

一价铜配位聚合物 $[\text{Cu}(\text{2-mpac})]_n$ 的合成与结构

范 广^{1,2} 陈三平² 高胜利^{*2}

(¹ 咸阳师范学院化学与化工学院, 咸阳 712000)

(² 西北大学化学与材料科学学院, 合成与天然功能分子化学教育部重点实验室, 西安 710069)

关键词: 一价铜; 配位聚合物; 晶体结构; 2-甲基吡嗪-5-羧酸

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)06-1129-04

Synthesis and Crystal Structure of Monovalent Copper Coordination Polymer $[\text{Cu}(\text{2-mpac})]_n$

FAN Guang^{1,2} CHEN San-Ping² GAO Sheng-Li^{*2}

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Xianyang Normal University, Xianyang, Shaanxi 712000)

(² College of Chemistry and Materials Science, Key Laboratory of Synthetic and Natural Functional

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

Abstract: A monovalent copper coordination polymer $[\text{Cu}(\text{2-mpac})]_n$ (**1**) (2-mpac = 2-methylpyrazine-5-carboxylic acid) has been synthesized and structurally characterized by single crystal X-ray diffraction structural determination. Crystal data: monoclinic, space group $P2_1/n$, $a=0.786(3)$ nm, $b=0.5786(19)$ nm, $c=0.9944(3)$ nm, $\beta=100.326(5)^\circ$, $V=0.6298(3)$ nm³, $Z=4$, $S=1.067$, Final R indices: $R_1=0.0474$, $wR_2=0.1281$ for reflections with $I>2\sigma(I)$, and $R_1=0.0718$, $wR_2=0.1406$ for all reflections. In addition, elemental analysis, IR and thermalgravimetric analysis are presented. CCDC: 727761.

Key words: monovalent copper; coordination polymer; crystal structure; 2-methylpyrazine-5-carboxylic acid

近年来,配位聚合物由于在光学,电学,磁学,催化,分离,吸附等方面具有潜在的功能性,已成为当前最具挑战力的热点研究领域之一^[1-9]。因此,进一步合成具有特定结构和功能的配合物具有重要的意义和价值。2-甲基吡嗪-5-羧酸(2-mpac)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合物^[10-15]。本文巧妙地利用 H_3PO_3 的还原性,在水热条件下合成

了一个一价铜配位聚合物 $[\text{Cu}(\text{2-mpac})]_n$,并利用元素分析,红外光谱,热重分析以及单晶 X-射线结构测定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试剂,其中 2-甲基吡嗪-5-羧酸购于 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

收稿日期:2008-10-14。收修改稿日期:2009-04-11。

国家自然科学基金(No.20771089),陕西省自然科学基金(No.2007B02;SJ08B09),以及咸阳师范学院引进人才专项科研基金(No.08XSJK305)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:gaoshli@nwnu.edu.cn

第一作者:范 广,男,32 岁,讲师;研究方向:配位化学与热化学。

240C 型元素分析仪测定, 红外光谱测定使用 EQUINOX55 型光度计, 产物形貌观察使用 HITACHI S-57 型扫描电镜。

1.2 配位聚合物[Cu(2-mpac)]_n(1)的合成

将 2-mpac (0.069 g, 0.25 mmol), Cu(NO₃)₂·3H₂O (0.121 g, 0.25 mmol) 以及 NaN₃ (0.017 g, 0.25 mmol) 加入到 15 mL 去离子水中, 再滴加 0.3 mL H₃PO₃, 充分搅拌后密封于 25 mL 带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 在 130 °C 反应 3 d。然后以 5 °C·h⁻¹ 速率降至 100 °C, 保温 8 h, 自然冷却后得到亮红色块状单晶。产率: 84%。配合物 1 的元素分析结果(% , 括号内为计算值): C₆H₅N₂O₂Cu: C, 35.99(35.91); H, 2.57(2.51); N, 13.88(13.96)。IR(KBr, cm⁻¹): 1 591(s), 1 367(s), 1 322(m), 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 Mo Kα 射线(λ=0.071 073 nm)以 ω-φ 扫描方式收集到 3 458 个衍射, 其中独立衍射 1 340 个, R_{int}=0.071 8。可观测 927 个[I>2σ(I)]。对所得数据进行 Lp 因子及经验吸收校正。晶体结构解析采用直接法解出, 并通过差值 Fourier 合成找出全部非氢原子。利用全矩阵最小二乘法基于 F² 进行结构精修。有机配体上的氢原子由理论加氢方式产生。结构解析采用 SHELXS-97 程序^[16], 结构精修采用 SHELXL-97 程序^[17]。相关的晶体学数据及精修参数列于表 1。

