇溶液(4.0 mL)慢慢滴加到 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.5 mmol, 0.125 g)的水溶液(5.0 mL)中形成两相,在 160 $^\circ\text{C}$ 下反应 3 d,然后将反应体系自然冷却至室温。产物经过滤、水洗、醇洗,最后干燥得绿色单晶。产率 38%。化学式为 $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_4\text{Ni}$ 。元素分析结果(括号内为计算值, %): C 50.66(50.59), H 2.11(2.11), N 14.78(14.74)。

1.2.2 $[\text{Mn}(\text{BImC})_2]_n$ (**2**) 的合成

化合物 **2** 的合成方法跟 **1** 类似。产物经过滤、水洗、醇洗,最后干燥得无色单晶。产率 44%。化学式为 $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_4\text{Mn}$ 。元素分析结果(括号内为计算值, %): C 51.17(51.01), H 2.13(2.39), N 14.93(14.68)。

1.3 配位物的晶体结构测定

取 0.2 mm $\times$ 0.3 mm $\times$ 0.3 mm 的片状绿色晶体 **1** 和 0.6 mm $\times$ 0.4 mm $\times$ 0.2 mm 的片状无色晶体 **2**, 于 BRUKER SMART APEX II 型 CCD X 射线单晶衍射仪上,采用石墨单色化的 Mo $K\alpha$ ($\lambda=0.071\,073$ nm) 辐射为光源,在室温下收集衍射点。其中 **1** 以 ω 扫描方式在 $2.13^\circ \leq \theta \leq 25.01^\circ$ 范围内共收集 10 981 个衍射点,其中独立衍射点 2 503 个, ($R_{\text{int}}=0.055\,0$), $I>2\sigma(I)$ 的可观测点为 1 998 个。**2** 以 ω 扫描方式在

$1.89^\circ \leq \theta \leq 25.01^\circ$ 范围内共收集 5 445 个衍射点,其中独立衍射点 2 485 个, ($R_{\text{int}}=0.035\,8$), $I>2\sigma(I)$ 的可观测点为 1 986 个。晶体结构用直接法解出。对全部非氢原子坐标及各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法修正,全部氢原子通过理论加氢方法确定,并进行各向同性精修。数据还原和结构解析工作分别使用 SAINT 和 SHELXTL^[18] 程序完成。

配位聚合物 **1** 晶体属正交晶系,空间群 $Pb\bar{c}n$, 晶胞参数 $a=1.234\,1(4)$ nm, $b=1.519\,2(5)$ nm, $c=1.516\,7(5)$ nm, $V=2.843\,6(17)$ nm³, $Z=8$, $D_c=1.780$ Mg $\cdot$ m⁻³, $\mu=1.398$ mm⁻¹, $F(000)=1\,536$, $R_1[I>2\sigma(I)]=0.046\,7$, $wR_2[I>2\sigma(I)]=0.103\,5$, 差值电子密度最高和最低峰分别为 585 和 -309 e $\cdot$ nm⁻³。**2** 的晶体属单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群,晶胞参数 $a=1.747\,3(6)$ nm, $b=0.387\,84(14)$ nm, $c=2.242\,4(8)$ nm, $\beta=112.556(4)^\circ$, $V=1.403\,4(9)$ nm³, $Z=4$, $D_c=1.785$ Mg $\cdot$ m⁻³, $\mu=0.974$ mm⁻¹, $F(000)=760$, $R_1[I>2\sigma(I)]=0.042\,8$, $wR_2[I>2\sigma(I)]=0.103\,0$, 差值电子密度最高和最低峰分别为 575 和 -224 e $\cdot$ nm⁻³。

CCDC: 694934, **1**; 694935, **2**。

2 结果与讨论

2.1 合成

配位聚合物 **1** 和 **2** 只有在环己醇存在下才能够被合成出,如果在反应体系中不加入环己醇而仅用水做溶剂,则只能得到粉末产物。粉末 X-射线衍射表明粉末产物不是化合物 **1** 和 **2**。本实验采用两相反应体系,5-苯并咪唑酸的环己醇溶液置于醋酸盐水溶液的上层,有效降低了配体的释放速度,从而降低了反应速度,有利于单晶的生长。

2.2 配合物的红外光谱

配合物羰基的不对称伸缩 $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ 振动分别出现在 1 546 (**1**) 和 1 561 cm⁻¹ (**2**) 处,而对称伸缩 $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$ 振动则分别出现在 1 427 (**1**) 和 1 412 cm⁻¹ (**2**) 处。两种化合物都在 1 484 cm⁻¹ 处出现振动峰,可归属为咪唑的环伸缩振动。

