

两个二维层状 4-双(咪唑基-1-甲基)-苯钴和镍配位聚合物的合成与表征

杨小丽 张 俊 李一志 杜红宾* 游效曾*
(南京大学化学化工学院, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

摘要: 以 1,4-双(咪唑基-1-甲基)-苯(bix)为配体, 间苯二甲酸(IPA)为辅助配体, 合成制备了两种新型同构配位聚合物: $[\text{Ni}(\text{bix})(\text{IPA})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**1**)和 $[\text{Co}(\text{bix})(\text{IPA})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**2**)。单晶结构表明, 此两个配合物均形成二维层状空间结构, 金属原子均为六配位八面体结构, 赤道平面上四个配位原子来自间苯二甲酸和配位水分子, 轴向两个配位原子为 bix 配体的咪唑环上的 N 原子。金属原子通过配体连接形成四连接的二维 4(4).6(2)方格层状结构。

关键词: 1,4-双(咪唑基-1-甲基)-苯(bix); 间苯二甲酸; Co/Ni; 二维层状; 配位聚合物; 氢键

中图分类号: O614.81⁺2; O614.81⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)03-0374-05

Synthesis and Characterization of Two 2D Layered New Coordination Polymers of Co/Ni with the Ligand of 1,4-Bis(imidazol-1-ylmethyl)benzene

YANG Xiao-Li ZHANG Jun LI Yi-Zhi DU Hong-Bin* YOU Xiao-Zeng*

(State Key Laboratory of Coordination Chemistry, School of Chemistry and
Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: Using 1,4-bis(imidazol-1-ylmethyl)benzene (bix) and isophthalate (IPA) as co-ligands, two new Co/Ni coordination polymers, $[\text{M}(\text{bix})(\text{IPA})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (M=Ni, **1**; Co, **2**) have been synthesized. Single crystal structural analyses reveal that **1** and **2** are isostructural and possess a 2D square sheet-like network. The metal ions are six-coordinated with three O atoms from two IPA ligands, one O atom of coordinated water and two N atoms of two bix ligands, respectively. The network can be described as an uninodal 4-connected 2D net with a point symbol of 4(4).6(2). CCDC: 759693, **1**; 759694, **2**.

Key words: 1,4-bis(imidazol-1-ylmethyl)benzene; isophthalic acid; Co/Ni; 2D layered structure; coordination polymers; hydrogen bonds

0 引 言

对具有新型空间结构和功能性质的配位聚合物的设计和合成一直是人们研究的热点之一^[1-2]。在配位聚合物的超分子化学和晶体工程研究中,人们希望能够通过一定途径的调控而得到具有某些特定结构和功能的配位聚合物,而其中对配体的设计和调控是一个重要的组成部分。配体的配位原子不同、柔韧性不同和空间取向的不同等往往会得到

具有不同空间结构和性质的配位聚合物。在对配体进行设计的过程中,咪唑类配体越来越被人们所关注,一些由咪唑类配体构建形成的具有突出特点和功能的配位聚合物被合成了出来^[3-4]。

1,4-双(咪唑基-1-甲基)-苯(bix)是一种非常重要的咪唑类配体,由于亚甲基上 sp^3 -C 原子的存在, bix 配体具有很高的柔韧性并能够采取不同的顺式和反式构型。文献表明, bix 是一种重要的桥联配体,它能够产生一些不常见的由穿插性的一维或二维

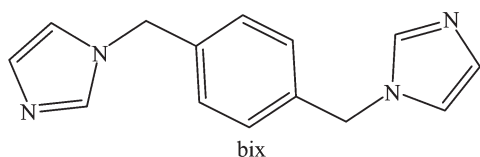
收稿日期: 2009-10-27。收修改稿日期: 2009-12-03。

国家自然科学基金资助项目(No.20531040, 20571031)。

*通讯联系人。E-mail: hbdu@nju.edu.cn, youxz@nju.edu.cn

第一作者: 杨小丽, 女, 36 岁, 讲师; 研究方向: 功能配合物。

单体构成的二维聚轮烷网络结构^[5-6],由穿插性的一维带状和三维网状结构或穿插性的三维 α -Po-型网状结构形成的三维缠绕型结构^[7-8],互相穿插或平行堆积的链状或平面四方结构^[9-13]及由不同类型的层通过 μ_2 -硫酸盐交叉而形成的自连接的三维网状结构^[14-15]。这些配合物均以 bix 配体与金属硫酸盐、硝酸盐、叠氮盐等反应制得,其中除 bix 作为桥联配体外共存阴离子也存在桥联作用从而形成空间网络结构。我们选择了 bix 配体与金属硝酸盐反应,同时在体系中加入了一种桥联配体,以期得到新型的配位聚合物和结构类型,并进一步认识桥联配体在聚合物结构形成中的作用。我们合成得到了两个由金属 Ni,Co 与 bix 和间苯二甲酸共同形成的 4(4).6(2)连接的方形栅格形层状配位聚合物,并初步讨论了它们的晶体结构和性质。



