

1,1,1,1-(间羟基苯甲酸-氧甲基)甲烷构筑的 一维链状铜配合物的合成与晶体结构

曹 成^{1,2} 魏太保¹ 张勤生¹ 鲁彦云¹ 张有明^{*,1,2}

(¹ 生态环境相关高分子材料教育部重点实验室, 西北师范大学, 兰州 730070)

(² 甘肃省高校河西走廊特色资源利用省级重点实验室, 河西学院化学化工学院, 张掖 734000)

摘要: 设计合成了半刚性四足配体 $H_4L(H_4L=1,1,1,1\text{-}(\text{间羟基苯甲酸-氧甲基})\text{甲烷})$, 在溶剂热条件下合成了其 $Cu(II)$ 配位聚合物 $[Cu(H_2L)(Py)_2]_n$ (Py =吡啶), 并进行了常规表征, 用单晶 X 射线衍射测定了配合物的晶体结构。结果表明此配合物属单斜晶系, $C2/c$ 空间群, $a=1.943\ 0(7)\text{ nm}$, $b=0.926\ 4(3)\text{ nm}$, $c=2.784\ 9(9)\text{ nm}$, $\beta=96.763(3)^\circ$, $V=4.978(3)\text{ nm}^3$, $Z=4$, $F(000)=1\ 724$ 。配合物中的金属铜离子与 2 个相邻 1,1,1,1-(间羟基苯甲酸-氧甲基)甲烷上的羧基及 2 个吡啶四配位而堆积成一维链状配位聚合物, 配体中另外两臂未参与有效配位。Platon 计算表明每个晶胞的溶剂可及体积约为 1.397 nm^3 (扣除表面原子的范德华半径), 占晶胞体积的 28.1%, TGA 分析表明该框架在 $236.9\text{ }^\circ\text{C}$ 前保持稳定。

关键词: 1,1,1,1-(间羟基苯甲酸-氧甲基)甲烷; 配位聚合物; 晶体结构

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)12-2530-05

Synthesis and Crystal Structures of a 1D Cu Coordination Polymer Based on Tetrakis[3-(carboxyphenyl)oxamethyl]methane Acid

CAO Cheng^{1,2} WEI Tai-Bao¹ ZHANG Qin-Sheng¹ LU Yan-Yun¹ ZHANG You-Ming^{*,1,2}

(¹Key Laboratory of Eco-Environment-Related Polymer Materials of Ministry of Education,
Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

(²College of Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory of
Hexi Corridor Resources Utilization of Gansu University, Hexi Universities, Zhangye, Gansu 734000, China)

Abstract: A semi-rigid tetrahedral linker tetrakis [3-(carboxyphenyl)oxamethyl]methane acid (H_4L) and its coordination polymer $[Cu(H_2L)(Py)_2]_n$ (Py =pyridine) were synthesized and characterized by elemental analyses, IR spectroscopy, etc. The single crystal structure show the title complex crystallizes in the monoclinic system with space group $C2/c$, $a=1.943\ 0(7)\text{ nm}$, $b=0.926\ 4(3)\text{ nm}$, $c=2.784\ 9(9)\text{ nm}$, $\beta=96.763(3)^\circ$, $V=4.978(3)\text{ nm}^3$, $Z=4$, $F(000)=1\ 724$. In the complex each $Cu(II)$ atoms is coordinated with two pyridine and two oxygen atom from two arms of H_2L^{2-} , and displays a one-dimensional line topology with the other two arms free. Platon calculation show that the guest accessible volume (1.397 nm^3 per unit cell) comprises 28.1% of the unit cell volume. The thermal analysis shows the title compound is stable up to $236.9\text{ }^\circ\text{C}$. CCDC: 817405.