2.3 配合物的晶体结构

配位聚合物 **1** 的晶体学数据及结构修正数据见表 1,主要的键长和键角数据见表 2。其不对称单元见图 1。非对称单元中含有 1 个 Ni 离子,2 个 BimC²⁻ 配体分子。Ni 的配位构型为扭曲的八面体。来自 2 个咪唑基团的 2 个 N 原子 N(1a) 和 N(2b) 和来自 2 个羧基的 2 个 O 原子 O(1) 和 O(3) 处在赤道平面。键长 Ni(1)-O(1)、Ni(1)-N(1a)、Ni(1)-N(2b) 和

表 1 配位聚合物 1 和 2 的晶体学数据及结构修正数据

Table 1 Crystal data and structure refinement parameters for 1 and 2

	1	2
Empirical formula	C ₁₆ H ₁₀ O ₄ N ₄ Ni	C ₁₆ H ₉ O ₄ N ₄ Mn
Formula weight	378.97	376.22
Crystal size / mm	0.20 × 0.30 × 0.30	0.60 × 0.40 × 0.20
<i>T</i> / K	293(2)	293(2)
$\mu(\text{Mo } K\alpha)$ / nm	0.071 073	0.071 073
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic
Space group	<i>Pbcn</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> / nm	1.234 1(4)	1.747 3(6)
<i>b</i> / nm	1.519 2(5)	0.387 84(14)
<i>c</i> / nm	1.516 7(5)	2.242 4(8)
β / (°)		112.556(4)
<i>U</i> / nm ³	2.843 6(17)	1.403 4(9)
<i>Z</i>	8	4
<i>D_c</i> / (Mg·m ⁻³)	1.78	1.785
μ / mm ⁻¹	1.398	0.974
<i>F</i> (000)	1 536	760
θ range for data collection / (°)	2.13~25.01	1.89~25.01
Limiting indices	$-14 \leq h \leq 14, -18 \leq k \leq 11, -17 \leq l \leq 18$	$-20 \leq h \leq 11, -4 \leq k \leq 4, -25 \leq l \leq 26$
Reflections collected / unique	10 981 / 2 503 (<i>R_{int}</i> =0.0550)	5 445 / 2 485 (<i>R_{int}</i> =0.0358)
Completeness to $\theta=25.01^\circ$ / %	100.00	99.80
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	2 503 / 0 / 234	2 485 / 0 / 234
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.083	1.004
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ ^a =0.046 7, <i>wR</i> ₂ ^b =0.103 5	<i>R</i> ₁ ^a =0.042 8, <i>wR</i> ₂ ^b =0.10 30
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ ^a =0.064 6, <i>wR</i> ₂ ^b =0.110 0	<i>R</i> ₁ ^a =0.058 3, <i>wR</i> ₂ ^b =0.110 9
Largest diff. peak and hole / (e·nm ⁻³)	585 and -309	575 and -224

^a $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR(F^2) = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.049 3P)^2 + 3.87P]$, where $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2) / 3$ for 1; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.062 0P)^2 + 0.79P]$, where $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2) / 3$ for 2.

表 2 配位聚合物 1 主要的键长和键角数据

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

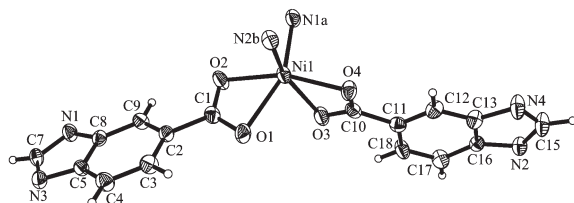
Ni(1)-O(4)	0.203 6(3)	Ni(1)-O(1)	0.221 9(3)	Ni(1)-N(1a)	0.204 1(3)
Ni(1)-O(3)	0.228 3(3)	Ni(1)-N(2b)	0.205 0(3)	Ni(1)-O(2)	0.205 2(3)
O(4)-Ni(1)-N(1a)	99.79(12)	O(4)-Ni(1)-C(1)	135.61(13)	O(4)-Ni(1)-N(2b)	96.90(12)
N(1a)-Ni(1)-C(1)	122.70(14)	N(1a)-Ni(1)-N(2b)	92.78(13)	N(2b)-Ni(1)-C(1)	93.50(13)
O(4)-Ni(1)-O(2)	160.51(11)	O(2)-Ni(1)-C(1)	30.78(12)	N(1a)-Ni(1)-O(2)	91.99(12)
O(1)-Ni(1)-C(1)	30.76(12)	N(2b)-Ni(1)-O(2)	97.98(13)	O(3)-Ni(1)-C(1)	100.28(11)
O(4)-Ni(1)-O(1)	105.94(11)	O(4)-Ni(1)-C(10)	30.37(12)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: a: $-x+3/2, y+1/2, z$; b: $x, -y+1, z+1/2$.

