



一维含簇聚合物 $\{[\text{WOS}_3\text{Cu}_3(\text{NCS})(\text{ani})_2(4,4'\text{-bipy})_{1.5}]\cdot 2(\text{ani})\}_n$ 的合成及晶体结构

陈金香^{1,2} 陈 阳¹ 唐晓艳¹ 郑爱霞¹ 张 勇¹ 郎建平^{*1}

(¹ 苏州大学材料与化学化工学部, 苏州 215123)

(² 南方医科大学药学院, 广州 510515)

关键词: 钨/铜/硫簇合物; 4,4'-联吡啶; 一维聚合物; 晶体结构

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)05-0929-05

Synthesis and Crystal Structure of A 1D Cluster-Based Polymer $\{[\text{WOS}_3\text{Cu}_3(\text{NCS})(\text{ani})_2(4,4'\text{-bipy})_{1.5}]\cdot 2(\text{ani})\}_n$

CHEN Jin-Xiang^{1,2} CHEN Yang¹ TANG Xiao-Yan¹ ZHENG Ai-Xia¹ ZHANG Yong¹ LANG Jian-Ping^{*1}

(¹ College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Suzhou University, Suzhou, Jiangsu 215123)

(² School of Pharmaceutical Science, Southern Medical University, Guangzhou 510515)

Abstract: Treatment of $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{WOS}_3\text{Cu}_3(\text{NCS})_3]$ with equimolar 4,4'-bipy in aniline afforded one polymeric cluster $\{[\text{WOS}_3\text{Cu}_3(\text{NCS})(\text{ani})_2(4,4'\text{-bipy})_{1.5}]\cdot 2(\text{ani})\}_n$ (ani=aniline). It was characterized by elemental analysis, IR spectra, and thermal analysis. It crystallizes in a triclinic system space group $P\bar{1}$ with $a=1.217\,9(2)$ nm, $b=1.326\,9(3)$ nm, $c=1.720\,2(3)$ nm, $\alpha=70.77(3)^\circ$, $\beta=70.01(3)^\circ$, $\gamma=76.47(3)^\circ$, $V=2.443\,5(10)$ nm³, $Z=2$, $F(000)=1\,138$, $D_c=1.565$ g·cm⁻³, $\mu=3.842$ mm⁻¹, $R=0.067\,2$, $wR=0.188\,91$, $S=1.131$. The incomplete cubane-like $[\text{WOS}_3\text{Cu}_3]$ core in $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{WOS}_3\text{Cu}_3(\text{NCS})_3]$ was retained in the structure of this polymer. The aniline molecules served not only as a solvent but also as a ligand, affording a $[\text{WOS}_3\text{Cu}_3(\text{NCS})(\text{ani})_2]$ cluster core. Such cores are linked alternatively through single 4,4'-bipy bridges and double 4,4'-bipy bridges, thereby forming a 1D zigzag chain structure. CCDC: 683872.

Key words: W/Cu/S cluster; 4,4'-bipy; 1D polymer; crystal structure

在过去的几十年里,以 Mo(W)/Cu/S 簇合物为前驱物进行含簇配位聚合物的自组装一直让化学工作者对此怀有浓厚的研究兴趣^[1-6]。这主要是因为此类化合物不仅具有丰富的化学结构,而且在光学材料、吸附材料、生物化学等方面都具有重要的用途^[7-12]。例如,含簇三维聚合物 $\{[\text{WSCu}_4(4,4'\text{-bipy})_4][\text{WS}_4\text{Cu}_4(4,4'\text{-bipy})_2]\}_n$ 不仅具有漂亮的孔洞结构,

还可以作为小分子化合物如碘、苯胺等的吸附材料^[13];另一个含簇三维聚合物 $[\text{MoS}_4\text{Cu}_6(\text{py})_4]_n$ 不仅具有良好的三阶非线性吸收性质,同时也具有很强的光限制能力^[14]。虽然科研工作者在此领域已经取得了一定的成就,但因为此类化合物在一般有机溶剂中的溶解性很差,严重阻碍了对其结构和性质的进一步研究。

收稿日期:2008-10-14。收修改稿日期:2009-02-12。

国家杰出青年科学基金(No.20525101),教育部高等学校博士学科点专项科研基金(No.20050285004)和广东省自然科学基金(No.7300449)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jplang@suda.edu.cn