Key words: tetrakis[3-(carboxyphenyl)oxamethyl]methane acid; coordination polymer; crystal structure

羧酸配位聚合物是金属节点与羧酸分子通过配位键或其它的分子间弱作用力经自组装而成的

高度有序结构^[1-6]。该类材料具有丰富的拓扑结构和独特的性质, 其在磁学、光学、催化、吸附等诸多领

收稿日期: 2012-02-16。收修改稿日期: 2012-07-13。

国家自然科学基金(No.21064006); 甘肃省自然科学基金(No.1010RJZA018)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: weitaibao@126.com

域已被广泛关注,成为近年来配位聚合物及有机金属框架研究的一大热点^[1-7]。在多足配体中,以金刚石、季戊四醇、三乙醇胺、氨三乙酸等为骨架,以咪唑、吡啶、羧酸等为功能末端基的多功能配体具有灵活多变的结构,刚性可调控,且其侧臂数目可变等诸多优点,可用于构筑结构新颖,具有框架结构的有机金属框架(MOFs)或者多重贯穿的配位聚合物(CPs),例如以 1,1,1,1-(对羟基苯甲酸-氧甲基)甲烷为配体,可构筑具有 *dia, pts, lon, flu, sxa* 等拓扑结构的新型吸附材料^[8-12]。在本课题组超分子配合物合成及阴离子识别化学研究基础上^[13-17],本文以季戊四醇为骨架,以苯甲酸为配位基,合成了半刚性四足配体 1,1,1,1-(间羟基苯甲酸-氧甲基)甲烷(H_4L),并进一步研究了其与铜离子的配位性能,晶体结构表明 H_4L 与 Cu 形成了一维链状配位聚合物。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

X-4 型显微熔点仪(温度计未校正);Digilab FTS-3000 型红外光谱仪(KBr 压片);上海辰华仪器公司生产的 CHI660B 型电化学分析仪;Varian Mercury plus-400 MHz 型核磁共振仪,氘代 DMSO 为溶剂,TMS 为内标;PE-2400 C H N 元素分析仪;PERKINELMER TG/DTA6300 热重分析仪(氮气气氛下,以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速度从室温到加热至 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$);所用试剂均为市售分析纯。

1.2 配体的合成

配体 H_4L 参考文献^[18]合成。在 6.64 g (40 mmol) 间羟基苯甲酸乙酯及 13.8 g (100 mmol) 无水 K_2CO_3 的 100 mL DMSO 中缓慢加入 3.87 g (10 mmol) 季戊四醇, N_2 保护下于 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 4 d, 过滤除去无机盐后减压蒸馏至少量, 加入 50 mL $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH, 50 mL 甲醇, 室温下搅拌 24 h, 以 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 调节 pH 至 1~2 左右, 抽滤得白色固体, 热乙醇洗 2 次,

即得目标配体 H_4L 。产率 93%, $m.p. > 300\text{ }^{\circ}\text{C}$; $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , ppm, 400 MHz) 12.66(s, 4H), 7.21~7.52(m, 16H), 4.20(s, 8H); IR (KBr): 3 427 (O-H), 3 050 (O-H), 1 688 (C=O), 1 452 (C=C), 1 288 (C-O), 1 242 (C-O) cm^{-1} 。Anal. Calcd. for $C_{33}H_{28}O_{12}$ Calcd.(%): C 64.28, H 4.58; Found(%): C 64.34, H 4.42。

