

一维链状铜配位聚合物 $[\text{Cu}(\text{bpb})(\text{PPh}_3)_2]_n \cdot n\text{ClO}_4 \cdot n\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的合成、晶体结构与荧光性质研究

齐慧玲 邓兆鹏 霍丽华 高山* 赵辉

(黑龙江大学化学化工与材料学院, 功能无机材料教育部重点实验室, 哈尔滨 150080)

关键词: 铜配位聚合物; 合成; 晶体结构; 荧光

中图分类号: O614.12

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)04-0721-04

Synthesis, Crystal Structure and Fluorescent Property of 1D Copper(I) Coordination Polymer $[\text{Cu}(\text{bpb})(\text{PPh}_3)_2]_n \cdot n\text{ClO}_4 \cdot n\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

QI Hui-Ling DENG Zhao-Peng HUO Li-Hua GAO Shan* ZHAO Hui

(Key Laboratory of Functional Inorganic Material Chemistry, Ministry of Education, Heilongjiang University, Harbin 150080)

Abstract: A coordination polymer of $[\text{Cu}(\text{bpb})(\text{PPh}_3)_2]_n \cdot n\text{ClO}_4 \cdot n\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (bpb=1,4-bis(pyridine-3-aminomethyl)benzene) has been synthesized and characterized by elemental analysis, IR, TG, PL and X-ray single crystal diffraction. The title complex crystallized in triclinic with space group $P\bar{1}$, $a=1.065\ 8(4)$ nm, $b=1.542\ 4(6)$ nm, $c=1.690\ 8(6)$ nm, $\alpha=80.11(10)^\circ$, $\beta=76.00(10)^\circ$, $\gamma=82.72(10)^\circ$, and $V=2.646\ 5(17)$ nm³, $Z=2$, $R=0.068\ 4$. In the title complex, each Cu(I) ion displays a distorted tetrahedron coordination configuration, defined by two N atoms from two different bpb groups, and two P atoms from PPh_3 . Two adjacent Cu(I) tetrahedron units are linked into a one-dimensional chain by the bpb ligands, which are further connected by hydrogen bonds to form a two-dimensional layer structure. Furthermore, the solid-state fluorescent property of the title complex was studied at room temperature. CCDC: 743417.

Key words: copper coordination polymer; synthesis; crystal structure; fluorescence

因配位聚合物具有丰富的微观空间拓扑结构和优异独特的宏观特性,在催化、光学、材料、信息存储等领域具有广泛的潜在应用前景^[1-2]。联吡啶配体及其衍生物是一类具有特殊性质的配体,其多齿的配位点和对大多数金属离子具有较强亲和力的特点使其成为构筑配合物比较常用的有机配体。目前对刚性联吡啶配合物的报道较多^[3-5],而对以柔性联吡啶建构的配位聚合物研究则相对较少^[6-7]。此外,次外层电子结构为 d^{10} 的金属(如 Cu(I)、Ag(I)、

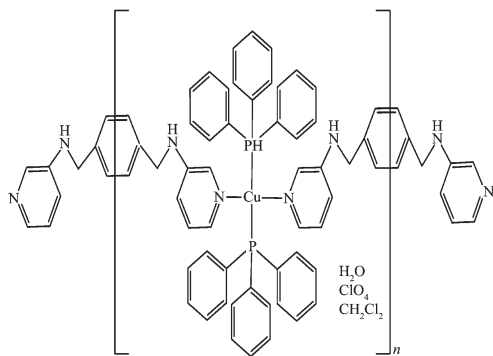
Cd(II)等)形成的配合物,由于其结构多样化、有生物和医药活性以及独特的光谱性能而日益受到重视^[8-10]。迄今为止, Cu(I)与柔性联吡啶构筑的配位聚合物的结构仅有几例报道^[11-14]。为了进一步探究 Cu(I)与柔性联吡啶配体构筑的配位聚合物的结构和发光性能,本工作利用柔性联吡啶配体 N,N' -二(3-吡啶基)-1,4-苯二甲胺(简称 bpb)与简单有机金属配合物 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{ClO}_4$ 在溶剂热条件下合成出了一个新的一维链状 Cu(I)配位聚合物,测定