第一作者:陈金香,女,32岁,博士;研究方向:金属配合物的合成及结构表征。

近几年来,本课题组一直致力于寻找新的途径,以增强此类化合物的溶解性。目前我们采用的方法主要是引进具有大有机基团的配体。例如采用配体 bis(3,5-dimethylpyrazolyl)methane (dmpzm)成功合成了少见的具有(6⁵8¹)拓扑学结构的三维聚合物 [WS₄Cu₄(dmpzm)₂(dca)₂]_∞^[15];采用配体 5,10,15,20-tetra(4-pyridyl)-21H,23H-porphyrin (H₂tpyp)成功合成了两维鳞片状簇合物 {[(η⁵-C₅Me₅)MoS₃Cu₃(NCS)(μ-NCS)(H₂tpyp)_{0.4}(Cu-tpyp)_{0.1}·2(ani)·2.5(benzene)]_n}^[16]。此外,我们发现使用可配位的有机溶剂也可获得含簇配位聚合物,例如以苯胺为溶剂成功合成了一维配位聚合物 {[(η⁵-C₅Me₅)MoS₃Cu₃(tpt)(ani)(NCS)₂]·0.75(ani)·0.5H₂O]_n}^[16]。为了进一步研究苯胺对产物结构的影响,我们以簇合物[(n-Bu)₄N]₂[WOS₃Cu₃(NCS)₃]^[17]为前驱体,与 4,4'-bipy 在苯胺溶剂中进行反应,成功分离得到了苯胺溶剂参与配位的一维聚合物 {[WOS₃Cu₃(NCS)(ani)₂(4,4'-bipy)_{1.5}]·2(ani)}_n。本文报道该化合物的合成和晶体结构。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

(Bu₄N)₂[WOS₃Cu₃(NCS)₃]根据文献方法合成^[17]。其他试剂均为分析纯试剂,未经进一步纯化。红外光谱用 MagNa-550 型 FTIR 光谱仪(4 000~400 cm⁻¹),以 KBr 压片法获得;C, H, N 元素的含量由 EA1110-CHNS 型元素分析仪测定;热重分析使用 Perkin-Elmer TGA-7 热重仪完成,升温速度为 10 °C·min⁻¹, N₂ 流速为 100 cm³·min⁻¹。

1.2 {[WOS₃Cu₃(NCS)(ani)₂(4,4'-bipy)_{1.5}]·2(ani)}_n (1)的合成

将 5 mL 溶有 0.156 g (1 mmol) 4,4'-bipy 的苯胺溶液逐滴加入 5 mL 溶有 1.153 g (1 mmol)(Bu₄N)₂[WOS₃Cu₃(NCS)₃]的苯胺溶液中,缓慢搅拌 5 min,生成黄色沉淀。过滤所得沉淀用 5 mL 乙醚洗涤 3 次后晾干。黄色滤液转移至玻璃管中,以 20 mL 乙醚覆盖,1 周后分离得到黄色晶体 1。收集该黄色晶体并用苯胺/Et₂O(V:V=1:4)洗涤 3 次后放入干燥器中真空干燥。产量为:0.479 g (41.3% based on W)。IR (KBr) ν: 2 088(s), 1 602(s), 1 411(s), 924(s), 807(s), 441(m) cm⁻¹。Anal. calcd for C₄₀H₄₀Cu₃N₈OS₄W (%) : C 41.72, H 3.50, N 9.73; Found(%): C 41.33, H 3.79, N 9.52。

1.3 晶体结构的测定

衍射实验使用的单晶直接由上述合成得到。选

出取大小为 0.15 mm×0.14 mm×0.14 mm 的单晶,在 Rigaku MERCURY CCD X 射线单晶衍射仪上收集衍射数据。采用经石墨单色器单色化的 Mo Kα 辐射(λ=0.071 073 nm),晶体距离检测器为 44.96 mm,温度为 293(2) K,以 ω 扫描方式,在 2.75°<θ<25.3°范围内收集到 24 303 个衍射,其中 8 936 个为独立衍射(R_{int}=0.033 4)。I>2.0σ(I)的可观测衍射 7 617 个。衍射数据经 Lp 因子和经验吸收校正。晶体结构用直接法解出,继而用全矩阵最小二乘法对结构进行修正得到所有非氢原子的坐标及各向异性热参数。所有氢原子坐标由理论加氢得到,并在修正中采用各向同性温度因子。修正参数的数目为 415 个。最终偏离因子 R 和 wR 对 I>2.0σ(I)数据分别为 0.067 2 和 0.188 91,对所有数据分别为 0.085 9 和 0.192 83,权重因子 w=[σ²(F_o²)+(0.104 8P)²+1.958 9P]⁻¹,其中 P=(F_o²+2F_c²)/3。差值 Fourier 图中 Δρ_{max}=2 398 e·nm⁻³, Δρ_{min}=-1 771 e·nm⁻³。最大残峰距离重原子的距离为 0.075 1 nm。所有计算均用 SHELXL-97 程序^[18]完成。