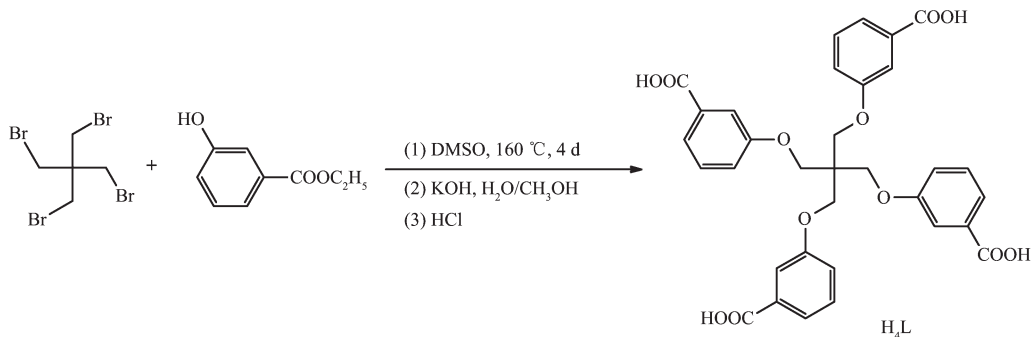
1.3 配合物的合成

将 1 mmol 1,1,1,1-(间羟基苯甲酸-氧甲基)甲烷和 1 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入 15 mL 吡啶/乙醇/水 ($V_{\text{py}}:V_{\text{EtOH}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=1:1:1$) 的混合溶液中, 用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠调节溶液 pH 值至 7~8, 然后置于 25 mL 带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 在 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下维持 4 d 后缓慢降至室温, 得蓝色晶体。IR (KBr, cm^{-1}): 3 446 (O-H), 3 058.6 (C-H), 1 610 (C=O), 1 527 (C=C), 1 481 (C=N), 1 332 (C-O), 1 190 (C-O)。Anal. Calcd. for $C_{43}H_{36}\text{CuN}_2O_{12}$ (EtOH) (H_2O)₂: calcd.(%): C 58.85, H 5.05, N 3.05; found(%): C 58.81, H 4.99, N, 3.11。

1.4 晶体结构的测定

选取大小为 $0.18\text{ mm}\times 0.15\text{ mm}\times 0.12\text{ mm}$ 的标题配合物单晶样品, 在 Bruker Smart Apex II CCD 单晶衍射仪上于室温下收集衍射数据, 使用经石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.071\text{ 073 nm}$), 以 φ - ω 扫描方式在 $2.43^{\circ}\leq\theta\leq 25.10^{\circ}$ 范围内共收集 15 122 个衍射数据, 其中独立衍射数据 4 381 个 ($R_{\text{int}}=0.139$), $I>2\sigma(I)$ 的可观测衍射数据 1 766 个, 晶体结构采用 SHELX-97 程序由直接法解出并精修^[19], 非氢原子坐标和各向异性温度因子均采用全矩阵最小二乘法修正, 以理论加氢法确定氢原子在晶胞中的位置。此配合物属单斜晶系, $C2/c$ 空间群, $a=1.943\text{ 0(7) nm}$, $b=0.926\text{ 4(3) nm}$, $c=2.784\text{ 9(9) nm}$, $\beta=96.763(3)^{\circ}$, $V=4.978(3)\text{ nm}^3$, $Z=4$, 最后一致性因子 $R_1=0.103\text{ 3}$, $wR_2=0.269\text{ 3}$ 。

CCDC: 817405。



Scheme 1 Synthesis of ligand H_4L

表 1 标题配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of the title complex

Empirical formula	C ₄₃ H ₃₆ CuN ₂ O ₁₂	<i>T</i> / K	293(2)
Molecular weight	836.28	<i>Z</i>	4
Crystal system	Monoclinic	<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.113
Space group	<i>C2/c</i>	Maximum / minimum transmission	0.943 3 / 0.916 6
<i>a</i> / nm	1.943 0(7)	θ range / (°)	2.43~25.10
<i>b</i> / nm	0.926 4(3)	Reflections collected	15 122
<i>c</i> / nm	2.784 9(9)	Independent reflections (<i>R</i> _{int})	4 381 (0.13 9)
α / (°)	90	Data / restraint / parameters	4 381 / 0 / 264
β / (°)	96.763(3)	Final <i>R</i> indices	0.35
γ / (°)	90	(<i>I</i> >2σ(<i>I</i>))	0.103
<i>V</i> / nm ³	4.978(3)	<i>R</i> indices (all data)	0.227 3, 0.103 3

2 结果与讨论

2.1 配位聚合物的结构

晶体的主要键长和键角见表 2。

由图 1 可知,标题化合物的不对称结构单元中包含 1 个 Cu(II),半个 H₂L²⁻配体,1 个 Py 配体,参与配位的苯环(C3)与未参与配位的苯环(C11)夹角为 106.1°,吡啶环(N1)与苯环(C3)夹角为 75.6°。图 2 表明 Cu1 采取规整的平面正方形 *trans*-配位模式,与其配位的 4 个原子分别来自于 2 个不同 L 上的羧基(O3,O3A)和 2 个吡啶(N1,N1A),Cu1-O3 与 Cu1-N1 的键长非常近似,分别为 0.196 7(6)和 0.202 7(8) nm, O3A-Cu1-O3 及 N1-Cu1-N1A 键角均为 179.998(1)°,