1 实验部分

1.1 试剂

所有试剂均为分析纯购得试剂,未进一步提纯。

1.2 测试仪器

Perkin-Elmer 240C 元素分析仪;TGA V5.1A Dupont 2100 热分析仪进行,测试温度范围为室温至 800℃;Bruker Smart Apex CCD 衍射仪(德国

Bruker 公司)。

1.3 配合物 $\{[\text{Ni}(\text{bix})(\text{IPA})(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ (1)和 $\{[\text{Co}(\text{bix})(\text{IPA})(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ (2)的合成

配体合成以咪唑和二溴代对二甲苯为反应物参照文献方法进行^[11]。配合物(1)和(2)制备方法相同,故仅以(1)为例说明配合物的制备过程。

$\{[\text{Ni}(\text{bix})(\text{IPA})(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ (1)的合成。1 为通过水热法合成而得到的蓝绿色块状晶体。将 116 mg (0.4 mmol)的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 23.8 mg (0.1 mmol)的 bix, 16.6 mg (0.1 mmol)的间苯二甲酸, 5.6 mg (0.1 mmol)的 KOH, 以及 8 mL 的 H_2O 混合在 15 mL 聚四氟乙烯衬里的不锈钢高压釜中并搅拌 10 min,然后盖紧并于 140 ℃加热 3 d。冷至室温后,得到 1 的蓝绿色块状晶体。产率:42% (以 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为基础)。元素分析值(% ,按 $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{NiO}_5$ 计算,括号内为计算值): C, 54.83(55.15), H, 4.37(4.21), N, 11.71(11.69)。

1.4 晶体结构测定

晶体 1~2 的 X-射线单晶衍射数据使用 Bruker Smart Apex CCD 面探衍射仪,Mo $K\alpha$ 辐射($\lambda = 0.071\ 073\ \text{nm}$),以 ω -扫描方式在 291 K 收集并进行 L_p 因子校正。晶体结构由直接法解得,对全部非氢原子坐标及其各向异性参数进行了全矩阵最小二乘法修正。氢原子通过理论加氢确定。所有计算在 PC 机上用 SHELXTL-97 程序包完成^[16]有关晶体学数据见表 1。配合物 1 和 2 的主要键长和键角列于表 2 和表 3。

CCDC:759693,1;759694,2。

表 1 配合物 1 和 2 的晶体结构数据

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

Compound	1	2
Empirical formula	$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_5\text{Ni}$	$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_5\text{Co}$
Formula weight	479.13	479.35
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a / nm	0.657 66(18)	0.662 38(16)
b / nm	1.015 86(12)	1.019 8(2)
c / nm	1.580 5(2)	1.579 4(4)
$\alpha / (^\circ)$	82.040(2)	82.927(4)
$\beta / (^\circ)$	87.574(3)	87.897(3)
$\gamma / (^\circ)$	77.314(2)	76.752(4)
V / nm^3	1.020 1(3)	1.030 6(4)
Z	2	2
$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.56	1.545
$F(000)$	496	494

续表 1

μ / mm^{-1}	0.995	0.876
Crystal size / mm	0.30×0.24×0.22	0.26×0.22×0.20
No. of reflns collected	5608	5689
No. of independent reflns (R_{int})	3 934 (0.026 9)	3 985 (0.029 5)
No. of reflns observed ($I > 2\sigma(I)$)	2978	3031
Parameters	289	289
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.055/0.119	0.054/0.117
R_1/wR_2 (all data)	0.072/0.124	0.073/0.121
GOF on F^2	1.004	1.059
max/min $\Delta\rho / (\text{e} \cdot \text{nm}^{-3})$	530 / -370	320 / -310