CCDC:683872。

2 结果与讨论

2.1 合成

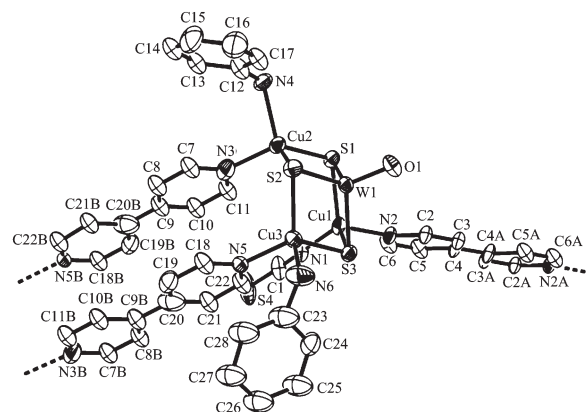
我们选择(Bu₄N)₂[WOS₃Cu₃(NCS)₃]簇合物作为前驱体是因为在该簇合物中,Cu 原子处于三配位的不饱和状态,要使 Cu 原子由配位不饱和的三角平面配位方式转变为配位饱和的四面体配位方式,该簇合物还有 3 个配位不饱和点可以和单齿或者多齿配体进行配位。另外,该簇合物中的端基 NCS-还可以部分或者全部被单齿或者多齿配体取代,这样,该簇合物就有多达 4~6 个配位不饱和点和单齿或者多齿配体进行配位。因此,选择该簇合物作为前驱体与单齿配体或者多齿配体参与配位,产物的结构具有很大的变化空间。此外,我们选择具有配位能力的苯胺作为溶剂,期望苯胺能够参与配位,从而获得区别于不能进行配位的有机溶剂中的反应产物。带着这些想法,我们进行了初步的试验,以簇合物(Bu₄N)₂[WOS₃Cu₃(NCS)₃]与双齿配体 4,4'-bipy 在苯胺溶剂中进行反应,获得了一个苯胺溶剂参与配位的结构新颖的簇合物 {[WOS₃Cu₃(NCS)(ani)₂(4,4'-bipy)_{1.5}]·2(ani)}_n (1)。

2.2 晶体结构

晶体 1 属于三斜晶系,P $\bar{1}$ 空间群。其不对称单元中包含 1 个[WOS₃Cu₃(NCS)(ani)₂(4,4'-bipy)_{1.5}]中性

簇合物分子,2个苯胺溶剂分子占有率为0.5,另外还有2个苯胺溶剂分子处于中心对称位置。该簇合物分子的结构见图1,其主要键长和键角列于表1。该簇合物结构中,W原子和Cu原子均保留了原料中的氧化态,分别为+6和+1。虽然它保留了原料中 $[\text{WOS}_3\text{Cu}_3]$ 的缺口立方烷结构,但是,Cu原子的配位环境均发生了变化,由原来的三角平面配位方式转变为畸变四面体配位方式:Cu1与2个 $\mu_3\text{-S}$,1个来自 SCN^- 上的N和1个来自4,4'-bipy上的N进行配位;Cu2和Cu3配位环境相同,均与2个 $\mu_3\text{-S}$,1个来自苯胺上的N和1个来自4,4'-bipy上的N进行配位。由于Cu原子配位环境的变化, $\text{W}(1)\cdots\text{Cu}(1)$ 金属键长 $[0.271\,21(14)\text{ nm}]$ 比 $\text{W}(1)\cdots\text{Cu}(2)$ $[0.268\,32(14)\text{ nm}]$ 和 $\text{W}(1)\cdots\text{Cu}(3)$ 金属键长 $[0.267\,60(15)\text{ nm}]$ 稍长。这种差异也发现于簇合物 $[\text{WOS}_3\text{Cu}_3(\text{CN})(\text{py})_4]_n$ 中 $[\text{W}\cdots\text{Cu}]$ 键长分别为 $0.269\,63(18)$, $0.272\,11(16)$ 和 $0.274\,03(18)\text{ nm}]^{[19]}$ 。非常有意思的是,在该化合物中,苯胺除了作为溶剂分子外,还作为配体与Cu2和Cu3进行配位,形成 $[\text{MoOS}_3\text{Cu}_3(\text{NCS})(\text{ani})_2]$ 簇核。Cu-N(ani)平均键长为 $0.212\,65(10)\text{ nm}$,与簇合物

