

对二茂铁苯甲酸构筑的一维链状配位聚合物 [Pb(η^2 -FcL)₂(phen)]_n 的合成、晶体结构和性质

顾立强 李 杰 傅亚丽 冉春玲 徐 琰* 樊耀亭
(郑州大学化学系, 郑州 450052)

关键词: 二茂铁苯甲酸; 邻菲咯啉; 配位聚合物; 晶体结构; 热稳定性

中图分类号: O614.43*3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2010)11-2113-04

Synthesis, Crystal Structure and Property of 1D Chain Coordination Polymer [Pb(η^2 -FcL)₂(Phen)]_n Based on *p*-Ferrocenylbenzoate

GU Li-Qiang LI Jie FU Ya-Li RAN Chun-Ling XU Yan* FAN Yao-Ting
(Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

Abstract: A new 1D chain coordination polymer [Pb(η^2 -FcL)₂(phen)]_n is obtained by slow evaporation of the solution, and characterized by the elemental analyses, ¹H NMR, IR and thermogravimetric analysis. The crystal structure has been analyzed by X-ray diffraction. The title complex belongs to triclinic system with space group $P\bar{1}$. Each Pb(II) ion is coordinated by O atoms from carboxylic of *p*-ferrocenylbenzoate in μ_3 -bridge mode and the N atoms from phenanthroline in chelated mode. The Pb(II) ions are connected by bridging O atoms leading to the infinite 1D chain. In addition, the π - π stacking interaction between the phenanthroline molecules can increase the stability of the complex. The thermogravimetry analysis indicates that the this complex is stable before 255.9 °C. CCDC: 724913.

Key words: ferrocenylbenzoate; phenanthroline; coordination polymer; crystal structure; thermal stability

0 引 言

基于二茂铁及其衍生物独特的结构特征、灵活多样的配位模式,以及该类化合物在非线性光学材料、分子磁体材料、液晶材料以及均相催化等领域的重要用途而倍受关注^[1-2]。人们尝试通过把二茂铁引入到其他的分子体系中得到一些新型的含二茂铁基的化合物,其中二茂铁羧酸衍生物作为一类性能优良的配体已被广泛应用于构筑功能配合物,并且已有较多的二茂铁单甲酸、二茂铁双甲酸的配合物被报道^[3-8]。但迄今所报道的这些配合物大多为单

核、双核、三核或者多核配合物^[9-11],仅有几例配位聚合物的报道^[12-14]。最近,人们通过在上述配位体系中引入 4,4'-联吡啶,邻菲咯啉(phen)等辅助配体,得到了一些结构独特、性能优良的配位聚合物^[15-16]。

考虑到羧基基团能与金属离子形成稳定的金属-有机骨架,具有共轭体系的配体有利于分子间的一些弱相互作用^[17],此外第二配体的引入有助于丰富配位聚合物的结构类型。因此在本文中我们尝试选用具有大共轭体系的二茂铁苯甲酸作为主配体,并加入 phen 作为辅助配体,通过自组装得到了一个结构新颖的一维链状铅的配位聚合物。

收稿日期:2010-02-16。收修改稿日期:2010-07-08。

国家自然科学基金资助项目(No.20871106)。

*通讯联系人。E-mail: xuyan@zzu.edu.cn

第一作者:顾立强,男,22岁,本科生;研究方向:功能配合物。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

元素分析使用美国 FLASH 1112 元素分析仪; 红外光谱用 KBr 压片在 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内用美国 Nicolet NEXUS 470-FTIR 红外光谱仪上测定; 熔点测定采用北京科仪 XT4A 显微熔点仪测定; 热分析采用 NETZSCH STA 409PC 同步热分析仪, 空气气氛下, 升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

常用试剂从商业渠道购买, 均为分析纯品。使用前未进一步纯化, 所用有机溶剂均经过干燥处理。对二茂铁苯甲酸钠的制备过程参照文献^[18]。

1.2 配合物 $[\text{Pb}(\eta^2\text{-FcL})_2(\text{phen})]$ 的合成

分别将 3 mL 二茂铁苯甲酸钠 (65.6 mg, 0.2 mmol) 的水溶液和 4 mL 邻菲咯啉 (19.8 mg, 0.1 mmol) 的甲醇溶液, 缓慢滴入到 5 mL $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ (37.9 mg, 0.1 mmol) 的甲醇溶液中, 搅匀后, 过滤, 红色澄清溶液置于暗处, 2 周后, 有红色单晶生成; 该晶体在空气中稳定存在。产率: 69%。Anal. Calcd. for $\text{C}_{46}\text{H}_{34}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Pb}$ (%): C, 55.38; H, 3.44; N, 2.81。Found