表 2 配合物 1 的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) for compound 1

N1-Ni1	0.204 7(3)	Ni1-O5	0.212 6(3)	Ni1-O1	0.210 1(3)
Ni1-O4 ⁱⁱⁱ	0.203 3(3)	N3-Ni1	0.204 3(3)	Ni1-O2	0.220 2(3)
O4 ⁱⁱⁱ -Ni1-N3	85.80(12)	O4 ⁱⁱⁱ -Ni1-O2	98.55(11)	N1-Ni1-O1	88.96(12)
N3-Ni1-N1	177.90(14)	N1-Ni1-O2	92.09(12)	N3-Ni1-O5	88.67(13)
N3-Ni1-O1	92.49(12)	O5-Ni1-O2	165.68(10)	O1-Ni1-O5	106.17(10)
O4 ⁱⁱⁱ -Ni1-O5	94.85(11)	O4 ⁱⁱⁱ -Ni1-N1	92.30(12)	N3-Ni1-O2	87.31(12)
N1-Ni1-O5	92.38(13)	O4 ⁱⁱⁱ -Ni1-O1	158.87(11)	O1-Ni1-O2	60.32(10)

Symmetry codes: ⁱ 1-x, 3-y, 1-z; ⁱⁱ 3-x, 1-y, 2-z; ⁱⁱⁱ x, 1+y, z; ^{iv} x, 1+y, z.

表 3 配合物 2 的主要键长和键角

Table 3 Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) for compound 2

Co1-O4 ⁱⁱⁱ	0.204 3(2)	Co1-O5	0.217 4(3)	Co1-O1	0.215 8(3)
Co1-N1	0.206 6(3)	Co1-N3	0.204 3(3)	Co1-O2	0.224 4(2)
O4 ⁱⁱⁱ -Co1-N3	89.37(11)	O4 ⁱⁱⁱ -Co1-O2	99.37(10)	N1-Co1-O1	88.70(11)
N3-Co1-N1	178.73(12)	N1-Co1-O2	92.44(11)	N3-Co1-O5	87.01(11)
N3-Co1-O1	90.16(11)	O5-Co1-O2	166.08(9)	O1-Co1-O5	108.57(9)
O4 ⁱⁱⁱ -Co1-O5	93.33(10)	O4 ⁱⁱⁱ -Co1-N1	91.89(11)	N3-Co1-O2	87.44(11)
N1-Co1-O5	92.82(11)	O4 ⁱⁱⁱ -Co1-O1	158.04(10)	O1-Co1-O2	58.68(9)

Symmetry codes: ⁱ 1-x, 3-y, 1-z; ⁱⁱ 3-x, 1-y, 2-z; ⁱⁱⁱ x, 1+y, z; ^{iv} x, 1+y, z.

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

结构解析表明,配合物 **1** 及 **2** 为同构晶体,均为三斜 $P\bar{1}$ 空间群。图 1 为两个配合物的最小不对称结构单元椭球图。从图中可以看出,它们的不对称单元由 1 个 Co/Ni 原子、1 个间苯二甲酸分子、1 个 bix 配体和 1 个 H₂O 分子构成。

图 2 为配合物中金属原子的配位环境。可以看出,在此 2 个配合物中,配体 bix 均为双齿配位,两端 2 个咪唑基各提供 1 个 N 原子与金属原子配位,

其中 M-N 键长为 Ni-N1 0.204 7(3), Ni-N3 0.204 3(3) nm; Co-N1 0.206 6(3), Co-N3 0.204 3(3) nm, 均在正常范围内。配体间苯二甲酸则同时存在 2 种配位方式: 2 个羧基分别以双齿和单齿与金属原子配位。其中一端的羧基提供 2 个 O 原子(O1, O2)以双齿形式与金属原子配位,形成螯合 4 元环,另一端的羧基则只提供 1 个 O 原子(O4)以单齿形式与金属原子结合。**1** 和 **2** 中金属与羧基氧和配位水的键长分别为 0.203 3(3)~0.220 2(3) 和 0.212 6(3) nm, 以及 0.204 3(2)~0.224 4(2) 和 0.217 4(3) nm。2 个配合物中金属原子均为六配位,赤道平面上 4 个配位原子为

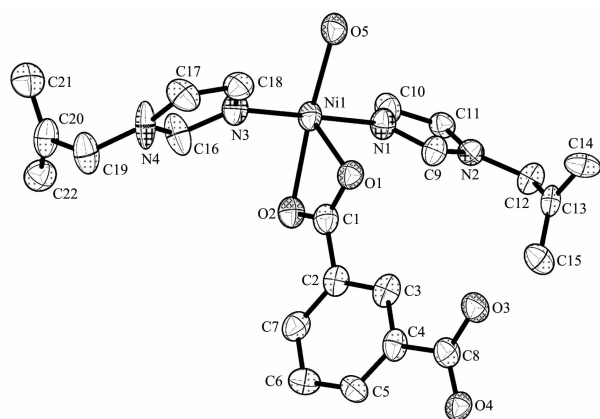


图1 化合物1(Ni)的最小不对称结构单元椭圆图(氢原子未画出)(配合物2与此相同,金属原子为Co)