$\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MoS}_3\text{Cu}_3(\text{tpt})(\text{ani})(\text{NCS})_2]\cdot 0.75\text{ani}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n^{[16]}$ 中Cu-N(ani)键长 $(0.214\,5(6)\text{ nm})$ 相当,但比Cu-N(4,4'-bipy)平均键长 $(0.207\,7(9)\text{ nm})$ 和Cu-N(NCS)键长 $(0.196\,0(9)\text{ nm})$ 略长。



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

图1 化合物1中重复单元结构图

Fig.1 Structure unit in **1**, showing the double and single 4,4'-bipy bridges that extend to equivalent WOS_3Cu_3 clusters; hydrogen atoms have been omitted for clarity

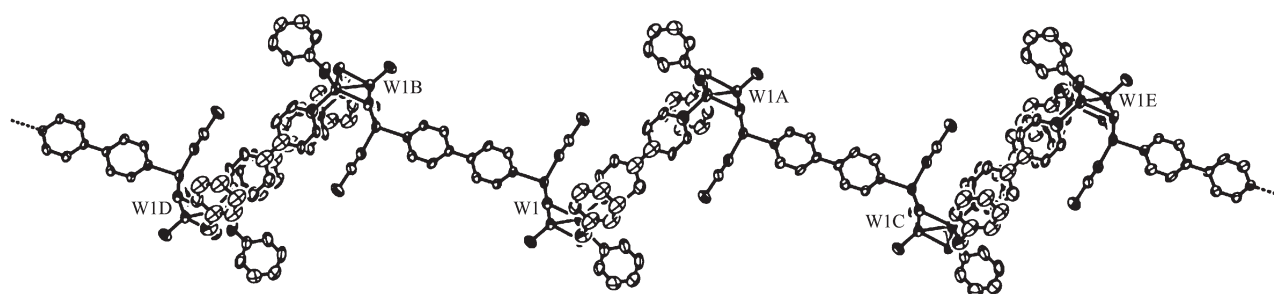
表1 化合物1的部分键长和键角

Table 1 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^\circ$) for **1**

W(1)···Cu(1)	0.271 21(14)	W(1)···Cu(3)	0.267 60(15)	W(1)···Cu(2)	0.268 32(14)
W(1)-O(1)	0.170 7(8)	W(1)-S(1)	0.226 2(3)	W(1)-S(2)	0.226 3(3)
W(1)-S(3)	0.224 8(3)	Cu(1)-S(1)	0.230 4(3)	Cu(1)-S(3)	0.230 6(3)
Cu(2)-S(1)	0.229 2(3)	Cu(2)-S(2)	0.228 9(3)	Cu(3)-S(2)	0.226 6(3)
Cu(3)-S(3)	0.229 6(3)	Cu(1)-N(1)	0.196 0(9)	Cu(1)-N(2)	0.210 8(7)
Cu(2)-N(3)	0.207 1(13)	Cu(2)-N(4)	0.213 5(9)	Cu(3)-N(5)	0.205 2(10)
Cu(3)-N(6)	0.211 8(11)				
O(1)-W(1)-S(1)	110.1(3)	O(1)-W(1)-S(2)	111.1(3)	O(1)-W(1)-S(3)	109.7(3)
S(1)-W(1)-S(2)	108.66(10)	S(3)-W(1)-S(2)	108.55(10)	S(3)-W(1)-S(1)	108.60(10)
W(1)-S(1)-Cu(1)	72.87(8)	W(1)-S(2)-Cu(3)	72.44(9)	W(1)-S(2)-Cu(2)	72.25(8)
W(1)-S(3)-Cu(3)	72.16(9)	W(1)-S(3)-Cu(1)	73.10(8)	W(1)-S(1)-Cu(2)	72.19(8)
S(1)-Cu(1)-S(3)	105.20(10)	S(2)-Cu(2)-S(1)	106.72(10)	S(2)-Cu(3)-S(3)	106.74(10)
Cu(2)-S(1)-Cu(1)	109.91(11)	Cu(3)-S(2)-Cu(2)	104.24(12)	Cu(3)-S(3)-Cu(1)	110.73(11)
N(1)-Cu(1)-S(1)	118.0(3)	N(2)-Cu(1)-S(1)	108.4(2)	N(1)-Cu(1)-S(3)	117.1(3)
N(2)-Cu(1)-S(3)	106.3(2)	N(3)-Cu(2)-S(2)	113.1(4)	N(4)-Cu(2)-S(2)	111.1(4)
N(3)-Cu(2)-S(1)	112.2(3)	N(4)-Cu(2)-S(1)	112.0(3)	N(5)-Cu(3)-S(2)	115.7(3)
N(6)-Cu(3)-S(2)	113.5(3)	N(5)-Cu(3)-S(3)	112.0(3)	N(6)-Cu(3)-S(3)	108.0(4)
N(1)-Cu(1)-N(2)	100.9(3)	N(3)-Cu(2)-N(4)	101.7(5)	N(5)-Cu(3)-N(6)	100.8(5)