(%): C, 55.36; H, 3.44; N, 2.91。IR(cm^{-1} , KBr): 3 442s, 3 092m, 2 362w, 1 641s, 1 592s, 1 548s, 1 404s, 1 101m, 789m, 722m, 470m。

1.3 晶体结构的测定

选用 $0.41\text{ mm}\times 0.31\text{ mm}\times 0.22\text{ mm}$ 的单晶样品, 在 Bruker Smart 1000 CCD 衍射仪上, 采用经石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$)、在 $291(2)\text{ K}$ 下进行衍射强度数据收集。在 $1.88^{\circ}\leq\theta\leq 27.88^{\circ}$ 范围内共收集 15 380 个衍射点, 其中 6 303 个独立衍射点 ($R_{\text{int}}=0.052\,5$)。5 855 个可观察衍射点 ($I>2\sigma(I)$) 用于结构分析和结构修正。全部数据经 L_p 因子和经验吸收校正。晶体结构采用 SHELXS-97 程序由直接法解出, 结构精修采用 SHELXL-97 程序^[19]。对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法修正。氢原子坐标通过理论加氢方法获得并按跨式模式精修。标题配合物的晶体学数据见表 1, 主要键长和键角见表 2。

CCDC: 724913。

表 1 标题配合物的晶体学参数

Table 1 Crystallographic data of the title complex

Formula	$\text{C}_{46}\text{H}_{34}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Pb}$	V/nm^3	0.184 56
Fw	997.64	Z	2
Crystal system	Triclinic	$D_c/(g\cdot\text{cm}^{-3})$	1.795
Space group	$P\bar{1}$	$F(000)$	980
Crystal size / mm	$0.41\times 0.31\times 0.22$	μ/mm^{-1}	5.375
a/nm	0.784 54(16)	θ range for data collection / $^{\circ}$	1.88 to 27.88
b/nm	1.088 7(2)	Reflections collected / unique (R_{int})	15 380 / 6 303 (0.052 5)
c/nm	2.226 6(5)	Data / restraints / parameters	6 303 / 0 / 484
$\alpha/^{\circ}$	76.14(3)	Goodness-of-fit on F^2	1.111
$\beta/^{\circ}$	89.01(3)	Final R indices ($I>2\sigma(I)$)	$R_1=0.039\,4$, $wR_2=0.103\,4$
$\gamma/^{\circ}$	88.52(3)	R indices (all data)	$R_1=0.043\,2$, $wR_2=0.110\,4$

表 2 标题配合物的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^{\circ}$) of the title complex

Pb(1)-O(1)	0.242 3(4)	Pb(1)-O(4)	0.255 7(4)	Pb(1)-N(2)	0.265 9(4)
O(1)-Pb(1)-O(4)	73.25(14)	O(1)-Pb(1)-N(2)	79.85(13)	O(4)-Pb(1)-N(2)	126.39(14)
O(1)-Pb(1)-O(3)	82.92(13)	O(4)-Pb(1)-O(3)	50.08(12)	N(2)-Pb(1)-O(3)	81.65(12)
O(1)-Pb(1)-O(2)	50.70(12)	O(4)-Pb(1)-O(2)	68.88(13)	N(2)-Pb(1)-O(2)	123.59(13)
O(3)-Pb(1)-O(2)	112.24(12)	O(1)-Pb(1)-N(1)	86.97(13)	O(4)-Pb(1)-N(1)	155.84(14)
N(2)-Pb(1)-N(1)	60.88(13)	O(3)-Pb(1)-N(1)	142.37(12)	O(2)-Pb(1)-N(1)	87.95(13)
C(13)-O(1)-Pb(1)	96.8(3)	C(12)-N(1)-C(9)	118.7(5)	C(12)-N(1)-Pb(1)	121.5(4)

