

柔性配体癸二酸构筑的镍多孔配位聚合物的合成和晶体结构

赵国良^{*,1,2} 沈金杯¹ 咸会朵¹

(¹ 浙江师范大学化学与生命科学学院, 金华 321004)

(² 浙江师范大学行知学院, 金华 321007)

摘要: 由硫酸镍和癸二酸($C_{10}H_{18}O_4$)合成了配合物: $[Ni(C_{10}H_{16}O_4)(H_2O)_4] \cdot 1.5H_2O$, 并通过元素分析、红外光谱、热重分析对其进行表征, 用单晶 X-射线衍射方法测定了配合物的晶体结构。配合物属于正交晶系, 空间群 $Cmca$, 晶胞参数: $a=0.753\ 820(10)$ nm, $b=1.076\ 97(2)$ nm, $c=4.130\ 42(8)$ nm, 晶胞体积: $V=3.353\ 25(10)$ nm³, 晶胞内结构基元数 $Z=4$, 分子量 $M_r=358.02$, 电子数 $F(000)=1\ 528$, 密度 $D_c=1.418$ g·cm⁻³, 吸收系数 $\mu(Mo\ K\alpha)=1.195$ mm⁻¹。

关键词: 镍(II)配位聚合物; 癸二酸; 柔性配体; 构筑; 晶体结构

中图分类号: O614.81+3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)07-1378-05

Self-assembly of Nickel(II) Coordination Polymer Based on a Flexible Sebacic Acid Ligand

ZHAO Guo-Liang^{*,1,2} SHEN Jin-Bei¹ XIAN Hui-Duo¹

(¹ College of Chemistry and Life Sciences, Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004, China)

(² Zhejiang Normal University Xingzhi College, Jinhua, Zhejiang 321004, China)

Abstract: A nickel(II) complex $[Ni(C_{10}H_{16}O_4)(H_2O)_4] \cdot 1.5H_2O$ ($C_{10}H_{18}O_4$ =sebacic acid), was synthesized and characterized by elemental analysis, Infrared radiation (IR) and thermogravimetry-derivative thermogravimetry (TG-DTG). Its crystal structure was determined by single crystal X-ray diffraction method. The complex, $C_{10}H_{27}O_{9.5}Ni$, crystallizes in the orthorhombic system, space group $Cmca$, with cell parameters: $a=0.753\ 820(10)$ nm, $b=1.076\ 97(2)$ nm, $c=4.130\ 42(8)$ nm, cell volume: $V=3.353\ 25(10)$ nm³, number of molecules inside the cell: $Z=4$, relative molecular mass: $M_r=358.02$, numbers of electrons: $F(000)=1\ 528$, density calculated: $D_c=1.418$ g·cm⁻³, absorptive parameter: $\mu(Mo\ K\alpha)=1.195$ mm⁻¹. The coordination polymer was constructed by molecular self-assembly from hydrogen-bonding interactions. CCDC: 728231.

Key words: nickel(II) coordination polymer; sebacic acid; flexible ligand; self-assembly; crystal structure

近二三十年来,人们对于配位聚合物的设计和结构调控产生了浓厚的兴趣,这是由于它们在某些方面可以作为潜在的应用材料,如利用催化性能、电学性质、磁性质、非线性光学性质等所研制的应用材料^[1-6]。有不少文献报道在新型配位聚合物中发现了许多在无机化合物以及矿石中未被发现的拓扑形式^[7],其中最令人感兴趣的是超分子缠绕结构,例如:螺旋,轮烷,索烃和绳结等^[8]。这些结构的发现为我们进一步研究超分子聚合物的自组装和自组

织提供了重要依据。迄今为止,人们制备的配位聚合物所用配体多为羧酸类和氮杂环类,其中,关于羧酸类配体的配位聚合物已有大量的报导,但研究多集中在刚性配体方面,因为刚性的多功能配体易于形成网格状^[9]、砖墙式结构^[10]、蜂窝状^[11]、金刚石状网络^[12],以及其他值得关注的结构类型^[13]。而较长的柔性多功能配体则易于形成特殊的相互交织、无限延展的晶体结构。例如:多索烃^[10]、多轮烷^[14]、双螺旋^[15]、三螺旋^[16]和其他新型结构^[13]。从总体上说对柔