Fig.1 An ORTEP view of the asymmetric unit of **1** (probability of ellipsoid is 30%) (Co in **2**), Hydrogen atoms are omitted for clarity

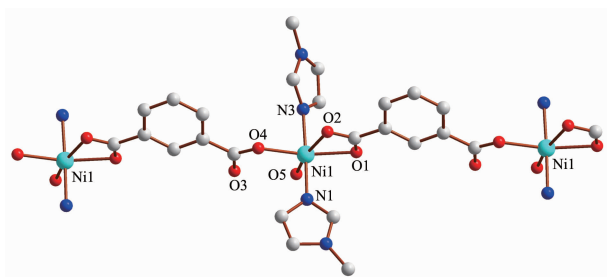


图2 配合物1中金属原子Ni的配位环境(配合物2与此相同,金属原子为Co)

Fig.2 Coordination environment of metal atoms (Ni in **1** and Co in **2**)

来自间苯二甲酸的3个羧基O原子(O1,O2,O4)和1个来自配位水分子的O原子(O5),轴向配位原子则为来自于配体bix的咪唑环上的N原子(N1,N3),轴向配体所形成的NCo/Ni键与赤道平面配位键OCo/Ni的夹角为 $85.80^{\circ}\sim 92.49^{\circ}$ (配合物1)和 $87.01^{\circ}\sim 92.82^{\circ}$ (配合物2)。赤道平面配体中2个O原子由于为同一羧基上的O原子,与金属原子螯合,所以键角较小(配合物1 $\angle O1-Ni1-O2=60.32^{\circ}$,配合物2 $\angle O3-Co1-O4=58.68^{\circ}$),其他O-Ni-O(配合物1)及O-Co-O(配合物2)键角分别为 $94.85^{\circ}\sim 165.68^{\circ}$ 和 $93.33^{\circ}\sim 166.08^{\circ}$ 。配合物1和2中Ni和Co的键价^[7]分别为1.94和1.82,与期望值相符。而O5的键价分别为0.29和0.27,表明为配位水分子。

图3列出了配合物1的层状结构和三维空间结构(配合物2与之相同)。可以看出,两个配合物中的金属原子与配体形成配位八面体后呈四连接方式,进一步通过2个反式bix配体和2个间苯二甲

酸分子的链状结构而连接形成二维方格形结构,得到 $1.02\times 1.32\text{ nm}^2$ 和 $1.02\times 1.27\text{ nm}^2$ (配合物1)、 $1.02\times 1.33\text{ nm}^2$ 和 $1.02\times 1.28\text{ nm}^2$ (配合物2)两种四边形孔道。由于bix具有的结构柔韧性,配合物的二维层状结构呈折线形在(101)晶面上伸展。相邻两个折线平面之间夹角为 165° 。层中金属上配位水分子(O5)和相邻层以及层内间苯二甲酸的氧形成较强的氢键(化合物1/2,层间氢键 $O5-H5D\cdots O2,0.286\text{9}/0.284\text{1 nm}$;层内氢键, $O5-H5C\cdots O3,0.263\text{1}/0.263\text{1 nm}$)。这样的方格层状结构通过层间氢键沿a轴方向以AA排列方式堆积而成三维空间骨架。由于2D层的扭折,相邻层中的咪唑环相互穿插,生成较为致密三维结构。从拓扑结构上看,配合物1/2以 MO_4N_2 (M=Ni/Co)八面体为节点通过配体连接形成了单节点四连接的层状结构,它的点群符号为 $4(4).6(2)\text{-sql}$ 。

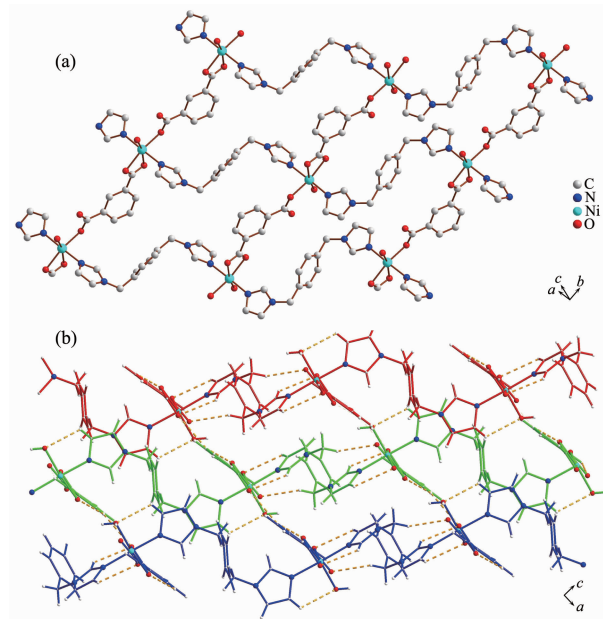


图3 配合物1的(a)二维方格层状结构和(b)三维空间结构(图中虚线表示氢键)