O3A-Cu1-N1 及 O3-Cu1-N1 键角分别为 89.8 (3)°和 90.2(3)°。四足配体中的 4 个羧基中 2 个参与配位的羧基发生了脱质子反应,即仅 C2 和 C2B 臂参与配位,而 C10 及 C10B 臂则没有脱质子且没有参与配位,从而使得该配体的配位模式类似于两足 V 字形两足配体,且末端羧基均以单齿配位(Cu⋯O4 距离 0.264 nm),其配体红外光谱于 1 688 cm⁻¹ 的强峰在配合物中位移至 1 610 cm⁻¹ 而没有较大程度的减弱也印证了这一点。配体四臂夹角分别为 106.9°(C1-C9 与 C1-C17),114.5°(C1-C9 与 C1-C9B),116.7°(C1-C17 与 C1-C17B),106.1°(C1-C9B 与 C1-C17B),呈近似正四面体分布,链内和链间相邻 Cu⋯Cu 间的距离分别为 0.926 4 nm 和 1.076 nm。在整个晶体结构

表 2 配合物的主要键长与键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) of the complex

Cu1-O3A	0.196 7(6)	C9-O3	0.128 8(10)	C3-O1	0.131 3(9)
Cu1-O3	0.196 7(6)	C11-O4	0.134 0(9)	C9-O2	0.122 8(11)
Cu1-N1	0.202 7(8)	C17-O5	0.121 0(10)	C22-N1	0.135 3(12)
Cu1-N1A	0.202 7(8)	C17-O6	0.131 4(11)	C10-O4	0.144 4(9)
C2-O1	0.144 6(9)	C18-N1	0.136 3(14)		
O3A-Cu1-O3	179.998(1)	O3-Cu1-N1	90.2(3)	O3-Cu1-N1A	89.8(3)
O3A-Cu1-N1	89.8(3)	O3A-Cu1-N1A	90.2(3)	N1-Cu1-N1A	179.998(1)
O1-C2-C1	108.1(6)	O1-C3-C4	117.0(8)	O1-C3-C8	124.3(8)
O2-C9-O3	124.1(8)	O2-C9-C7	122.3(8)	O3-C9-C7	113.6(9)
O4-C10-C1	108.2(6)	O4-C11-C12	115.8(7)	O4-C11-C16	125.6(7)
O5-C17-O6	121.5(9)	O5-C17-C15	122.0(10)	O6-C17-C15	116.5(8)
N1-C22-C21	121.6(12)	C22-N1-C18	121.6(10)	C22-N1-Cu1	118.3(8)
C18-N1-Cu1	119.9(8)	C3-O1-C2	117.9(6)	C9-O3-Cu1	104.9(6)
C11-O4-C10	116.6(6)				

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

中,没有发现强氢键的存在^[20],而分子间 C-H $\cdots$ O 弱氢键(C $\cdots$ O 距离介于 0.274 3~0.339 8 nm 之间)维持了结构中较大的空隙,Platon 计算表明每个晶胞的溶剂可及体积约为 1.397 nm³(扣除表面原子的范德华半径),占晶胞体积的 28.1%,结构中可能存在 H₂O, EtOH 分子等客体分子(图 3)^[21]。