性羧酸配体配位聚合物的研究还不多。国内外学者对柔链配体的研究主要集中在以下几个方面:配体间隔基长度对配合物结构的影响^[17];配体端基对配合物结构的影响—末端基效应^[18];金属离子的种类对配合物结构的影响^[17];阴离子种类对配合物结构的微调作用^[19-20],贯穿型配位聚合物^[21]及分子笼^[22]的自组装。然而,在金属与柔性配体的反应中对于结构的控制依然是一个巨大的挑战,经常会得到一些不可预知的拓扑形式的晶体结构。在本文中,我们引入柔性配体癸二酸,成功合成了含有单核节点的一维链类结构配位聚合物 $[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 。用元素分析、红外光谱、热重分析等表征手段确定了配合物的组成;用单晶 X-射线衍射测定了配合物的结构。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

癸二酸、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、无水乙醇等试剂均为市售分析纯试剂,用前未做进一步处理。

德国 Elementar 公司 Vario EL III 型元素分析仪;美国 Nicolet 公司 NEXUS 670 型傅立叶变换红外光谱仪(FTIR),KBr 压片,测定范围为 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$;瑞士 METTLER-TOLEDO 公司 TGA/SDTA851^e 型热分析仪;德国 Bruker 公司 Smart APEX II CCD

单晶衍射仪。

1.2 配合物的合成

称取 0.52 g(2 mmol)六水合硫酸镍溶于 20 mL 去离子水中,另称取 0.50 g(2 mmol)癸二酸钠溶于 20 mL 水中,将其逐滴加入到硫酸镍溶液中,室温搅拌反应 2 h。将不溶物过滤,滤液于室温下自然挥发,80 d 后得到适合于单晶分析的块状绿色晶体,过滤、洗涤、干燥收集产品,产率 70%。元素分析实验值(%):C,33.61;H,7.65;按 $\text{C}_{10}\text{H}_{27}\text{O}_{9.5}\text{Ni}$ ($M_r=358.02$) 计算值(%):C,33.52;H,7.54。

1.3 晶体结构测定及解析

选用大小为 $0.466\text{ mm} \times 0.157\text{ mm} \times 0.104\text{ mm}$ 的标题化合物单晶,在德国 Bruker Smart APEX II CCD 单晶衍射仪上上进行衍射实验。用辐射 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$),在设定的 2θ 角范围内收集衍射数据。衍射数据用程序 SADABS^[23]进行经验吸收校正。晶体结构用 SHELXS-97^[24]软件由直接法解出,精修采用 SHELXL-97^[25],所有非氢原子的坐标及各向异性温度因子用全矩阵最小二乘法修正。所有氢原子均为理论加氢。配合物的最后一致性因子 $R_1=0.051\,5$, $wR_2=0.117\,9$ 。主要晶体学数据列于表 1,主要的键长和键角列于表 2。配合物的分子结构见图 1(主要配位原子已标明)。

CCDC:728231。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal data of the complex

Empirical formula	$\text{C}_{10}\text{H}_{27}\text{O}_{9.5}\text{Ni}$	$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / (\text{e} \cdot \text{nm}^{-3})$	475, -872
Formula weight	358.02	$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.418
T / K	296(2)	Absorption coefficient / mm^{-1}	1.195
Crystal system	Orthorhombic	Crystal size / mm	$0.466 \times 0.157 \times 0.104$
Space group	$Cmca$	$F(000)$	1 528
a / nm	0.753 820(10)	Reflections collected	11 697
b / nm	1.076 97(2)	Unique reflections	1 534
c / nm	4.130 42(8)	Observable reflections	1 429
V / nm^3	3.353 25(10)	$\theta_{\text{min}}, \theta_{\text{max}} / (^\circ)$	3.44, 25.00
Z	4	Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	0.051 5
Goodness-of-fit (on F^2)	1.2	R indices (all data)	0.117 9

表 2 配合物的主要键长和键角

Table 2 Selected bond distances (nm) and bond angles ($^\circ$) of the complex

Ni1-O2A	0.202 1(5)	Ni1-O5W	0.207 1(4)	O3-C10	0.127 7(7)
Ni1-O4	0.204 0(5)	Ni1-O3W	0.210 0(4)	O4-C10	0.123 4(8)
Ni1-O4WB	0.206 3(4)	C1-O1	0.125 9(8)		
Ni1-O4W	0.206 3(4)	C1-O2	0.123 5(8)		

续表 2

O2A-Ni1-O4W	92.63(11)	O4-Ni1-O4W	92.68(9)	O4W-Ni1-O5W	87.37(10)
O2A-Ni1-O4	85.48(19)	O4W-Ni1-O4WB	172.7(2)	O2A-Ni1-O3W	176.50(18)
O4-Ni1-O4WB	92.72(10)	O2A-Ni1-O5W	92.42(19)	O4-Ni1-O3W	91.02(18)
O2A-Ni1-O4WB	92.63(11)	O4-Ni1-O5W	177.90(18)	O4WB-Ni1-O3W	87.53(10)
O5W-Ni1-O3W	91.08(18)	O4WB-Ni1-O5W	87.37(10)	O4W-Ni1-O3W	87.53(10)

Symmetry code: A: $x, y+1/2, -z+3/2$; B: $-x+1, y, z$.