CCDC: 727761。

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	C ₆ H ₅ CuN ₂ O ₂	D _c / (g·cm ⁻³)	2.116
Formula weight	200.66	μ / mm ⁻¹	3.402
Crystal system	Monoclinic	F(000)	400
Space group	P2 ₁ /n	Reflections	3 458
a / nm	0.786(3)	Data / restraint / param	1 340 / 0 / 101
b / nm	0.578 6(19)	Goodness-of-fit on F ²	1.067
c / nm	0.994 4(3)	Final R indices [I>2σ(I)]	R ₁ =0.047 4, wR ₂ =0.128 1
β / (°)	100.326(5)	R indices (all data)	R ₁ =0.071 8, wR ₂ =0.140 6
V / nm ³	0.629 8(3)	Largest peak and hole / (e·nm ⁻³)	753 and -554
Z	4		

2 结果与讨论

2.1 晶体结构描述

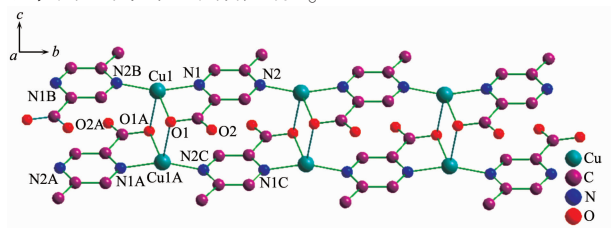
配合物 1 是利用了水热条件下 H₃PO₃ 对二价铜离子的还原性这一性质来进行设计合成的。Chambers 指出^[18], H₃PO₃ 是一个中等强度的还原剂, 随着温度的升高还原能力逐渐增强。正如我们所知, 在酸性溶液中, 下列 2 个半反应的标准电极电势分别为 -0.276 和 +0.153 V^[19]:



因此, H₃PO₃ 可以将 Cu²⁺ 离子还原为 Cu⁺ 离子。配合物 1 所具有的暗红色的特征颜色说明二价铜离子的价态在反应过程中发生了变化, 有可能生成了一价铜配合物, 这和单晶 X-射线衍射分析结果是相吻合的。

单晶结构分析表明配合物 1 属于单斜晶系, P2₁/n 空间群, 一维梯状的主体结构单元 [Cu(2-mpac)]_n 通过 R₂²(8) 型氢键^[20] 相互连接形成了二维的超分子网络结构。从图 1 可以看出, 不对称单元只含有 1 个 2-mpac 配体和 1 个 Cu 原子, 因此可判断出 Cu(1) 的化合价为 +1。首先, 2-mpac 配体扮演了桥连配体的角色, 将 Cu(1) 原子连接成为一维链状 [Cu(2-mpac)]_n 结构单元。Cu(1) 分别与 2 个 N 原子和 1 个 O 原子配位, 其中 N 原子分别来自 2-mpac 配体中的吡嗪环, O 原子来自 2-mpac 配体中的羧基基团, 相应的键长键角为: Cu(1)-N(1)=0.193 8(4) nm, Cu(1)-N(2A)=0.192 2(4) nm, Cu(1)-O(1)=0.222 1(4) nm, N(1)-Cu(1)-N(2A)=160.85(17)°, N(1)-Cu(1)-O(1)=81.29(14)°, N(2A)-Cu(1)-O(1)=108.71(14)°。经 XP 程序计算表明, 2-mpac 配体中羧基所在的平面与吡嗪环所在的平面并不是完全共面的, 其二面角为 13°,