Ni(1)-O(3)分别为 0.221 9(3)、0.204 1(3)、0.205 0(3)和 0.228 3(3) nm。上述 2 个羧基的另外 2 个 O 原子 (O(2)和 O(4))则占据 Ni 离子的轴向位置。Ni(1)-O(2)

和 Ni(1)-O(4)的键长分别为 0.205 2(3)、0.203 6(3) nm。键角 O(4)-Ni(1)-N(1a)、O(4)-Ni(1)-N(2b)、N(1a)-Ni(1)-O(2)、N(2b)-Ni(1)-O(2)和 N(1a)-Ni(1)-N(2b)分别为

99.79 (12)°、96.90 (12)°、91.99 (12)°、97.98 (13)° 和 92.78(13)°。每个 Ni 离子通过 4 个 BimC²⁻配体与相邻的 4 个 Ni 离子相连从而形成沿 *a* 轴方向且平行于 *bc* 平面的二维畸变(4,4)层状网格结构(见图 2)。



Symmetry transformations: a: $-x+3/2, y+1/2, z$; b: $x, -y+1, z+1/2$

图 1 化合物 1 中 Ni1 的配位环境

Fig.1 Coordination environment of the nickel atom in the polymer 1

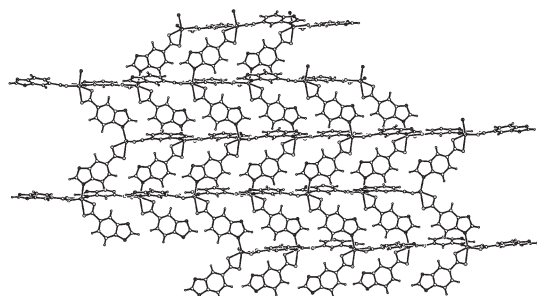
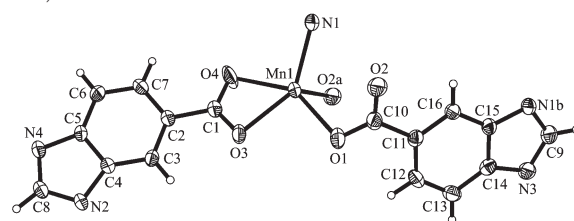


图 2 化合物 1 中平行于 *bc* 平面的 2D 层状结构

Fig.2 Two-dimensional layer structure, parallel to the *bc* plane, of the coordination polymer 1

Mn 离子的配位环境见图 3。配位聚合物 2 的晶体学数据及结构修正数据见表 1, 主要的键长和键角数据见表 3。Mn 的配位构型为扭曲的四方锥结构。来自咪唑基团的 1 个 N 原子占据轴向位置, 来自 3 个羧基的 4 个 O 原子占据赤道位置。键长

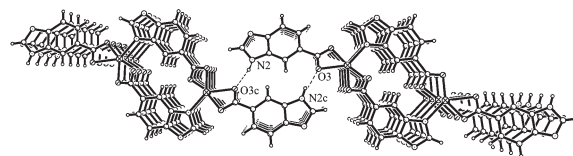
Mn(1)-O(2a)、Mn(1)-O(1)、Mn(1)-N(1)、Mn(1)-O(3) 和 Mn(1)-O(4) 分别为 0.208 4(3)、0.215 0(3)、0.215 9(3)、0.219 5(2)和 0.228 6(3) nm。键角 O(1)-Mn(1)-O(3)、O(2a)-Mn(1)-O(1)和 O(2a)-Mn(1)-O(4)分别为 90.27(9)°、84.62(11)°和 102.46(14)°。在配合物 2 中羧基有 2 种配位方式,一种是螯合方式,另一种是单齿方式。每个 Mn 离子通过 2 个 BimC²⁻配体与另一个 Mn 离子形成二聚体。每个二聚体再通过 O 原子的联接形成一维链状结构。链间通过氢键作用 [N(2)-H(2a)⋯O(3) 0.287 nm, ∠NHO 162.52°] 扩展成三维结构(图 4)。