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱

在形成配合物后, 配体中在 1708 cm^{-1} 处羧基特征吸收峰消失, 水的 O-H 伸缩振动出现在 3441 cm^{-1} 处。 $-\text{COO}^-$ 的不对称伸缩振动峰 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 在 1610 cm^{-1} 处, 对称伸缩振动 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 出现在 1414 cm^{-1} 处, 两者的差值较大, 说明羧基以单齿型式与中心金属离子发生配位^[26]。这也与晶体结构的分析结果一致。

2.2 配合物的热重分析

在空气气氛下, 以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率测试了 $30\sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度区间的热重曲线(图 1), 从图 1 可以看出, 配合物有二次失重, 第一次在 $44\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, 失重率为 25.68% , 对应失去配合物中的 1.5 个游离水和 4 个配位水(理论失重率为 27.65%), 误差可能是由于在研磨晶体样品过程中失去部分水引起的; 第二次在 $283\sim 446\text{ }^{\circ}\text{C}$, 失重率为 55.56% , 对应失去 1 个癸二酸根离子(理论失重率为 54.28%)。最终残余 21.03% 为氧化镍(理论残余为 20.86%)。

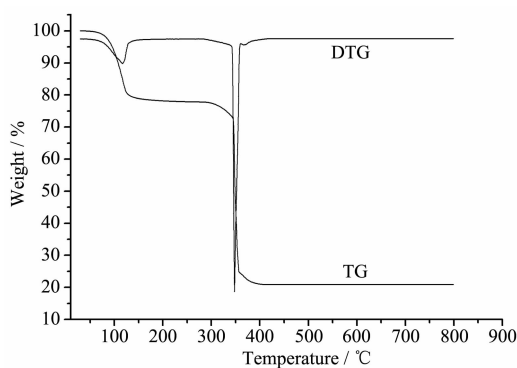


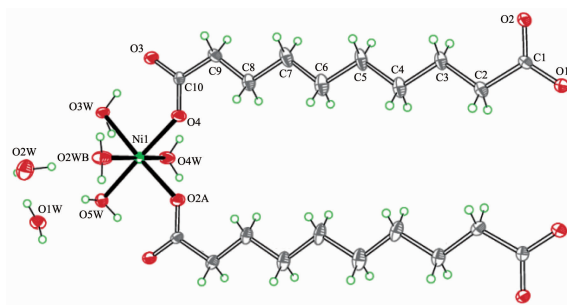
图 1 配合物的 TG-DTG 曲线

Fig.1 Curves of TG-DTG of the complex

2.3 配合物的晶体结构

配合物是基于单核片断的一维链式结构。基本配位单元由 1 个 Ni^{2+} 离子, 1 个癸二酸根阴离子, 4 个配位水分子和 1.5 个游离水分子组成。中心离子 Ni^{2+} 与 2 个癸二酸根的 2 个氧原子和 4 个配位水的

氧原子配位, 构成了 1 个顺式八面体结构(图 2), 其中羧酸根为单齿配位。O2A, O4, O3W, O5W 占据了赤道平面, Ni-O 间距离分别为: $d(\text{Ni1-O2A})=0.202\text{ 0(5)}\text{ nm}$, $d(\text{Ni1-O4})=0.203\text{ 8(5)}\text{ nm}$, $d(\text{Ni1-O3W})=0.209\text{ 9(4)}\text{ nm}$, $d(\text{Ni1-O5W})=0.207\text{ 0(4)}\text{ nm}$, 与文献^[27-28]报道的含有 4 个配位水且羧酸根是单齿配位的六配位镍配合物的键长接近。O-Ni-O 所形成的角度分别为: $\angle(\text{O2A-Ni1-O4})=85.48(158)^{\circ}$, $\angle(\text{O4-Ni1-O3W})=91.02(18)^{\circ}$, $\angle(\text{O3W-Ni1-O5W})=91.08(18)^{\circ}$, $\angle(\text{O5W-Ni1-O2A})=92.42(19)^{\circ}$ 。2 个轴向位置被 O4W 和 O4WB 占据, Ni-O 间距离都为 $0.206\text{ 3(4)}\text{ nm}$, $\angle(\text{O4W-Ni1-O4WB})=172.7(2)^{\circ}$ 。中心镍离子偏离 O2A, O4W, O5W 和 O4, O4WB, O3W 所形成的平面都为 0.000 5 nm 。