收稿日期:2009-08-08。收修改稿日期:2010-01-18。

黑龙江省自然科学基金重点项目(No.ZD200903),黑龙江省高校骨干教师项目(No.1054G036)资助。

*通讯联系人。E-mail: shangao67@yahoo.com

第一作者:齐慧玲,女,26岁,硕士研究生;研究方向:功能无机聚合物材料的分子设计。



了其晶体结构,并对其进行了元素分析、红外、热重及荧光性能表征及研究。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

元素分析采用意大利 CARLO ERBA 1106 型元素分析仪测定。红外光谱在德国 BRUKER 公司的 EQUINOX 55 型傅立叶红外光谱仪上记录。晶体结构采用日本理学公司的 RIGAKU RAXIS-RAPID 型单晶 X 射线衍射仪测定。热重分析在美国 PERKIN ELMER 公司的 TG/DTA 6300 热分析仪上进行测定,实验条件为 N_2 气氛,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。荧光在美国 PERKIN ELMER 公司的 LS 55 荧光光度计上进行测量。

配体 bpb^[15]和有机金属盐 $[Cu(CH_3CN)_4]ClO_4$ ^[16]均按照文献方法制备,其他试剂为市售分析纯试剂。

1.2 配合物的合成

将 1 mmol 配体(bpb)溶于 10 mL 甲醇中,同时将 2 mmol $[Cu(CH_3CN)_4]ClO_4$ 与 4 mmol PPh_3 溶于 10 mL 二氯甲烷中,搅拌 0.5 h,直至溶解。将上述两溶液混合后装入 50 mL 内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜内,于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下晶化 48 h,自然冷却至室温,得无色柱状晶体。化学式为 $C_{55}H_{52}Cl_3N_4O_5P_2Cu$,元素分析结果,实验值(计算值)%:C 61.11(61.06),H 4.78(4.81),N 5.14(5.18)。

1.3 晶体结构测定

选取大小为 $0.34\text{ mm}\times 0.25\text{ mm}\times 0.18\text{ mm}$ 无色柱状的单晶样品,采用 RIGAKU RAXIS-RAPID 型单晶 X 射线衍射仪,使用经石墨单色器单色化的 $Mo\ K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\text{ nm}$),于 295 K 温度下收集衍射数据。以 ω 扫描方式在 $3.02^\circ\leq\theta\leq 25.01^\circ$ 范围内共收集 20 829 个衍射数据,其中独立衍射数据 9 282 个($R_{int}=0.027\ 8$), $I>2\sigma(I)$ 的可观测数据是 6 897 个。数据经 L_p 因子和经验吸收校正,采用直接法,

并经数轮差值 Fourier 合成,找到全部非氢原子。水中的氢原子由差值 Fourier 合成法得到,其他的氢原子坐标采用几何加氢法得到。配合物中游离的二氯甲烷分子在两个位置上无序,其占有率为 0.66:0.34。所有非氢原子的坐标及其各向异性温度因子用全矩阵最小二乘法进行精修。所有结构计算工作用 SHELX-97 程序完成^[17]。

配合物晶体属三斜晶系,空间群 $P\bar{1}$, 晶胞参数 $a=1.065\ 8(4)\text{ nm}$, $b=1.542\ 4(6)\text{ nm}$, $c=1.690\ 8(6)\text{ nm}$, $\alpha=80.11(10)^\circ$, $\beta=76.00(10)^\circ$, $\gamma=82.72(10)^\circ$, $V=2.646\ 5(17)\text{ nm}^3$, $Z=2$, $M_r=1\ 080.84$, $D_c=1.356\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu=0.676\text{ mm}^{-1}$, $F(000)=1\ 120$, $R=0.068\ 4$, $wR=0.212\ 8$, $w=1/[\sigma(F_o^2)+(0.163\ 1P)^2+1.08P]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$, $GOF=1.063$, $(\Delta_{max})=0.001$, 最后的残峰为 $\Delta\rho_{max}=766\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 和 $\Delta\rho_{min}=-617\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。