Fig.3 Views of (a) 2D layer and (b) 3D network of complex **1**

2.2 热重分析

图4列出了配合物1和2的TG图。可以看出,2个配合物显示出相似的热分解模式。配合物1于 226°C 左右发生第一步失重,失重百分数为4.4%,对应于配位水的失去(计算值为3.8%),第二步失重发生于大约 354°C ,对应于配合物失去配体而分解。配合物2失水的温度略低于配合物1,大约在 166°C ,失重3.3%(计算值为3.8%),其骨架分解与配合物1一样,发生在 354°C 。

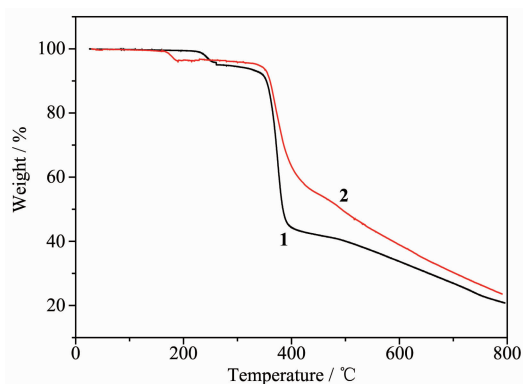


图 4 配合物 1 和 2 的热重图

Fig.4 TG curves for complexes 1 and 2

3 结 论

以高柔韧性配体 bix 和间苯二甲酸为配体制备合成了两种新型的二维层状配位聚合物 $\{\text{Ni}(\text{bix})(\text{IPA})(\text{H}_2\text{O})\}_n$ (**1**) 和 $\{\text{Co}(\text{bix})(\text{IPA})(\text{H}_2\text{O})\}_n$ (**2**)。配合物中金属原子均为六配位八面体构型, bix 及间苯二甲酸配体以双齿形式与金属原子配位, 并以折线形在二维空间伸展, 形成二维层状结构, 并进一步通过分子间氢键连接形成三维空间网络。配合物 **1** 和 **2** 的拓扑为四连接单节点 4(4).6(2) 结构。

参考文献:

[1] Kitagawa S, Kitaura R, Noro S I. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, *43*:2334-2375
 [2] Rowsell J L C, Yaghi O M. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, *44*:4670-4679
 [3] Banerjee R, Phan A, Wang B, et al. *Science*, **2008**, *319*:939-

943

[4] Wu T, Bu X, Zhang J, et al. *Chem. Mater.*, **2008**, *20*:7377-7382
 [5] Hoskins B F, Robson R, Slizys D A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*:2952-2953
 [6] Hoskins B F, Robson R, Slizys D A. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1997**, *36*:2336-2338
 [7] Carlucci L, Ciani G, Proserpio D M. *Chem. Commun.*, **2004**:380-381
 [8] Abrahams B F, Hoskins B F, Robson R, et al. *CrystEngComm*, **2002**, *4*:478-482
 [9] YAO Jing(姚 景), XING Yan-Yan(邢燕燕), XU Yan-Yan(徐艳燕), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, *24*(10):1636-1642
 [10] WU Yan-Ping(吴燕萍), WEN Li-Li(温丽丽), LI Yi-Zhi(李志一), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, *21*(11):1759-1762
 [11] Zhou H, Du S W. *Chinese J. Struct. Chem.*, **2007**, *26*(6):711-716
 [12] Li T, Hu S M, Li Z H, et al. *Chinese J. Struct. Chem.*, **2006**, *25*(1):85-89
 [13] LÜ Xing-Qiang(吕兴强), ZHANG Li(张 利), CHEN Chun-Long(陈春龙), et al. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni (Zhongshan Daxue Xuebao: Ziran Kexue Ban)*, **2004**, *43*(6):109-112
 [14] Carlucci L, Ciani G, Proserpio D M, et al. *CrystEngComm*, **2004**, *6*:96-101
 [15] Carlucci L, Ciani G, Proserpio D M. *Cryst. Growth Des.*, **2005**, *5*:37-39
 [16] SHELXTL Version 5.1 Reference Manual, Siemens Analytical X-Ray Systems, Inc., Madison, WI, USA, **1996**.
 [17] Brown I D, Altermatt D. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **1985**, *41*:244-247