Symmetry code: A: $-x+1, y+1/2, -z+3/2$; B: $-x+1, y, z$

图 2 配合物的分子结构图

Fig.2 Molecular structure of the complex with thermal ellipse at the 30% probability level

有趣的是, 癸二酸根阴离子在配位过程中没有弯曲, 碳链几乎在 1 个平面上, 偏离 C(1)-C(10) 所形成平面的最大碳原子为 C(10), 偏离值为 0.002 22 nm 。偏离最小的为 C(2), 偏离值为 0.000 04 nm 。两端羧基氧原子偏离该平面 $0.001\text{ 68}\sim 0.009\text{ 77 nm}$ 。另外, 镍离子通过与癸二酸根两端羧基单齿配位相连形成了“之”字形一维链状结构(图 3)。

一维链之间又通过配位水与羧基之间的氢键沿着 c 轴方向自组装成含有大孔洞的无限隧道结构(如图 4 所示), 氢键键长与键角列于表 3。

配位水 O4W, O5W 分别提供 2 个氢原子与邻

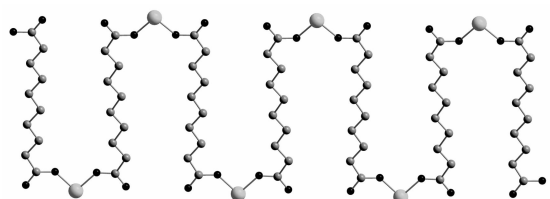


图 3 配合物的一维聚合物长链

Fig.3 One-dimensional polymer-link of the complex

近层的未参与配位的羧基氧原子 O1, O3 形成氢键。通过这些氢键,处于同一端的镍离子、羧基阴离子和配位水相互连接在一起形成了亲水性的膜,疏水性的碳链则被夹在两层亲水膜的中间,自组装成了栅栏状的网格结构,这种分子聚集态与生物膜中的

磷脂很相似,因而这些合成分子的双层膜可以作为生物膜的模拟研究,并在选择性吸附,催化等方面存在着潜在的应用价值。

更为有趣的是,在 2 个相邻的栅栏状网格之间形成了 1 个有序水层,并通过水层中游离水和配位水的氢键作用将 2 个相邻的网格结合在一起。一般来说,刚性的多功能配体易于形成网格状,较长的柔性多功能配体则易于形成特殊的相互交织、无限延展的晶体结构,而在标题配合物中我们成功的利用柔性配体癸二酸自组装形成了高对称的网格状结构,显现出了一种新的结构形式,这打破了以前的常规。