这个数值远大于文献报道的 $M(2\text{-mpac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ($M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$)^[10,11,14,15] 小分子配合物中羧基平面与吡嗪环平面之间的二面角 2.7° 。

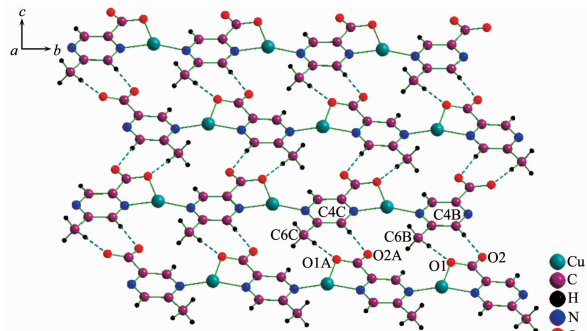


Symmetry code: A: $1-x, 1-y, 2-z$; B: $x, 3+y, z$; C: $1-x, -y, 2-z$
H atoms are omitted for clarity

图1 配合物1的一维链状结构

Fig.1 1D structure for complex 1

值得一提的是,对于2-mpac配体来说,2-mpac中的羧基基团采取了尚未见文献报道的“半螯合”配位模式^[21,22],每一个O(1)原子和相邻近的一维链状[Cu(2-mpac)]_n结构单元中的Cu(1)原子存在着不可忽略的弱相互作用,距离为0.2490 nm,最终构成了Cu(I)原子的四方锥几何构型,从而将[Cu(2-mpac)]_n结构单元连接成为一维梯状结构。而且在梯状单元中,通过羧基的“半螯合”配位模式连接的2个Cu原子之间还存在着弱相互作用,其间距为0.32630 nm,结构如图1所示。同时,在每2个相邻的[Cu(2-mpac)]_n结构单元之间,1个[Cu(2-mpac)]_n结构单元中的2个羧基O原子分别和另1个[Cu(2-mpac)]_n结构单元中2-mpac配体的吡嗪环上的氢原子存在着氢键作用,形成了一个 $R_2^2(8)$ 型氢键^[21],相应的键长键角为: $\text{C}(4)-\text{H}(4)\cdots\text{O}(2)=0.32734\text{ nm}$, $\text{C}(4)-\text{H}(4)\cdots\text{O}(2)=177.0^\circ$, $\text{C}(6)-\text{H}(6\text{B})\cdots\text{O}(1)=0.34407\text{ nm}$, $\text{C}(6)-\text{H}(6\text{B})\cdots\text{O}(1)=167.1^\circ$,这些氢键进一步将一维梯状结构连接成为二维的超分子网络结构(见图2)。



Symmetry code: A: $x, 1+y, z$; B: $-0.5+x, 1.5-y, 0.5+z$; C: $-0.5+x, 2.5-y, 0.5+z$

图2 通过 $R_2^2(8)$ 型氢键连接而成的二维层状结构

Fig.2 2D structure linked through $R_2^2(8)$ hydrogen bond interactions

2.2 热重分析及热解产物表征

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。从图3所示的TG-DTG曲线可以看出,配合物1在 300°C 之前显示很好的热稳定性,随着温度升高, 310°C 左右开始分解,至约 400°C 分解完全,推测最终残留物为CuO,实验值39.01%,与理论残留率为39.64%相吻合。图4为配合物热分解产物的X-射线粉末衍射花样,所有的衍射峰指标化后可以确定分解产物为属单斜晶系的CuO (SG:C2/c; $a=0.4684\text{ nm}$, $b=0.3425\text{ nm}$, $c=0.5129\text{ nm}$, $\beta=99.47^\circ$,PDF卡片号为05-0661),不含杂质。利用HITACHI S-57型扫描电镜观察热解产物后发现,产物形貌呈现 $100\sim 200\text{ nm}$ 的球状颗粒,但是团聚现象比较严重。从上述分析结果来看,配合物1有可能作为热解法制备氧化铜纳米材料的反应前体。