CCDC:743417。

2 结果与讨论

2.1 FTIR光谱

用 KBr 压片法测定了标题配合物的红外光谱 ($400\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$)。 $3\ 052\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 N-H 的伸缩振动。 $1\ 594$ 、 $1\ 519$ 、 $1\ 417\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰为吡啶环、芳环骨架 $\nu(C=C)$ 和 $\nu(C=N)$ 的伸缩振动。 $1\ 477$ 、 $1\ 432$ 、 746 、 696 及 509 cm^{-1} 处的吸收峰为三苯基膦的特征振动峰^[18]。 C-N 的伸缩振动峰出现在 $1\ 308\text{ cm}^{-1}$ 处。在 $1\ 086\text{ cm}^{-1}$ 处出现的强吸收峰表明配合物中存在游离的高氯酸根。 $3\ 389\text{ cm}^{-1}$ 处的宽且强吸收峰可归属为 O-H 的伸缩振动,表明配合物中存在游离的水分子。

2.2 晶体结构

标题配合物的主要键长和键角数据列于表 1,其分子结构如图 1 所示,不对称结构单元包含着 1 个 Cu(I)离子、2 个处于反演中心的 bpb 配体、2 个三苯基膦分子、1 个 ClO_4^- 离子、1 个游离的水分子及 1 个游离的二氯甲烷分子组成。在配阳离子 $[Cu(bpb)(PPh_3)_2]^+$ 中, Cu(I)离子与来自不同 bpb 配体的 2 个吡啶 N 原子,以及 2 个 PPh_3 的 P 原子配位形成扭曲的四面体构型。 Cu1-N1 与 Cu1-N3 的键长分别为 $0.211\ 5(3)$ 和 $0.213\ 5(3)\text{ nm}$, Cu-P 键长 $0.228\ 2(11)\sim 0.228\ 4(11)\text{ nm}$ 也与报道的 Cu-P 键长范围相近^[19]。在与 Cu(I)形成的四面体夹角中,最小夹角为 $97.18(14)^\circ(N1-Cu1-N3)$,与正四面体构型的 109.5° 有较大的偏离,其原因可能是由于 PPh_3 的空间位阻

表 1 配合物的主要键长和键角

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

Cu1-N1	0.211 5(4)	Cu1-N3	0.213 4(4)	Cu1-P1	0.228 2(12)
Cu1-P2	0.228 6(12)				
N1-Cu1-N3	97.35(15)	N1-Cu1-P1	110.80(11)	N3-Cu1-P1	101.73(11)
N1-Cu1-P2	103.49(11)	N3-Cu1-P2	114.27(11)	P1-Cu1-P2	125.77(5)

表 2 配合物的氢键键长和键角

Table 2 Hydrogen bonds and angles for the complex

D-H...A	d(D-H) / nm	d(H...A) / nm	d(D...A) / nm	∠(DHA) / (°)
O1W...H1w1...O1W ⁱⁱⁱ	0.085	0.201 0	0.286 0(19)	179.0
O1W...H1w2...Cl2'	0.085	0.257 0	0.342 0(2)	179.0
N4-H4A...Cl3'	0.086	0.301 7	0.316 0(5)	94.1
N2-H2A...O2 ⁱ	0.086	0.233 0	0.312 2(11)	153.4

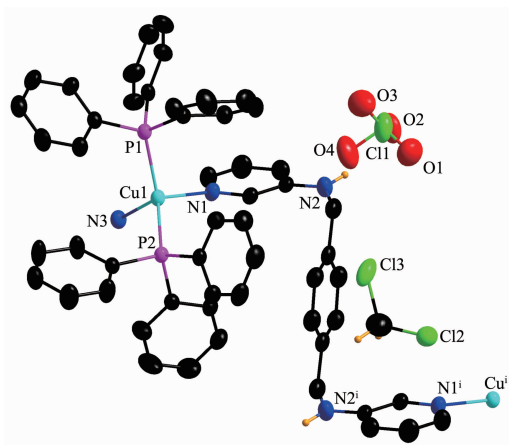
Symmetry codes: ⁱ -x+1, -y+1, -z; ⁱⁱⁱ -x+2, -y, -z.Symmetry code: ⁱ -x+1, -y+1, -z