Symmetry transformations: a: $x, y-1, z$; B: $-x+2, -y+2, -z+2$

图 3 化合物 2 中 Mn1 的配位环境

Fig.3 Coordination environment of the manganese atom in the polymer 2



Symmetry code: c: $-x+1, -y+1, -z+2$

图 4 化合物 2 沿 *b* 轴方向通过氢键作用形成 3D 框架结构

Fig.4 Three-dimensional framework formed through hydrogen bond along the *b*-axis in the polymer 2

表 3 配位聚合物 2 主要的键长和键角数据

Table 3 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) for 2

Mn(1)-O(2a)	0.208 4(3)	Mn(1)-O(3)	0.219 5(2)	Mn(1)-O(1)	0.215 0(3)
Mn(1)-O(4)	0.228 6(3)	Mn(1)-N(1)	0.215 9(3)		
O(2a)-Mn(1)-O(1)	84.62(11)	N(1)-Mn(1)-O(4)	96.27(11)	O(2a)-Mn(1)-N(1)	93.89(10)
O(3)-Mn(1)-O(4)	57.50(9)	O(1)-Mn(1)-N(1)	116.16(11)	O(2a)-Mn(1)-C(1)	115.76(12)
O(2a)-Mn(1)-O(3)	119.63(10)	O(1)-Mn(1)-C(1)	119.05(10)	O(1)-Mn(1)-O(3)	90.27(9)
N(1)-Mn(1)-C(1)	118.50(10)	N(1)-Mn(1)-O(3)	139.79(9)	O(3)-Mn(1)-C(1)	28.94(9)
O(2a)-Mn(1)-O(4)	102.46(14)	O(4)-Mn(1)-C(1)	28.69(10)	O(1)-Mn(1)-O(4)	146.43(10)

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

3 结 论

利用水热反应合成了镍和锰的 5-苯并咪唑酸

配位聚合物[Ni(BImC₂)₂]_n (1)和[Mn(BImC₂)₂]_n (2)。1 通过配体的桥联作用形成二维畸变(4,4)层状网格。化合物 2 通过配体的桥联作用形成一维链状配位聚

合结构,链与链之间通过 N-H $\cdots$ O 氢键作用形成三维框架结构。

参考文献:

- [1] Xia S Q, Hu S M, Kong Z P, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**,271~273
- [2] GAO Shan(高山), HUO Li-Hua(霍丽华), GU Chang-Sheng(谷长生), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,21(9):1344~1348
- [3] ZHANG Zhu-Yan(张竹艳), GAO Shan(高山), HUO Li-Hua(霍丽华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,22(5):905~908
- [4] LU Yan-Chun(陆艳春), AN Chang-Xue(安长学), ZHANG Zhi-Hui(张智慧), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,23(4):645~648
- [5] Seo J S, Whang D, Lee H, et al. *Nature*, **2000**,404:982~986
- [6] Evans O R, Ngo H L, Lin W. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**,123(42):10395~10396
- [7] Evans O R, Lin W. *Acc. Chem. Res.*, **2002**,35(7):511~522
- [8] Kondo M, Shimamura M, Noro S I, et al. *Chem. Mater.*, **2000**,12(5):1288~1299
- [9] Galan-Mascaros J R, Dunbr K R. *Chem. Commun.*, **2001**:217~218
- [10] Miller J S. *Inorg. Chem.*, **2000**,39(20):4392~4408
- [11] Barthelet K, Marrot J, Riou D, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**,41(2):281~284
- [12] Millange F, Serre C, Ferey G. *Chem. Commun.*, **2002**:822~823
- [13] Konar S, Mukherjee P S, Zangrando E, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**,41(9):1561~1563
- [14] Banerjee R, Phan A, Wang B, et al. *Science*, **2008**,(319):939~943
- [15] Park K S, Ni Z, Cote A P, et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2006**,103:10186~10191
- [16] Tian Y Q, Zhao Y M, Chen Z X, et al. *Chem. Eur. J.*, **2007**,13(15):4146~4154
- [17] Huang X C, Zhang J P, Lin Y Y, et al. *Chem. Commun.*, **2004**:1100~1101
- [18] Sheldrick G M. *SHELXTL V5.1, Software Reference Manual*, Bruker AXS, Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1997**.