在**1**中,簇核 $[\text{WOS}_3\text{Cu}_3(\text{NCS})(\text{ani})_2]$ 通过1个4,4'-bipy单桥和1对4,4'-bipy双桥交替连接,从而形成一维锯齿链状结构(图2),双桥和单桥之间的

夹角为 63.2° 。一维锯齿链互相平行排列,相邻链之间的距离为 $1.108\,6\text{ nm}$,溶剂分子苯胺镶嵌在这些链之间。簇合物**1**的一维锯齿链与簇合物 $\{[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\}$



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

图 2 化合物 **1** 中沿 $[1\bar{1}\bar{1}]$ 方向伸展的一维锯齿状结构

Fig.2 View of the 1D zigzag chain structure extending along $[1\bar{1}\bar{1}]$ direction in **1**

$[\text{W}_2\text{O}_2\text{S}_6\text{Cu}_6\text{Br}_4(4,4'\text{-bipy})_3]_n$ ^[20]中的一维锯齿链区别于, 化合物 $\{[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{W}_2\text{O}_2\text{S}_6\text{Cu}_6\text{Br}_4(4,4'\text{-bipy})_3]_n\}$ 中双桥上的 1 个 4,4'-bipy 和单桥 4,4'-bipy 共享 1 个 Cu 原子, 而簇合物 **1** 中, 双桥的 4,4'-bipy $[(\text{Cu}(2)-\mu\text{-}4,4'\text{-bipy}-\text{Cu}(3\text{A}))$ 和 $\text{Cu}(3)-\mu\text{-}4,4'\text{-bipy}-\text{Cu}(2\text{A})]$ 和单桥的 4,4'-bipy $[\text{Cu}(1)-\mu\text{-}4,4'\text{-bipy}-\text{Cu}(1\text{B})]$ 均连接不同的 Cu 原子, 这可能是由配位苯胺的空间位阻造成的。在晶体 **1** 中, 每一层由一维锯齿状链构成的二维平面与邻近平面交错堆积, 链与链之间未发现明显的相互作用。

2.3 光谱及热重分析

簇合物 **1** 对氧气和湿气均不敏感, 但其晶体在空气中会慢慢失去部分苯胺溶剂而风化。**1** 微溶于 DMSO, DMF 和苯胺溶剂。在 **1** 的红外光谱中, 1602、1411、807 cm^{-1} 处为 4,4'-bipy 的伸缩振动^[21-24], 924 cm^{-1} 处为 W=O 的伸缩振动^[19], 441 cm^{-1} 处为 W-S 的伸缩振动^[25], 2 088 cm^{-1} 处为端基 NCS⁻ 的伸缩振动^[26-29]。簇合物 **1** 元素分析实测值与其理论计算值基本一致。

图 3 为 **1** 的热失重曲线。从热重曲线可看出, **1** 经历了 3 步失重过程。第 1 步从室温到 178 $^{\circ}\text{C}$, 这