图 1 配合物的分子结构(省略了结晶水分子, 椭球几率为 30%)

Fig.1 Molecular structure of the complex with 30% probability ellipsoid and the water being omitted

较大所致。

bpb 配体的 2 个吡啶基团位于中心苯环的两侧呈反式构型,且 2 个吡啶环之间相互平行。每个 bpb 配体桥联相邻的 2 个 Cu(I)离子形成了如图 2 所示

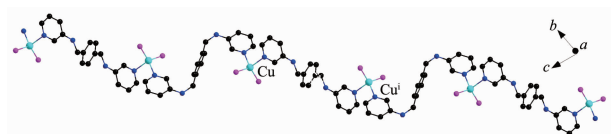
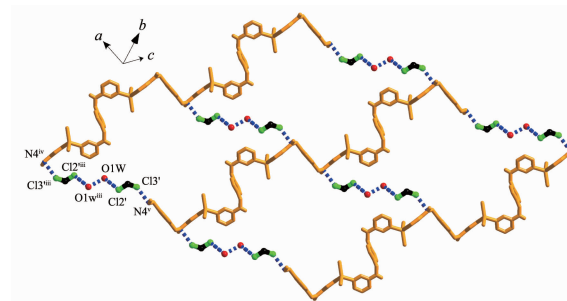
Symmetry code: ⁱ -x+1, -y+1, -z

图 2 配合物的一维链结构(省略三苯基膦的苯环)

Fig.2 1D chain structure of title complex with phenyls of PPh₃ being omitted for clarity

的一维折叠链状结构,相邻 Cu 离子之间的距离 (Cu1...Cu1ⁱ)为 1.300 8(3) nm。

如图 3 所示,配合物中热振动较大的水分子、bpb 配体 N4 上的氢原子与无序的二氯甲烷分子之间形成了氢键短链 N4H...CH₂Cl₂...H₂O...H₂O...



Hydrogen bonds were denoted by dash line, Symmetry code:

ⁱⁱⁱ -x+2, -y, -z; ^{iv} -x+2, -y+1, -z; ^v x, y-1, z

图 3 由氢键形成的二维层状结构

Fig.3 2D layer linked by hydrogen bonds

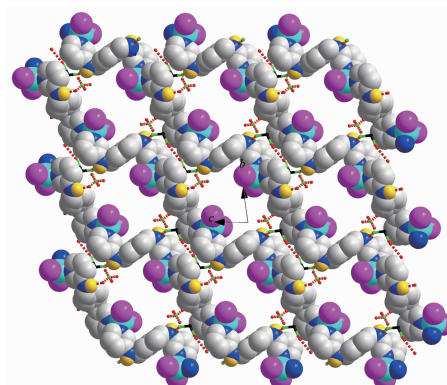


图 4 标题配合物的三维堆积图(省略三苯基膦的苯环)

Fig.4 3D packing diagram of title complex with phenyls of PPh₃ being omitted for clarity

$\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdots \text{HN4}$, 其键长在 0.286 1~0.342 6 nm 范围内。bpb 配体连接的一维链通过这些氢键短链, 在 ac 平面内构筑成“砖墙式”的氢键超分子二维层状结构。此外, 相邻的层之间进一步通过范德华力构筑成沿 a 方向的三维超分子结构(图 4)。

2.3 热稳定性分析

配合物的热失重曲线如图 5 所示。随着温度升高, 配合物表现出明显的 3 次失重过程。由失重百分比推测, 配合物在 26~243 $^{\circ}\text{C}$ 之间失去了 1 个水分子和 1 个二氯甲烷溶剂分子(实验值 9.26%, 理论值 9.44%)。在 243~836 $^{\circ}\text{C}$ 之间累计质量损失为 83.86%, 对应于配合物失去高氯酸根、2 个 PPh_3 分子和 bpb 配体分子(理论值为 83.98%)。最终残余物为 Cu_2O (残余质量 6.61%, 理论值 6.66%)。