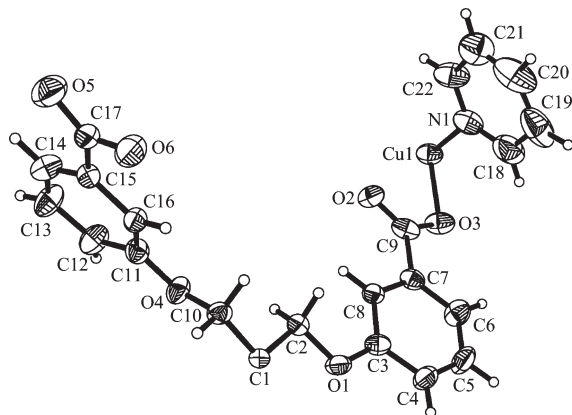
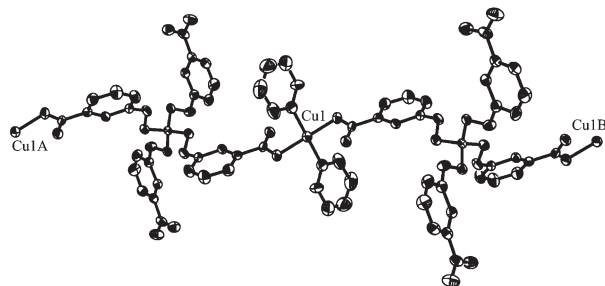


图 1 标题配合物的不对称单元

Fig.1 Coordination environment of Cu^{II} in the title complex with 30% ellipsoid



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

图 2 标题配合物的一维链状结构

Fig.2 1D liner structure of the title complex with 30% ellipsoid

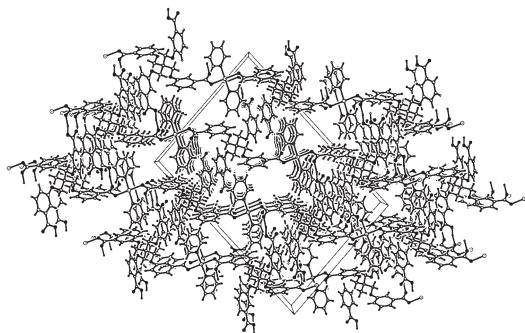


图 3 标题配合物的堆积图

Fig.3 Packing diagram viewed the title complex

2.2 红外光谱分析

红外光谱显示配体 H₄L 在 1 688 cm⁻¹ 的强宽吸

收峰在形成配合物后移动至 1 610 cm⁻¹, 这可能是羧基脱氢后发生了离域化, 配体 H₄L 在 3 427 cm⁻¹ 和配合物在 3 446 cm⁻¹ 表明有结晶水的存在, 配合物在 3 100 cm⁻¹ 左右的吸收峰说明可能存在氢键缔合现象, 进一步表明在配合物中有游离的 H₂O 等客体分子存在, 也表明了配体分子中的未配位羧基未发生脱质子, 从而形成分子间氢键, 增加了配合物的稳定性。

2.3 循环伏安(CV)性质

采用三电极体系, 以玻碳电极为工作电极, 铂丝电极为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 0.1 mol·L⁻¹ 的四丁基高氯酸铵为支持电解质, DMSO 为溶剂, 测定了配合物的电化学性质。浓度为 0.1 mol·L⁻¹, 测定之前通 N₂ 除氧 15 min 后进行测定。图给出了配合物的循环伏安图, 扫描范围为 -1.5~0.25 V, 其扫描速度为 0.05 V·s⁻¹, 从图 3.5 中可以看出, 配合物发生了氧化还原反应, 一对氧化还原峰对应于该配合物在电解过程中电对 Cu(II)/Cu(I) 的电子转移, 其阴极峰电位 $E_{pc}=0.835$ V, 峰电流 $i_{pc}=12.4$ μ A; 其阳极峰电位为 $E_{pa}=0.637$ V, 相应的峰电流 $i_{pa}=43.6$ μ A, 半波电位 $E_{1/2}=0.736$ V, $\Delta E_{1/2}=0.198$ V, $i_{pc}/i_{pa}=2.9$, 表明该配合物的电解过程为准可逆过程。