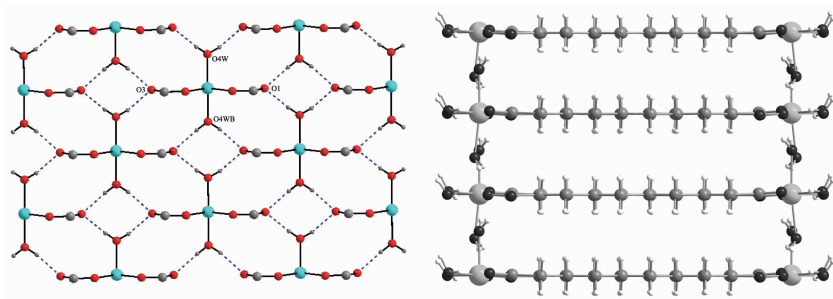


图 4 一维长链通过氢键自组装示意图

Fig.4 View of the hydrogen bonding interaction of the complex

表 3 配合物的氢键数据

Table 3

D-H...A	$d(\text{D-H}) / \text{nm}$	$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$\angle \text{DHA} / (^{\circ})$
O5W-H5WA-O1A	0.085	0.18	0.265 1(6)	175(6)
O5W-H5WA-O2A	0.085	0.241	0.295 3(6)	122(8)
O5W-H5WB-O3W	0.085	0.234	0.297 6(6)	132(5)
O3W-H3WA-O3	0.085	0.176	0.260 7(6)	172(2)
O3W-H3WA-O4	0.085	0.251	0.295 2(6)	113(1)
O3W-H3WB-O5W	0.085	0.222	0.297 6(6)	148(3)
O3W-H3WB-O4WB	0.085	0.24	0.287 9(5)	116(2)
O3W-H3WB-O4W	0.085	0.24	0.288 0(4)	116(3)
O1W-H1WB-O5W	0.085	0.208	0.290 6(11)	163(7)
O1W-H1WA-O3WE	0.085	0.252	0.299 6(13)	116(6)
O4W-H4WA-O1C	0.085	0.189	0.273 2(5)	171(9)
O4W-H4WA-O3D	0.085	0.191	0.275 1(5)	167(4)
O2W-H2WA-O4WB	0.085	0.233	0.311 7(5)	153(6)

Symmetry code: A: $x, y+1/2, -z+3/2$; B: $-x+1, y, z$; C: $x-1/2, y, -z+3/2$; D: $x-1/2, y+1/2, z$; E: $-x+1, -y+2, -z+1$.

3 结 论

合成了癸二酸镍(II)配合物 $[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$,用单晶 X-射线衍射方法确定了配合物的晶体结构,结果表明,柔性配体癸二酸根自组装形成了高对称的网格状结构,显现出了一种新的结构

形式。

参考文献:

- [1] Kitagawa S, Kitaura R, Noro S I. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,**43**(18):2334-2375

- [2] Chen C T, Suslick K S. *Coord. Chem. Rev.*, **1993**,**128**(1/2): 293-322
- [3] Kahn O. *Molecular Magnetism*. New York: VCH Publishers, **1993**.
- [4] Nakatani K, Bergeral P, Codjovi E. *Inorg. Chem.*, **1991**,**30**(21):3977-3978
- [5] Schneide O, Hanack O. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1982**, **19**(2):79-87
- [6] Cornils B, Hemmann W A, Schlogl R. *Catalysis from A to Z: A Concise*. New York: Wiley, **2000**.
- [7] Bu X H, Tong M L, Chang H C, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,**43**(2):192-195
- [8] Lehn J M. *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*. Weinheim: VCH, **1995**.
- [9] Fujita M, Kwon Y J, Washizu S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**,**116**(3):1151-1152
- [10] Fujita M, Kwon Y J, Sasaki O, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**,**117**(27):7287-7288
- [11] Batten S R, Hoskins B F, Robson R, et al. *Chem. Commun.*, **2000**,**13**:1095-1096
- [12] Evans O R, Xiong R G, Wang Z Y, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**,**38**(4):536-538
- [13] Eddaoudi M, Kim J, O'Keeffe M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**124**(3):376-377
- [14] Tong M L, Wu Y M, Ru J, et al. *Inorg. Chem.*, **2002**,**41**(19): 4846-4848
- [15] Carlucci L, Ciani G, Gubenberg D W, et al. *Inorg. Chem.*, **1997**,**36**(18):3812-3813
- [16] Cui Y, Ngo H L, Lin W B. *Chem. Commun.*, **2003**:1388-1389
- [17] Bu X H, Chen W, Lu S. L, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**,**40**(17):3201-3203
- [18] Li J R, Bu X H, Zhang R H, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2005**,**5**(5):1919-1932
- [19] Seitz M, Kaiser A, Stempfmlber S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**(37):11426-11427
- [20] Chen C L, Su C Y, Cai Y P, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**(12):3738-3750
- [21] Carlucci L, Ciani G, Proserpio D M. *Cryst. Growth Des.*, **2005**,**5**(1):37-39
- [22] Su C Y, Cai Y P, Chen C L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**(28):8595-8613
- [23] Sheldrick G M. *SADABS*. University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1996**.
- [24] Sheldrick G M. *SHELXS 97, Program for the Solution of Crystal Structure*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [25] Sheldrick G M. *SHELXS 97, Program for the Refinement of Crystal Structure*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [26] Nakamoto K (中本一雄), Translated by HUANG De-Ru (黄德如), WANG Ren-Qing (汪仁庆). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 3rd Ed. (无机和配位化合物的红外和拉曼光谱, 3 版). Beijing: Chemical Industrial Press, **1986**.
- [27] WU A-Qing (吴阿清), CAI Li-Zhen (蔡丽珍), GUO Guang-Hua (郭光华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**,**19**(8):879-884
- [28] ZHANG Quan-Zheng (张全争). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(7):1168-1171