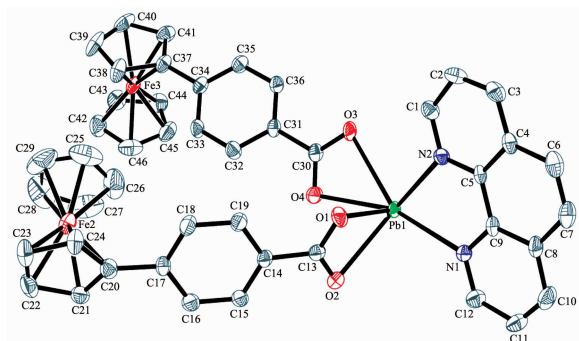
2 结果与讨论

2.1 光谱分析

单取代二茂铁基团 $\nu(\text{C-H})$ 和 $\nu(\text{Fe-Cp})$ 在 3 097 和 489 cm^{-1} 的特征吸收峰^[20-21], 形成配合物后呈现一定程度的红移(3 092 和 470 cm^{-1}), 表明羰基氧原子参与了配位, 由于电子的离域导致配位后发生了红移, 自由配体位于 1 668 cm^{-1} 的羰基伸缩振动, 形成配合物后向低波数方向移动至 1 621 和 1 400 cm^{-1} 附近的中强吸收峰, 可以分别归属为 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 和 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 的振动, 这与文献报道非常接近^[22]。

2.2 晶体结构

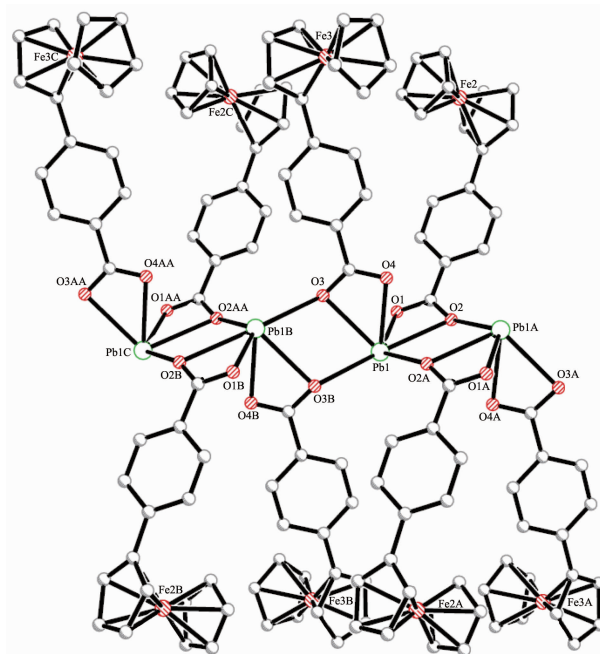
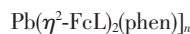
配合物 [Pb(η^2 -FcL)₂(phen)]_n 的晶体属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群。中心离子 Pb1 处于 1 个八配位的近似球形的环境中, 分别与 6 个来自对二茂铁苯甲酸基团的氧原子(O1、O2、O3、O4、O2A、O3A)(图 2)以及 2 个来自邻菲咯啉的氮原子(N1、N2)配位(图 1)。其中 Pb1 与 O1、O2、O3、O4 之间的键长在 0.242 3~0.269 1 nm 范围内, 平均值为 0.258 4 nm, 接近文献报道的数值^[23], 而与 O2A、O3A 之间的键长相对较长, 分别为 0.292 2 和 0.289 6 nm, 是一种相对比较弱的配位键。Pb1-N 的键长分别是 0.265 9 和 0.276 5 nm。另外, 在该配合物中虽然羧基的配位模式是一样的, 均为三齿桥联配位(如图 2 所示), 但却存在 2 种不同构象的对二茂铁苯甲酸配体。一种对二茂铁苯甲酸配体(含 Fe2 的配体)中 2 个茂环之间的二面角是 4.3°, 苯环与以及与之相连接的茂环之间的二面角为 23.3°, 其中的 C-C 键长在 0.131 5~0.143 2 nm 之间, 这些数值和以往文献报道的数值很接近^[24]。另一个对二茂铁苯甲酸配体(含 Fe3 的配体)中两个茂环之间的二面角是 1.2°, 苯环与以及与



Hydrogen atoms have been omitted for clarity

图 1 配合物 $\text{Pb}(\eta^2\text{-FcL})_2(\text{phen})_n$ 的不对称单元椭圆图

Fig.1 ORTEP of the asymmetric unit of complex



Symmetry codes: A: $-x, -y+2, -z$; B: $-x+1, -y+2, -z$; C: $x+1, y, z$; Phen molecules have been omitted for clarity