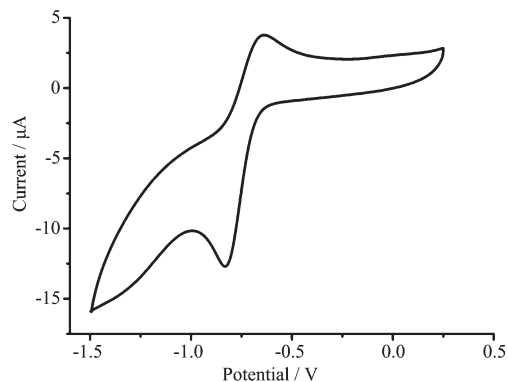


图 4 标题配合物的循环伏安曲线

Fig.4 Cyclic voltammograms of the title complex

2.4 配位聚合物的热稳定性

在 10 $^{\circ}$ C·min⁻¹ 的升温速度下, 氮气气氛中, 测定了标题配合物的热分解过程, 其 TGA 曲线见图 5。由 TGA 曲线可推测配合物的分解过程可分为 3 个阶段, 第一阶段主要失去结构中空隙内的溶剂分子, 失重温度范围为 30~236.9 $^{\circ}$ C, 失重率为 15.2%; 第二阶段是配体 1,1,1,1-(间羟基苯甲酸-羟甲基)甲烷的分解, 失重温度范围为 236.9~488.4 $^{\circ}$ C, 失重率为 46.2%; 第三阶段是形成金属氧化物和碳的过

程,至 900 °C 残余 21.1%。

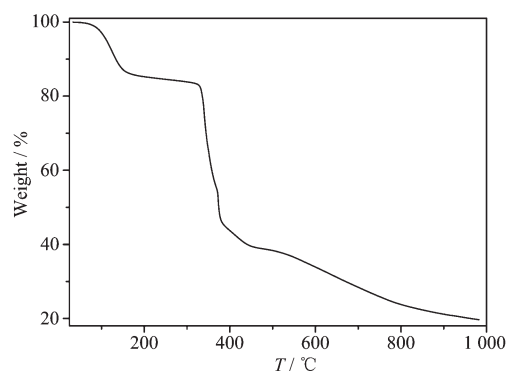


图5 标题配合物的热重分析曲线

Fig.5 Thermal analysis curves of the title complex

参考文献:

- [1] Rowsell J L C, Spencer E C, Eckert J, et al. *Science*, **2005**, **309**:1350-1354
- [2] Choi H S, Suh M P. *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **2009**, **48**:6865-6869
- [3] Shekhah O, Liu J, Fischer R A, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, **40**:1081-1106
- [4] Grunker R, Senkovska I, Biedermann R, et al. *Chem. Commun.*, **2011**, **47**:490-492
- [5] Tanaka D, Henke A, Albrecht K, et al. *Nature Chem.*, **2010**, **2**:410-416
- [6] Furukawa H, Ko N, Go Y B, et al. *Science*, **2010**, **329**:424-428
- [7] Guo Z, Cao R, Wang X, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131**:6894-6895
- [8] Bai H Y, Ma J F, Yang J, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2009**, **10**:995-1016
- [9] Thallapally P K, Tian J, Radha K M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**:16842-16843
- [10] Ren S B, Zhou L, Zhang J, et al. *Cryst. Eng. Comm.*, **2010**, **12**:1635-1638
- [11] Neogi S, Bharadwaj P K. *Cryst. Growth Des.*, **2006**, **6**:433-438
- [12] Kim J, Chen B, Reineke T M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**:8239-8247
- [13] Zhang Y M, Pang H X, Cao C, et al. *J. Coord. Chem.*, **2008**, **61**:1663-1670
- [14] Zhang Y M, Lin Q, Wei T B, et al. *Chem. Commun.*, **2009**, **40**:6074-6076
- [15] Wei T B, Wang J, Zhang Y M. *Sci. China Ser. B: Chem.*, **2008**, **51**:1051-1056
- [16] Zhang Y M, Yang L Z, Lin Q, et al. *Transition Met. Chem.*, **2005**, **30**:944-947
- [17] Zhang Y M, Lin Q, Wei T B, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, **358**:4423-4430
- [18] Laliberté D, Maris T, Wuest J D. *J. Org. Chem.*, **2004**, **69**:1776-1787
- [19] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [20] Jeffrey G A, Maluszynska H, Mitra J. *Int. J. Biol. Macromol.*, **1985**, **7**:336-348
- [21] Spek A L. *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*, The Netherlands, Utrecht University, **2001**.