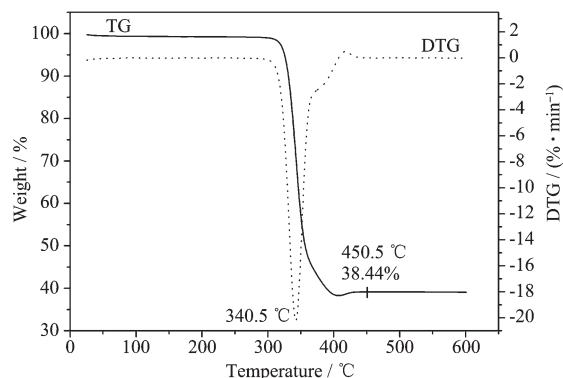


图3 配合物1的热重曲线

Fig.3 TG-DTG curves for complex 1

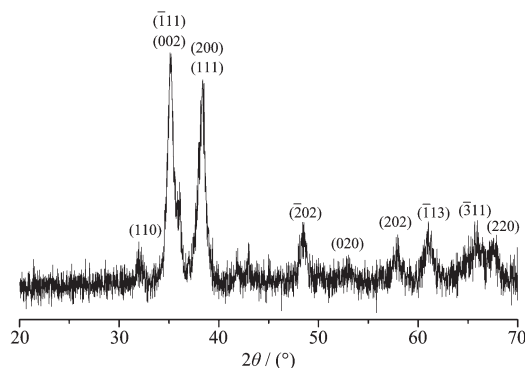


图4 配合物1热分解产物的X-射线粉末衍射图

Fig.4 X-ray powder diffraction pattern for complex 1 after decomposition

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] Li Q Y, Zhang W H, Li H X, et al. *Chinese J. Chem.*, **2006**,**21**:1716~1720
- [6] Papaefstathiou G S, MacGillivray L R. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**,**246**:169~184
- [7] Kitagawa S, Kitaura R, Noro S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,**43**:2334~2375
- [8] Biradha K, Sarkar M, Rajput L. *Chem. Comm.*, **2006**,**40**:4169~4179
- [9] Tong M L, Chen X M, Ng S W. *Inorg. Chem. Commun.*, **2000**,**3**:436~441
- [10] Tanase S, Son M, Albada G A, et al. *Polyhedron*, **2006**,**25**:2967~2975
- [11] Ciurtin D M, Smith M D, zur Loye H C. *Inorg. Chim. Acta*, **2001**,**324**:46~56
- [12] Dong Y B, Smith M D, zur Loye H C. *Inorg. Chem.*, **2000**,**39**:1943~1949
- [13] Ciurtin D M, Smith M D, zur Loye H C. *Polyhedron*, **2003**,**22**:3043~3049
- [14] Fan G, Chen S P, Gao S L. *Acta Cryst.*, **2007**,**E63**:m772~m773
- [15] Fan G, Chen S P, Gao S L. *Acta Cryst.*, **2007**,**E63**:m774~m775
- [16] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for X-ray Crystal Structure Solution*, Göttingen University, Germany, **1997**.
- [17] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Refinement*, Göttingen University, Germany, **1997**.
- [18] Chambers C, Holliday A K. *Modern Inorganic Chemistry*. London: Butterworths & Co Ltd, **1975**.
- [19] Wuhan University(武汉大学), Jilin University(吉林大学). *Inorganic Chemistry, Vol.1, 3rd Ed.*(无机化学(上册)(第三版)). Beijing: Higher Education Press, **1994**.495~504
- [20] Bernstein J, Davis R E, Shimon L, Chang N L. *Angew. Chem. Int. Edit.*, **1995**,**34**:1555~1562
- [21] Addison C C, Logan N, Wallwork S C, Garner C D. *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **1971**,**25**:289~298
- [22] Guilera G, Steed J W. *Chem. Commun.*, **1999**:1563~1564