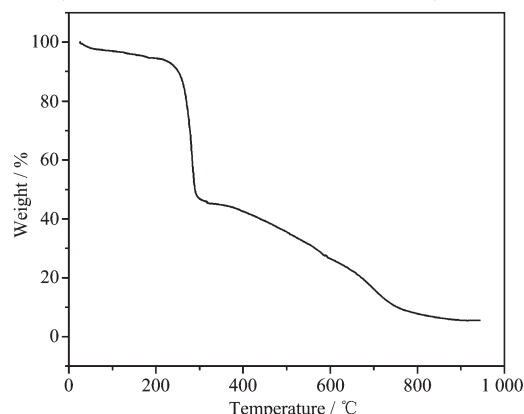


图 5 配合物的 TG 曲线

Fig.5 TG curve of the title complex

2.4 荧光分析

bpb 配体、三苯基膦和配合物在室温下的固态荧光发射光谱如图 6 所示。由图可见, 在 245 nm 激发波长下, bpb 配体在 389 nm 处有最大荧光发射峰^[20], 而三苯基膦的最大发射在 443 nm 处。与 bpb

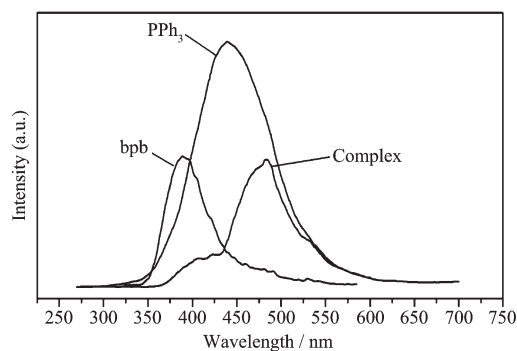


图 6 bpb 配体, PPh_3 及配合物的荧光光谱图

Fig.6 Emission spectra of bpb ligand, PPh_3 and title complex

配体和三苯基膦的荧光发射峰相比, 同样激发条件下, 配合物在 483 nm 处的荧光发射峰来源于三苯基膦的荧光发射, 而 405 nm 处的荧光发射峰可归属为 bpb 配体内的荧光发射, 其强度明显降低, 且略有红移, 这可能是由于三苯基膦的引入没能有效限制 bpb 配体的扭曲程度, 使其在配位聚合物中的刚性和平面性大大降低, 增加了 bpb 配体内的能量损失所致。

参考文献:

- [1] Hoskins B F, Robson R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*(15): 5962-5964
- [2] Burchell T J, Eisler D J, Puddephatt R. *Cryst. Growth Des.*, **2007**, *7*:2332-2342
- [3] Cho B Y, Min D W, Lee S W. *Cryst. Growth Des.*, **2006**, *6*: 342-347
- [4] Gao E Q, Cheng A L, Xu Y X, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2005**, *5*:1005-1011
- [5] Min D W, Huh H S, Lee S W. *Polyhedron*, **2008**, *7*:2083-2090
- [6] Zhu H F, Kong L Y, Okamura T A, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**:1465-1473
- [7] Chen H C, Hu H L, Chan Z K, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2007**, *7*:698-704
- [8] Li D, Li R Z, Ni Z, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**, *6*:469-473
- [9] Evano G, Blanchard N, Toumi M. *Chem. Rev.*, **2008**, *108*: 3054-3131
- [10] Meldal M, Torne C W. *Chem. Rev.*, **2008**, *108*:2952-3015
- [11] Fei B L, Sun W Y, Yu K B, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**:805-811
- [12] Niu Y Y, Song Y L, Zhang N, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**: 2259-2267
- [13] Hu S, Tong M L. *Dalton Trans.*, **2005**:1165-1167
- [14] Chen Z F, Xiong R G, Zhang J, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**:4010-4012
- [15] Zhu L N, Gao S, Huo L H. *Acta Cryst.*, **2007**, *E63*:o4399
- [16] Kubas G. *Inorg. Synth.*, **1979**, *19*:90-92
- [17] Sheldrick G M. *SHELXS-97 and SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Refinement and Solution*, University of Gttingen, **1997**.
- [18] Nomiya K J, Tsuda K, Kasuga N C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**:1653-1659
- [19] Engelhardt L M, Pakawatchai C, White A H, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**:125-133
- [20] Deng Z P, Zhu L N, Gao S, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008**, *8*:3277-3284