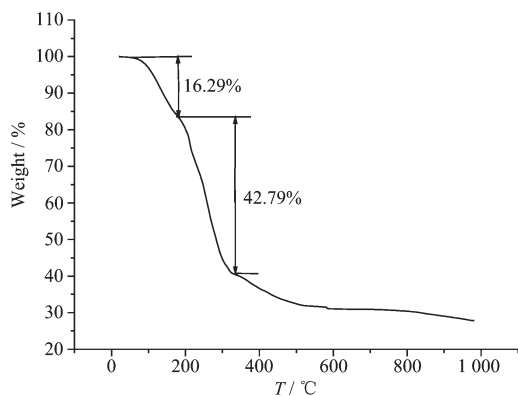


图 3 化合物 **1** 的热重分析图

Fig.3 TGA curves for **1** under a dinitrogen atmosphere

是一个失去 2 个游离苯胺溶剂分子的过程, 失去重量百分比为 16.29% (理论值: 16.17%)。第 2 步从 178~323 $^{\circ}\text{C}$, 这个过程比较复杂, 初步推断可能为 2 个配位的苯胺分子, 1.5 个 4,4'-bipy 和 1 个端基 NCS⁻ 共同失重的过程, 失重百分比为 42.79% (理论值: 41.56%)。第 3 个过程为 $[\text{WOS}_3\text{Cu}_3]$ 分解过程, 最终产物的残重百分比为 31.79%, 可能为 WCu_3 (理论值: 32.52%)。

参考文献:

- [1] Shi S, Ji W, Tang S H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*: 3615~3616
- [2] Hou H W, Xin X Q, Shi S. *Coord. Chem. Rev.*, **1996**, *153*: 25~56
- [3] Zhang C, Song Y L, Wang X. *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, *251*: 111~141
- [4] George G N, Pickering I J, Yu Y E, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*: 8321~8322
- [5] Lang J P, Tatsumi K. *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*: 6308~6316
- [6] Lang J P, Ji S J, Xu Q F, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *241*: 47~60
- [7] Wu X T, Huang Q, Wang Q M, et al. *Transition Metal Sulfur Chemistry, Biological and Industrial Significance*, ACS Symposium Series 653. Stiefel E I, Matsumoto K Ed. Washington DC: American Chemical Society, **1996**.
- [8] Shi S. *Optoelectronic Properties of Inorganic Compounds*. Roundhill D M, Fackler J P Jr Ed. New York: Plenum Press, **1998**. 55~105
- [9] Yu H, Xu Q F, Sun Z R, et al. *Chem. Commun.*, **2001**: 2614~2615
- [10] Wu X T, Chen P C, Du S W, et al. *J. Cluster Sci.*, **1994**, *5*: 265~285
- [11] Wu D X, Hong M C, Cao R, et al. *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*: 1080~1082

- [12]Zheng H G, Ji W, Low M L K, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**:2357~2362
- [13]Lang J P, Xu Q F, Yuan R X, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**,**43**:4741~4745
- [14]Hou H W, Fan Y T, Du C X, et al. *Chem. Commun.*, **1999**:647~648
- [15]Ding N N, Zhang W H, Li H X, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**,**10**:623~626
- [16]Zhang W H, Song Y L, Ren Z G, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**,**46**:6647~6660
- [17]LANG Jian-Ping(郎建平), BAO Shi-An(鲍时安), ZHU Hui-Zhen(朱慧珍), et al. *Chem. J. Chin. Uni.(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **1992**,**13**:889~892
- [18]Sheldrick G M. *SHELX-97 Program for the Solution and the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [19]Hou H W, Zheng H G, Ang H G, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**:2953~2957
- [20]Liang K, Zheng H G, Song Y L, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2007**,**7**:373~376
- [21]Wang Y H, Feng L Y, Li Y G, et al. *Inorg. Chem.*, **2002**,**41**:6351~6357
- [22]Han S J, Manson J L, Kim J K, et al. *Inorg. Chem.*, **2000**,**39**:4182~4185
- [23]Strukl J S, Walter J L. *Spectrochim. Acta*, **1971**,**27A**:223~231
- [24]Kong Z P, Weng L H, Tan D J, et al. *Inorg. Chem.*, **2004**,**43**:5676~5680
- [25]Lang J P, Xu Q F, Zhang W H, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**:10487~10496
- [26]Cingolani A, Di Nicola C, Effendy Pettinari C, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2005**,**358**:748~762
- [27]Thayer J S, West R. *Adv. Organomet. Chem.*, **1967**,**5**:169~191
- [28]Thayer J S, Strommen D P. *J. Organomet. Chem.*, **1966**,**5**:383~387
- [29]Chen J X, Zhang W H, Tang X Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**:2568~2580