图 2 配合物 $\text{Pb}(\eta^2\text{-FcL})_2(\text{phen})_n$ 的一维链状结构图

Fig.2 1D structure of complex $\text{Pb}(\eta^2\text{-FcL})_2(\text{phen})_n$

之相连接的茂环之间的二面角为 32.7°。对于邻菲咯啉环来说, 参与配位后其共平面性仍然很好(偏离平面的距离为 0.001 54 nm)。

另外, 从如图 2 可以看出, 对二茂铁苯甲酸配体中的 O2、O3 除了与 Pb1 配位外, 还分别与 Pb1A 或 Pb1B 配位, Pb(II)之间正是通过 O2、O3 的桥联作用形成了一维链状结构, 其中 Pb1-Pb1A、Pb1-Pb1B 之间的距离分别为 0.430 8 和 0.452 7 nm。而对二茂铁苯甲酸基团分别分布在链的两侧, 邻菲咯啉则以平行的模式分别悬挂于链的两侧, 同侧邻菲咯啉间的距离约为 0.314 99 nm, 说明邻菲咯啉之间存在较强的 π - π 相互作用, 这也为分子提供了额外的稳定。

2.3 热稳定性分析

由配合物的 TG 曲线可知, 配合物在 255.9 $^{\circ}\text{C}$ 之前一直是稳定的, 从 256 $^{\circ}\text{C}$ 到 374.4 $^{\circ}\text{C}$ 之间存在一个失重过程, 失重量为 5.38%, 对应于失去部分的 phen。随后又有一失重过程, 且再次失重 57.51%, 该过程对应于配合物中的有机片段 $p\text{-OOCCH}_2\text{Fc}$ -和 phen 的不断分解和氧化的过程, 在 510 $^{\circ}\text{C}$ 以后重量达到稳定并最终得到黑色残余物 FeO 和 PbO, 实际残余百分含量为 37.11%, 理论残余物百分含量为 36.77%。从 DSC 曲线可以看出, 配合物在 279.3 和 475.5 $^{\circ}\text{C}$ 出现 2 个放热峰。

参考文献:

- [1] Vigato P A, Valentina P, Sergio T. *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, **253**:1099-1201
- [2] Zheng H, Zhou J, Zhang J. *Microchim. Acta*, **2009**, **165**:109-115
- [3] Wang W J, Li T, Yu T, et al. *Macromolecules*, **2008**, **41**: 9750-9754
- [4] LI Lin-Ke(李林科). *Thesis for the Doctorate of Zhengzhou University*(郑州大学博士论文). **2005**.
- [5] ZHOU Sheng-Jun(周胜军), CHEN Man-Sheng(陈满生), CHEN Zi-Lu(陈自卢), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**(12):1791-1797
- [6] LI Gang(李纲), HOU Hong-Wei(侯红卫), LI Lin-Ke(李林科), et al. *Acta Chimica Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2004**, **62** (11):1060-1064
- [7] LU Wen-Guan(卢文贯), TAO Jia-Xun(陶家洵), MA Sheng (马生), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**, **19**(2):159-163
- [8] LÜ En-Nian(吕恩年), ZHANG Jun(张峻), ZHU Li-Min(朱丽敏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(2):201-204
- [9] Pinder T A, Derveer D V, Rabinovich D. *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**, **10**:1381-1384
- [10] Kang D, Lee J Y, Lee J E, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**, **10**:1105-1108
- [11] Williams D J, Shilatifard A, VanDerveer D, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, **202**:53-57
- [12] Zhao Y H, Su Z M, Wang Y, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**, **10**:410-414
- [13] Bera P, Kim C H, Seok S I. *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, **362**: 2603-2608
- [14] Ruven L D, Vitalie S, Dmitry V M, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, **253**:1316-1352
- [15] Meng X, Liu Y, Hou H, et al. *J. Molecular Struct.*, **2009**, **933**:163-168
- [16] Kwon J Y, Kim Y, Kim S J. et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, **361**:1885-1890
- [17] Liu Y H, Lu Y L, Wu H C, et al. *Inorg. Chem.*, **2002**, **41**: 2592-597
- [18] HU Ping(胡平), ZHAO Ke-Qing(赵可卿), ZHANG Liang-Fu(张良辅). *Chinese J. Synth. Chem.(Hecheng Huaxue)*, **1998**, **6**(4):438-441
- [19] Sheldrick G M. *SHELX-97*, University of Gottingen, Germany, **1997**.
- [20] Takusagawa F, Koetzle T F. *Acta Cryst.*, **1979**, **B35**:2888-2896
- [21] Cotton F A, Fallvello L R, Reid A H, et al. *J. Organomet. Chem.*, **1987**, **319**:87-97
- [22] Aparna K, Krishnamurthy S S, Nethaji M, et al. *Polyhedron*, **1997**, **16**:507-512
- [23] WU Jing-Xia(吴静霞). *Thesis for the Master Degree of Zhengzhou University*(郑州大学硕士学位论文). **2000**.
- [24] Allen T H, Kennard O. *Chem. Des. Automat. News*, **1993**, **8**: 146-149